2023年10月27日(金)

B会場

水素化・脱水素

[2B15-2B17] 水素化・脱水素 (1)

座長:本田 武司(日揮(株))
14:45 ～ 15:30 B会場 (4F-404号室)

[2B15] 白金およびルテニウム金属を含有する黒鉛層間化合物の調製、構造およびビフェニル水素化作用

○工藤 さくら[1]、阿部 颯希[2]、エッティ クスマワティ[2]、七尾 英孝[2]、白井 誠之[2]（1. 岩手大学大学院総合科学研究科、2. 岩手大学理工学部）

14:45 ～ 15:00

[2B16] エチレンからプロピレンの合成に向けた Ni担持脱アルミニウム Betaゼオライトの開発

○北村 春菜[1]、三宅 浩史[1]、内田 幸明[1]、西山 憲和[1]（1. 大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻化学工学領域西山研究室）

15:00 ～ 15:15

[2B17] トリメチルペンテン環化脱水素によるパラキシレン選択的合成技術の開発

○荒木 泰博[1]、岩佐 泰之[1]、中谷 勇希[2]、古川 森也[3]（1. ENEOS株式会社、2. 北海道大学、3. 大阪大学）

15:15 ～ 15:30

水素化・脱水素

[2B18-2B21] 水素化・脱水素 (2)

座長:荒木 泰博(ENEOS(株))
15:45 ～ 16:45 B会場 (4F-404号室)

[2B18] 金属含有ゼオライトによる C5炭化水素の脱水素環化

○今井 裕之[1]、大嶋 章裕[1]、野口 琉[1]（1. 北九州市立大学）

15:45 ～ 16:00

[2B19] Gaドープした担持金属触媒による電場アシストプロパン脱水素反応

○住吉 虹輝[1]、上田 忠治[1]、小河 脩平[1]（1. 高知大学）

16:00 ～ 16:15

[2B20] 第3および4族金属水素化物のプロパン脱水素触媒作用

○前野 禅[1]、金城 哲弥[1]、鳥屋尾 隆[2]、清水 研一[2]（1. 工学院大学、2. 北海道大学）

16:15 ～ 16:30

[2B21] Co内包 silicalite-1を用いたプロパンの脱水素反応

○久保田 祥平[1]、三宅 浩史[1]、内田 幸明[1]、西山 憲和[1]（1. 大阪大学）

16:30 ～ 16:45

重質油処理

[2B01-2B04] 重質油処理

座長:松下 康一(ENEOS(株))
09:00 ～ 10:00 B会場 (4F-404号室)

[2B01] 高性能な新規 VGO脱硫触媒の開発

○中島 一樹[1]、松元 雄介[1]（1. 日揮触媒化成株式会社）

09:00 ～ 09:15

[2B02] プロピレン増産型 FCC触媒の開発

○高宮 優介[1]、田中 千鈴[1]、長谷川 博紀[1]、水野 隆喜[1]（1. 日揮触媒化成株式会社）

09:15 ～ 09:30

[2B03] 需要構造変化を見越した FCC装置の活用

○大野 琢也[1]、鈴木 遼[1]、山田 晃[1]、宮成 節子[1]（1. コスモ石油株式会社）

09:30 ～ 09:45

[2B04] Pt-Mg担持ゼオライト触媒による長鎖アルカンの異性化･分解反応の制御

○土屋 匠[1]、雑賀 隆志[1]、木村 健太郎[1]、藤墳 大裕[2]、多湖 輝興[1]（1. 東京工業大学、2. 京都大学）

09:45 ～ 10:00

E会場

水銀除去

[2E01-2E02] 水銀除去 (1)

座長:山浦 弘之(愛媛大学)
09:00 ～ 09:45 E会場 (7F-702号室)

[2E01] 水銀の環境中での動態- フィールドワークから見えてくること

○中澤 暦[1]（1. 富山県立大学）

09:00 ～ 09:30

[2E02] バーゼル条約に基づく水銀廃棄物の輸入手続きに関する課題

○岩瀬 博樹[1]（1. 野村興産株式会社）

09:30 ～ 09:45

水銀除去

[2E03-2E06] 水銀除去 (2)

座長:金田 英伯((株)INPEXソリューションズ)
09:45 ～ 10:45 E会場 (7F-702号室)

[2E03] 水溶液中における活性炭の水銀吸着特性の検討

○高橋 昂佑[1]、山浦 弘之[1]、山口 修平[1]、八尋 秀典[1]（1. 愛媛大学）

09:45 ～ 10:00

©公益社団法人 石油学会

[2E04] 水銀含有バイオガスを原料とした合成燃料の生成

○幾島 賢治[1]、幾島 將貴[1]、八尋 秀典[2]、山口 修平[2]、山浦 弘之[2]、萩尾 広典[3]（1. IHテクノロジー株式会社、2. 愛媛大学、3. 萩尾高圧容器株式会社）

10:00 ～ 10:15

[2E05] かん水などからのリチウム回収のための吸着剤および吸着システムの開発

○菅 伸治[1]、山縣 亮介[1]、吉塚 和治[2]（1. レアメタル技研株式会社、2. 北九州市立大学）

10:15 ～ 10:30

[2E06] 無添着炭を用いた石油類中の金属水銀除去

○山浦 弘之[1]、山口 修平[1]、八尋 秀典[1]、幾島 嘉浩[2]（1. 愛媛大学、2. IHテクノロジー(株)）

10:30 ～ 10:45

F会場

設備保全

[2F01-2F05] 設備保全 (4)

座長:牧下 知行(出光興産(株))

09:00 ～ 10:15 F会場 (8F-中ホール)

[2F01] 回転機の高経年劣化に対する取り組み

○加藤 祐司[1]（1. 出光興産株式会社）

09:00 ～ 09:15

[2F02] 流動解析を用いた渦巻ポンプ接続ノズルにおける減肉・開孔の要因検討

○鈴木 伸也[1]、夏原 健太[1]、森永 正隆[1]（1. コスモ石油株式会社）

09:15 ～ 09:30

[2F03] 遠隔状態診断システムを活用した加熱炉信頼性の向上

○安藤 祐介[1]、加次 淳一郎[2]（1. 大阪国際石油精製株式会社、2. 千代田化工建設株式会社）

09:30 ～ 09:45

[2F04] APM Reliability powered by SmartSignal analytics

○Omar Atillo[1]（1. GE Digital Japan K.K.）

09:45 ～ 10:00

[2F05] ＡＩ解析技術を用いた保安情報活用プラットフォームの実用化に向けた取組

○内田 充[1]、野崎 隆生[1]、中村 博幸[1]（1. 一般財団法人石油エネルギー技術センター）

10:00 ～ 10:15

設備保全

[2F06-2F08] 設備保全 (5)

座長:室屋 耕一郎(ENEOS(株))

10:30 ～ 11:15 F会場 (8F-中ホール)

[2F06] プロット情報共有システムを活用した定修工事の効率化の実現

○和田 貴之[1]（1. 富士石油株式会社　袖ケ浦製油所　工務部　設備課）

10:30 ～ 10:45

[2F07] 遠隔作業支援ツール LiveOn Wearable

○箕山 貴好[1]、石原 里奈[1]（1. ジャパンメディアシステム株式会社）

10:45 ～ 11:00

[2F08] DCS更新切替方法の検討

○加藤 弘樹[1]（1. 出光興産株式会社（株）　愛知事業所）

11:00 ～ 11:15

C会場

酸化

[2C13-2C16] 酸化 (1)

座長:石川 理史(神奈川大学)

15:00 ～ 16:00 C会場 (7F-700号室)

[2C13] ベンゼンの気相接触酸化反応における Cu担持ゼオライト成形体触媒への Ce添加効果

○谷 翔太郎[1]、野口 伊吹[1]、西山 覚[1]、市橋 祐一[1]（1. 神戸大学大学院工学研究科）

15:00 ～ 15:15

[2C14] Cu担持ゼオライト成型体触媒を用いたトルエンの気相接触酸化反応

○野口 伊吹[1]、谷 翔太郎[1]、西山 覚[1]、市橋 祐一[1]（1. 神戸大学）

15:15 ～ 15:30

[2C15] Fe/Nb_2O_5を用いたメタン選択酸化

○吉岡 佑里子[1]、大山 順也[1]、芳田 嘉志[1]、町田 正人[1]（1. 熊本大学）

15:30 ～ 15:45

[2C16] カルシウムを添加した $BaTiO_3$上でのメタン酸化カップリング反応

○カン ヨウコウ[1]、ツィーグラー アンドレ[2]、西田 吉秀[1]、マイヤー ベアント[2]、羽田 政明[1]（1. 名古屋工業大学、2. エアランゲンニュルンベルク大学）

15:45 ～ 16:00

酸化

[2C17-2C19] 酸化 (2)

座長:市橋 祐一(神戸大学)

16:15 ～ 17:00 C会場 (7F-700号室)

[2C17] 酸化物ナノ粒子触媒を用いた直鎖アルコールの電解

©公益社団法人 石油学会

酸化

○福田 亮子[1]、黒川 秀樹[1]、荻原 仁志[1]（1. 埼玉大学）

16:15 ～ 16:30

[2C18] エタンからエタノールへの選択酸化反応における Pt/r-TiO_2 の構造－活性相関

○木村 友哉[1]、織田 晃[1]、山本 悠太[1]、沢邊 恭一[1]、薩摩 篤[1]（1. 名古屋大学 ）

16:30 ～ 16:45

[2C19] 熱処理による結晶性 Mo_3VO_x触媒の状態変化と酸化触媒能

○下田 光祐[1]、石川 理史[2]、清水 研一[1]、上田 渉[2]（1. 北海道大学触媒科学研究所、2. 神奈川大学化学生命学部応用化学科）

16:45 ～ 17:00

E会場

C1化学

[2E15-2E18] C1化学 (1)

座長:大須賀 遼太(北海道大学)
14:30 ～ 15:30 E会場 (7F-702号室)

[2E15] メタンドライリフォーミング反応に向けた Cr, Ni含有脱アルミニウム Betaゼオライト触媒の合成

○田村 和也[1]、三宅 浩史[1]、内田 幸明[1]、西山 憲和[1]（1. 大阪大学）

14:30 ～ 14:45

[2E16] 水蒸気・二酸化炭素によるメタン改質反応に優れた触媒活性を示す Ni微粒子内包ゼオライト触媒の開発

○飯塚 康朝[1]、木村 健太郎[1]、松本 秀行[1]、多湖 輝興[1]（1. 東京工業大学 ）

14:45 ～ 15:00

[2E17] $ZnCr_2O_4$-ZSM-22 触媒による CO_2 からエチレンへの直接変換

○石 [1]、高 煒哲[1]、范 家麒[1]、王 偉[1]、王 帆[1]、何 英洛[1]、郭 暁羽[1]、保田 修平[1]、楊 國輝[1]、椿 範立[1]（1. 富山大学）

15:00 ～ 15:15

[2E18] HZSM-5@SiO_2と Cr-ZrO_2 エアロゲル混合触媒上での CO_2 から軽質芳香族化合物の高選択的合成

○張 利君[1]、高 煒哲[1]、何　英洛[1]、保田 修平[1]、 楊　國輝[1]、椿 範立[1]（1. 富山大学）

15:15 ～ 15:30

C1化学

[2E19-2E22] C1化学 (2)

座長:芳田 嘉志(金沢大学)
15:45 ～ 16:45 E会場 (7F-702号室)

[2E19] 異種元素で部分置換された鉄系ペロブスカイト型酸化物を用いた N_2O分解

○大友 亮一[1]、安齋 潤一郎[1]、神谷 裕一[1]（1. 北海道大学）

15:45 ～ 16:00

[2E20] LNT触媒を用いた過剰酸素雰囲気下における電場NOx還元

○伊野田 優来[1]、重本 彩香[1]、鵜飼 千尋[1]、比護 拓馬[1]、岡 耕平[2]、関根 泰[1]（1. 早稲田大学、2. いすゞ中央研究所）

16:00 ～ 16:15

[2E21] 酸素過剰条件での排ガス浄化活性向上を目指した白金-汎用金属複合触媒の開発 (2)

○森尻 康介[1]、佐藤 勝俊[1]、山田 博史[1]、永岡 勝俊[1]（1. 名古屋大学）

16:15 ～ 16:30

[2E22] Effect of adding oxygenated additive on Sooting Propensity of Gasoline and Diesel Surrogate Fuels

○AIshebli Mariam[1]、Raj Abhijeet[2]（1. ADNOC Refining 、2. Khalifa University）

16:30 ～ 16:45

C会場

ポリマー・オリゴマー

[2C01-2C05] ポリマー・オリゴマー (1)

座長:和田 透(北陸先端科学技術大学院大学)
09:00 ～ 10:15 C会場 (7F-700号室)

[2C01] 新規フェノキシ配位ハーフチタノセン触媒によるエチレンとスチレンとの共重合

○黄 天天[1]、下山 大輔[1]、野村 琴広[1]（1. 東京都立大学）

09:00 ～ 09:15

[2C02] キレートアニオン性配位子を有するアダマンチルイミド配位ニオブ錯体の合成と触媒反応への適用

○森島 皐介[1]、野村 琴広[1]（1. 東京都立大学）

09:15 ～ 09:30

[2C03] 窒素上に嵩高いオレフィンを有するニッケル錯体の合成とオレフィン重合への応用

○原田 茄生[1]、田中 亮[1]、中山 祐正[1]、塩野 毅[1]（1. 広島大学）

09:30 ～ 09:45

[2C04] サステナブル材料としての新規エチレン系熱可塑性エラストマー

○高野 重永[1]、石上 淳一[1]、黒岩 智佳子[1]、会田 昭二郎[1]（1. 株式会社ブリヂストン）

09:45 ～ 10:00

[2C05] 主鎖に C=C結合を有するポリプロピレンランダム

©公益社団法人 石油学会

コポリマーの合成とその応用

○柳 雄太[1]、田中 亮[1]、中山 祐正[1]、塩野 毅[1]（1. 広島大学大学院先進理工）

10:00 ～ 10:15

ポリマー・オリゴマー

[2C06-2C10] ポリマー・オリゴマー (2)

座長:塩野 毅(広島大学)
10:30 ～ 11:45 C会場 (7F-700号室)

[2C06] Effect of donors on supported Ziegler-Natta catalyst: internal donor-induced support reconstruction and its effects on $TiCl_4$ distribution

○João Marcos da Silveira[1], Hiroki Chikuma[1], Gentoku Takasao[2], Toshiaki Taniike[1]（1. Japan Advanced Institute of Science and Technology, 2. Division of Physical Science and Engineering, King Abdullah University of Science and Technology）

10:30 ～ 10:45

[2C07] X線全散乱を用いたメチルアルミノオキサンの分子構造解析

○和田 透[1]、Chammingkwan Patchanee[1]、谷池 俊明[1]（1. 北陸先端科学技術大学院大学）

10:45 ～ 11:00

[2C08] 芳香族イミド配位ニオブ-アルキリデン錯体触媒による環状オレフィンの開環メタセシス重合

○濱川 菜央[1]、Chatchaipaiboon Kanchana[1]、野村 琴広[1]（1. 東京都立大学）

11:00 ～ 11:15

[2C09] 高粘度指数ポリアルキレングリコール変性体

○相田 冬樹[1]（1. ENEOS株式会社）

11:15 ～ 11:30

[2C10] 非環式ジエンメタセシス重合によるバイオベースポリエステルの合成と特性解析：モノマー繰り返し単位の効果

○勇 かのこ[1]、Abdellatif Mehawed M.[1]、野村 琴広[1]（1. 東京都立大学）

11:30 ～ 11:45

ポリマー・オリゴマー

[2C11-2C12] ポリマー・オリゴマー (3)

座長:野村 琴広(東京都立大学)
13:00 ～ 14:45 C会場 (7F-700号室)

[2C11] バイオプラスチックの新潮流

○宇山 浩[1]（1. 大阪大学大学院工学研究科）

13:00 ～ 13:45

[2C12] 分子設計による新しい分解性高分子の創製

○網代 広治[1]（1. 奈良先端科学技術大学院大学）

14:00 ～ 14:45

E会場

環境化学

[2E10-2E14] 環境化学

座長:織田 晃(名古屋大学)
13:00 ～ 14:15 E会場 (7F-702号室)

[2E10] Fe 内包 CHA 型ゼオライトの合成とメタン部分酸化反応への応用

○諏訪 修平[1]、大須賀 遼太[2]、二宮 翔[1]、西堀 麻衣子[1]、蟹江 澄志[1]、村松 淳司[1]（1. 東北大学、2. 北海道大学）

13:00 ～ 13:15

[2E11] MFI型アルミノシリケートを用いた酸化的メタン改質反応

○道信 亮真[1]、大須賀 遼太[2]、二宮 翔[1]、藪下 瑞帆[1]、西堀 麻衣子[1]、蟹江 澄志[1]、横井 俊之[3]、村松 淳司[1]（1. 東北大、2. 北海道大、3. 東工大）

13:15 ～ 13:30

[2E12] Fe含有ゼオライト触媒を用いたメタン転換反応における反応活性種の分光学的解析

○中村 研吾[1]、Peipei Xiao[1]、野村 淳子[1]、横井 俊之[1]（1. 東京工業大学）

13:30 ～ 13:45

[2E13] データ駆動型メタン酸化カップリング触媒開発の実験検証に基づく洞察

○西村 俊[1]、LI Xinyue[1]、大山 順也[2]、髙橋 啓介[3]（1. 北陸先端科学技術大学院大学、2. 熊本大学、3. 北海道大学）

13:45 ～ 14:00

[2E14] 量子インスパイアードアニーリングを用いた触媒表面における吸着構造の検討

○水口 哲也[1]、三瓶 大志[1]、七種 紘規[1]、千島 健伸[1]、比護 拓馬[1]、矢山 由洋[2]、中村 誠[3]、木村 浩一[3]、田中 宗[4]、関根 泰[1]（1. 早稲田大学、2. ENEOS、3. 富士通、4. 慶應義塾）

14:00 ～ 14:15

A会場

水素・エネルギーキャリア・CCU/カーボンリサイクル

[2A01-2A05] 水素・エネルギーキャリア・CCU/カーボンリサイクル (2)

座長:三宅 浩史(大阪大学)
09:00 ～ 10:15 A会場 (4F-401号室)

[2A01] 水素キャリア触媒の寿命-活性トレードオフ関係からの脱却と省貴金属化に資する Pt単原子合金触媒の

©公益社団法人 石油学会

設計

○市橋 晃生[1]、織田 晃[1]、山本 悠太[1]、沢邊 恭一[1]、薩摩 篤[1]（1. 名古屋大学）

09:00 ～ 09:15

[2A02] 大気圧低温プラズマによる還元剤生成・供給方法がPt系触媒を用いた NOから NH_3への変換反応挙動に及ぼす影響

○松本 秀行[1]、眞中 雄一[2]、難波 哲哉[2]（1. 東京工業大学、2. 産業技術総合研究所）

09:15 ～ 09:30

[2A03] CO_2と NH_3からの CH_4合成を目指した高活性Ru系触媒の開発

○石川 広樹[1]、山田 博史[1]、永岡 勝俊[1]、佐藤 勝俊[1]（1. 名古屋大学）

09:30 ～ 09:45

[2A04] 低温・低圧条件下でのアンモニア合成を目指したMgO担持鉄触媒の開発

○惠良 康平[1]、宮原 伸一郎[1]、内藤 剛大[1]、カニシュカ デシルヴァ[1]、 アクラミ サイード[1]、山田 博史[1]、佐藤 勝俊[1]、稲津 晃司[2]、永岡 勝俊[1]（1. 名古屋大学、2. 沼津工業高等専門学校）

09:45 ～ 10:00

[2A05] リン化鉄担持触媒を用いた電場印加により切替可能な低温アンモニア合成

○中山 怜香[1]、前田 竜駒[1]、三瓶 大志[1]、津田 智広[2]、水谷 優太[1]、比護 拓馬[1]、常木 英昭[1]、満留 敬人[2]、関根 泰[1]（1. 早稲田大学、2. 大阪大学）

10:00 ～ 10:15

水素・エネルギーキャリア・CCU/カーボンリサイクル

[2A06-2A09] 水素・エネルギーキャリア・CCU/カーボンリサイクル (3)

座長:眞中 雄一(（国研）産業技術総合研究所)
10:30 ～ 11:30 A会場 (4F-401号室)

[2A06] 電場触媒反応による低温域アンモニア分解のメカニズム解明

○林 美桜[1]、大淵 ゆきの[1]、土井 咲英[1]、御手洗 健太[2]、川邊 研[2]、関根 泰[1]（1. 早稲田大学、2. ヤンマー）

10:30 ～ 10:45

[2A07] CO_2水素化反応用 Co/CeO_2触媒への Ge添加効果

○新家 康弘[1]、佐藤 勝俊[1]、山田 博史[1]、永岡 勝俊[1]（1. 名古屋大学）

10:45 ～ 11:00

[2A08] CeO_2(111)への異種カチオンドープによる H_2O吸着特性の変化

○服部 朔弥[1]、千島 健伸[1]、三瓶 大志[1]、比護 拓馬[1]、常木 英昭[1]、中井 浩巳[1]、関根 泰[1]（1. 早稲田大学）

11:00 ～ 11:15

[2A09] 電場中での低温メタンドライ改質における合金効果の in-situ解析

○Sampson Clarence[1]、本村 彩香[1]、稲垣 万貴[2]、古川 森也[3]、関根 泰[1]（1. 早稲田大学、2. 理化学研究所、3. 大阪大学）

11:15 ～ 11:30

水素・エネルギーキャリア・CCU/カーボンリサイクル

[2A10-2A13] 水素・エネルギーキャリア・CCU/カーボンリサイクル (4)

座長:佐藤 勝俊(名古屋大学)
13:00 ～ 14:00 A会場 (4F-401号室)

[2A10] MGa_2O_x（ M= Ni、 Cu、 Co）上のケミカルルーピングによる CO_2への高効率変換

○Keke Kang[1]、柿原 聡太[1]、比護 拓馬[1]、三瓶 大志[1]、七種 紘規[1]、関根 泰[1]（1. 早稲田大学）

13:00 ～ 13:15

[2A11] Co-In_2O_3の酸化還元を用いたケミカルループによる逆水性ガスシフト反応

○石﨑 柊平[1]、柿原 聡太[1]、牧浦 淳一郎[1]、比護 拓馬[1]、伊藤 直樹[2]、平野 佑一朗[2]、関根 泰[1]（1. 早稲田大学、2. ENEOS）

13:15 ～ 13:30

[2A12] ナノ結晶 CeO_2担持触媒を用いた電場印加反応場による低温域での CO_2メタネーション

○岩崎 花[1]、山野 遼太[1]、茂木 暁[2]、中原 祐之輔[2]、関根 泰[1]（1. 早稲田大学、2. 三井金属鉱業）

13:30 ～ 13:45

[2A13] 酸素還元反応に向けた窒素およびリンを導入した非金属炭素触媒の開発

○高田 龍司[1]、三宅 浩史[1]、内田 幸明[1]、西山 憲和[1]（1. 大阪大学）

13:45 ～ 14:00

水素・エネルギーキャリア・CCU/カーボンリサイクル

[2A14-2A17] 水素・エネルギーキャリア・CCU/カーボンリサイクル (5)

座長:比護 拓馬(早稲田大学)
14:15 ～ 15:15 A会場 (4F-401号室)

[2A14] CO_2処理による Ni系触媒の高活性化

○元山 優佑[1]、青木 渉[1]、谷屋 啓太[1]、西山 覚[1]、市橋 祐一[1]（1. 神戸大学）

14:15 ～ 14:30

[2A15] 活性炭担持 Pd触媒による CO_2膨張液体における CO_2水素化

©公益社団法人 石油学会

○齊堂 莉奈[1]、草場 裕貴[1]、芳田 嘉志[2]、大山 順也[1]、町田 正人[1]（1. 熊本大学、2. 金沢大学）

14:30 ～ 14:45

[2A16] ゾル-ゲル法で調製した Cu-Zn-Zr系アルミナ触媒による二酸化炭素からのジメチルエーテル直接合成

武石 薫[1]、○浅井 満流[1]（1. 静岡大学　大学院総合科学技術研究科）

14:45 ～ 15:00

[2A17] ケイ素反応剤を利用した低濃度 CO_2からの有機カルバメート合成

○竹内 勝彦[1]、小泉 博基[1]、松本 和弘[1]、深谷 訓久[1]、佐藤 一彦[1]、内田 雅人[2]、松本 清児[2]、羽村 敏[2]、廣田 順哉[2]、中繁 誠人[2]、崔 準哲[1]（1. 産業技術総合研究所、2. 東ソー株式会社）

15:00 ～ 15:15

水素・エネルギーキャリア・CCU/カーボンリサイクル

[2A18-2A22] 水素・エネルギーキャリア・CCU/カーボンリサイクル (6)

座長:田代 啓悟(成蹊大学)
15:30 ～ 16:45 A会場 (4F-401号室)

[2A18] 活性炭担持鉄触媒を用いた液相 FT合成

○森 荘太[1]、朝見 賢二[1]（1. 北九州市立大学）

15:30 ～ 15:45

[2A19] 活性炭担持鉄系触媒を用いた CO_2の直接水素化による C_3,C_4炭化水素合成

○細谷 祐馬[1]、朝見 賢二[1]（1. 北九州市立大学　朝見研究室）

15:45 ～ 16:00

[2A20] メタン直接改質反応 —バイオメタンの利用—

○小島 涼[1]、福島 渚生[1]、岡﨑 文保[1]、坂上 寛敏[1]（1. 北見工業大学）

16:00 ～ 16:15

[2A21] メタン直接改質反応 —酸化鉄触媒における助触媒の効果—

○清水 速人[1]、櫻井 陽平[1]、岡﨑 文保[1]、坂上 寛敏[1]（1. 北見工業大学）

16:15 ～ 16:30

[2A22] メタン直接改質反応　—活性持続性の検討—

○工藤 皓史[1]、福島 渚生[1]、岡崎 文保[1]、坂上 寛敏[1]（1. 北見工業大学）

16:30 ～ 16:45

F会場

プラスチックリサイクル

[2F09-2F10] プラスチックリサイクル (1)

座長:秋本 淳(（一財）石油エネルギー技術センター)
13:00 ～ 14:00 F会場 (8F-中ホール)

[2F09] 廃プラスチックケミカルリサイクルのための触媒分解プロセスの提案

○松方 正彦[1]（1. 早稲田大学）

13:00 ～ 13:30

[2F10] 進む欧米のケミカルリサイクルと日本の対応

○府川 伊三郎[1]（1. 旭リサーチセンター）

13:30 ～ 14:00

プラスチックリサイクル

[2F11-2F16] プラスチックリサイクル (2)

座長:神田 康晴(室蘭工業大学)
14:00 ～ 15:45 F会場 (8F-中ホール)

[2F11] 廃プラの新ケミカルリサイクル技術開発について ～製油所機能を活用した完全石化原料化プロセス開発（その１）～

○高澤 隆一[1]、秋本 淳[1]、中村 博幸[1]、小林 芳郎[1]（1. 一般財団法人石油エネルギー技術センター）

14:00 ～ 14:15

[2F12] 炭化水素溶媒中におけるポリプロピレンの分解のためのゼオライト触媒の検討

○男全 匠[1]、加茂 徹[2]、酒井 求[3]、松方 正彦[1,2,4]（1. 早稲田大学先進理工学研究科応用化学専攻、2. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、3. 早稲田大学先進理工学部応用化学科、4. 早稲田大学理工学術院総合研究所）

14:30 ～ 14:45

[2F13] 重質炭化水素系溶媒中でのポリプロピレンの触媒分解

○松下 真大[1]、加茂 徹[2]、酒井 求[3]、松方 正彦[1,2,4]（1. 早稲田大学先進理工学研究科応用化学専攻、2. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、3. 早稲田大学先進理工学部、4. 早稲田大学理工学術院総合研究所）

14:45 ～ 15:00

[2F14] MFI型ゼオライトのミクロ細孔内で進行するポリプロピレンの分解

○福政 智大[1]、増田 大毅[1]、川谷 優也[1]、菅沼 学史[2]、辻 悦司[1]、片田 直伸[1]（1. 鳥取大学工学部附属グリーン・サスティナブル・ケミストリー研究センター、2. 北海道大学）

15:00 ～ 15:15

[2F15] ゼオライトβ触媒上でのポリオレフィン分解に対する共存物質の影響

○増田 大毅[1]、川谷 優也[1]、菅沼 学史[1]、辻 悦司[1]、片田 直伸[1]（1. 鳥取大学附属グリーン・サスティナブル・ケミストリー研究センター）

©公益社団法人 石油学会

15:15 ～ 15:30

[2F16] 低密度ポリエチレン接触分解反応におけるコーキング抑制に向けた Betaゼオライト欠陥サイトへの Cr^{6+}導入

○國領 伸哉[1]、三宅 浩史[1]、内田 幸明[1]、西山 憲和[1]（1. 大阪大学）

15:30 ～ 15:45

プラスチックリサイクル

[2F17-2F21] プラスチックリサイクル (3)

座長:片田 直伸(鳥取大学)
16:00 ～ 17:15 F会場 (8F-中ホール)

[2F17] P修飾ゼオライト触媒を用いた LDPEの低級オレフィン化

○望月 楓華[1]、宇井 かな[1]、上道 芳夫[1]、神田 康晴[1]（1. 室蘭工業大学）

16:00 ～ 16:15

[2F18] LDPE分解における NaHZSM-5触媒の低級オレフィン化活性に対する Na/Al比の影響

○市橋 航[1]、上道 芳夫[1]、神田 康晴[1]（1. 室蘭工業大学）

16:15 ～ 16:30

[2F19] ニトリルゴム分解菌の探索およびゴム分解酵素の機能解析

中荒井 拓真[1]、千葉 剛大[1]、○杉森 大助[1]（1. 福島大学）

16:30 ～ 16:45

[2F20] ニトリルゴムの酵素分解メカニズムの推定

○千葉 剛大[1]、中荒井 拓真[1]、杉森 大助[1]（1. 国立大学法人福島大学）

16:45 ～ 17:00

[2F21] トランスエステル化と非環式ジエンメタセシス重合によるポリエステルのアップサイクル

○田中 麻斐[1]、荻原 陽平[1]、野村 琴広[1]（1. 東京都立大学）

17:00 ～ 17:15

D会場

インターナショナル sess.

[2D01-2D04] インターナショナル sess. (4)

座長:桑原 泰隆(大阪大学)
09:00 ～ 10:15 D会場 (7F-701号室)

[2D01] Impact of carbon-cobalt-acid combination to produce synthetic fuel from syngas

○Md Shahajahan Kutubi[1], Katsutoshi Sato[1], Satoshi Inagaki[2], Yoshihiro Kubota[2], Katsutoshi Nagaoka[1]（1. Graduate School of Engineering, Nagoya University, 2. Division of Materials Science and Chemical Engineering, Yokohama National University）

09:00 ～ 09:15

[2D02] 極性勾配反応場でのスピロピランによる二酸化炭素吸脱着の光制御

○田代 啓悟[1]、大鳥 誠生[1]、里川 重夫[1]（1. 成蹊大学）

09:15 ～ 09:30

[2D03] 電場を用いた低温での CO_2回収・再資源化のための二元機能触媒の開発

○友澤 慧大[1]、津野地 直[2]、上田 忠治[1]、小河 脩平[1]（1. 高知大学、2. 広島大学）

09:30 ～ 09:45

[2D04] 錯体触媒による二酸化炭素の変換・利用技術開発

○兼賀 量一[1]（1. 産業技術総合研究所）

09:45 ～ 10:15

インターナショナル sess.

[2D05-2D07] インターナショナル sess. (5)

座長:藪下 瑞帆(東北大学)
10:30 ～ 11:30 D会場 (7F-701号室)

[2D05] Reductive amination of acetal-protected 2,5-diformylfuran to synthesize 2,5-bis(aminomethyl)furan using Co_2P Nanorods

○Nirupama Sheet[1], Ryota Osuga[1], Satoshi Suganuma[1], Atsushi Fukuoka[1], Takato Mitsudome[2], Kiyotaka Nakajima[1]（1. Institute for Catalysis, Hokkaido University, 2. Department of Materials Engineering Science, Graduate School of Engineering Science, Osaka University）

10:30 ～ 10:45

[2D06] 2,5-ヘキサンジオンの分子内アルドール縮合反応における La修飾アルミナ触媒の効果

○凌 子健[1]、西村 俊[1]（1. 北陸先端科学技術大学院大学）

10:45 ～ 11:00

[2D07] 木質系バイオマスの再資源化に向けた各種反応と固体触媒の設計

○高垣 敦[1]（1. 横浜国立大学）

11:00 ～ 11:30

B会場

製油所脱炭素化

[2B05] 製油所脱炭素化（1）

座長:秋本 淳(（一財）石油エネルギー技術センター)
10:15 ～ 10:45 B会場 (4F-404号室)

[2B05] 冷熱を活用する新しい大気中二酸化炭素回収技術の研究開発

○則永 行庸[1]（1. 名古屋大学）

©公益社団法人 石油学会

10:15 ～　10:45

製油所脱炭素化

[2B06-2B08] 製油所脱炭素化 (2)

座長:中野 宏二(日揮触媒化成(株))
10:45 ～ 11:30　B会場 (4F-404号室)

[2B06] 製油所熱交換器におけるファウリング挙動解析技術開発

○鈴木 昭雄[1]、佐瀬 潔[1]、田中 隆三[1,2]、加藤 洋[1]（1. 一般財団法人石油エネルギー技術センター　石油基盤技術研究所　ペトロリオミクス技術研究室、2. 出光興産株式会社）

10:45 ～　11:00

[2B07] アスファルテン加熱によるファウリング物質の形成

○麓 恵里[1]、佐藤 信也[1]、柿沼 敏弘[1]、森本 正人[1]、森田 剛[2]、田中 隆三[3,4]、鈴木 昭雄[4]（1. 産業技術総合研究所、2. 千葉大学、3. 出光興産株式会社、4. 石油エネルギー技術センター）

11:00 ～　11:15

[2B08] 小角散乱法によるファウリング物質内の凝集体の表面構造

○森田 剛[1]、麓 恵里[2]、森本 正人[2]、田中 隆三[3,4]、鈴木 昭雄[4]（1. 千葉大学大学院理学研究院、2. 産業技術総合研究所、3. 出光興産、4. 石油エネルギー技術センター）

11:15 ～　11:30

製油所脱炭素化

[2B09-2B14] 製油所脱炭素化 (3)

座長:永松 茂樹(日本環境設計(株))
13:00 ～ 14:30　B会場 (4F-404号室)

[2B09] 機械学習に基づく処理原油成分情報のリアルタイム予測モデルの開発（その２）

○中河 陽太[1]、松本 幸太郎[1]、新井 宏昌[1]、加藤 洋[1]、吉塚 淳平[2]、金子 弘昌[2]（1. 一般財団法人　石油エネルギー技術センター　石油基盤技術研究所　ペトロリオミクス技術研究室、2. 明治大学　理工学部　応用科学科）

13:00 ～　13:15

[2B10] 機械学習に基づく処理原油成分情報のリアルタイム予測モデルの開発（その３）

○松本 幸太郎[1]、中河 陽太[1]、新井 宏昌[1]、加藤 洋[1]、吉塚 淳平[2]、金子 弘昌[2]（1. 一般財団法人　石油エネルギー技術センター　石油基盤技術研究所　ペトロリオミクス技術研究室、2. 明治大学大学院　理工学研究科　応用化学専攻）

13:15 ～　13:30

[2B11] バイオオイルと重質油の混合接触分解における反応生成物組成を予測する機械学習モデルの構築

○嶋田 五百里[1]、安池 峻[1]（1. 信州大学）

13:30 ～　13:45

[2B12] 石油系原料と低炭素原料の Co-hydroprocessingによる 石化成分製造最適化技術開発

○日向 貴洋[1]、安斉 巌[1]、横井 真由美[1]、佐瀬 潔[2]（1. ENEOS株式会社中央技術研究所、2. 一般財団法人 石油エネルギー技術センター）

13:45 ～　14:00

[2B13] 減圧残油とバイオオイルの共熱分解によるコプロセッシングに向けた初期検討

○熊谷 将吾[1]、Kusumawati Miranti[1,2]、吉岡 敏明[1]（1. 東北大学、2. National Research and Innovation Agency of Indonesia）

14:00 ～　14:15

[2B14] アスファルテン分子凝集体の合成

○森本 正人[1]、Scott David[2]、Hamilton Robin[2]、Stryker Jeffrey[2]、Tykwinski Rik[2]、Gray Murray[2]（1. 産業技術総合研究所、2. アルバータ大学）

14:15 ～　14:30

D会場

デジタル技術の応用

[2D08-2D11] デジタル技術の応用 (1)

座長:木村 としや(東洋エンジニアリング(株))
13:00 ～ 14:15　D会場 (7F-701号室)

[2D08] 気象データを活用した水素キャリア製造プロセス設計

○熱海 良輔[1]（1. 長岡工業高等専門学校）

13:00 ～　13:30

[2D09] 機械学習を用いた多段膜分離プロセスの構造最適化

○松田 圭悟[1]（1. 名古屋大学大学院情報学研究科）

13:30 ～　13:45

[2D10] 排ガス中の NOを用いた新規 NH_3合成プロセス設計のための不確実性定量化

○劉 俊傑[1]、松本 秀行[1]（1. 東京工業大学）

13:45 ～　14:00

[2D11] CO_2分離のための吸着・膜ハイブリッドシステムのシミュレーションによる最適設計

○藤井 陽太[1]、松田 圭悟[2]（1. 山形大学、2. 名古屋大学）

14:00 ～　14:15

デジタル技術の応用

[2D12-2D14] デジタル技術の応用 (2)

座長:松田 圭悟(名古屋大学)
14:30 ～ 15:15　D会場 (7F-701号室)

[2D12] プラント O&M分野におけるデジタルツイン

©公益社団法人 石油学会

○高野 光[1]（1. 千代田化工建設㈱ 地球環境プロジェクト事業本部 O&M-Xソリューション事業部 O&M-Xソリューション企画開発セクション）

14:30 ～ 14:45

[2D13] デジタル技術を用いた入槽作業のリモート監視 － CSEモニタリングー

○砂山 洋樹[1]（1. ドレーゲルジャパン株式会社）

14:45 ～ 15:00

[2D14] 保全業務一括管理システムによる SDM業務の効率化

佐久間 修也[1]、○片山 修太郎[1]（1. 出光興産株式会社　千葉事業所）

15:00 ～ 15:15

デジタル技術の応用

[2D15-2D18] デジタル技術の応用 (3)

座長:松本 秀行(東京工業大学)
15:30 ～ 16:30 D会場 (7F-701号室)

[2D15] 最先端コンピューティング技術を活用したエネルギ・環境材料ものづくり革新

○實宝 秀幸[1]（1. 富士通株式会社）

15:30 ～ 15:45

[2D16] エンジニアリング会社によるエチレンプラントへのデジタル技術の導入（第1報）分解炉ソフトセンサー

○坂本 克[1]（1. 東洋エンジニアリング株式会社　次世代技術開拓部）

15:45 ～ 16:00

[2D17] エンジニアリング会社によるエチレンプラントへのデジタル技術の導入（第2報）分解ガス圧縮機デジタルツイン

○坂本 克[1]（1. 東洋エンジニアリング株式会社　次世代技術開拓部）

16:00 ～ 16:15

[2D18] 流体シミュレーションによる配管合流部における流動状態の検討

○夏原 健太[1]、鈴木 伸也[1]、森永 正隆[1]（1. コスモ石油株式会社）

16:15 ～ 16:30

E会場

潤滑油・分析

[2E07-2E09] 潤滑油・分析

座長:佐々木 正和(東洋エンジニアリング(株))
11:00 ～ 11:45 E会場 (7F-702号室)

[2E07] MAC中における Si系セラミックスの摩擦特性に対する Cuコーティングの影響

○鈴木 萌恵[1]、松本 元輝[1]、七尾 英孝[2]（1. 岩手大学大学院総合科学研究科、2. 岩手大学理工学部）

11:00 ～ 11:15

[2E08] ガソリン全組成分析解析ソフト SmartDHA3の紹介

○成瀬 裕介[1]、高橋 慶[1]（1. ケン商品開発株式会社）

11:15 ～ 11:30

[2E09] VUV(真空紫外)検出器の特徴と分析例の紹介

○木村 一彦[1]、高橋 慶（1. ケン商品開発株式会社）

11:30 ～ 11:45

P01-P13

ポスター発表

[P01-P13] ポスター sess. A

09:00 ～ 16:00 P01-P13 (4F-403号室)

P14-P25

ポスター発表

[P14-P25] ポスター sess. B

09:00 ～ 16:00 P14-P25 (4F-405号室)

©公益社団法人 石油学会

水素化・脱水素

[2B15-2B17] 水素化・脱水素 (1)

座長:本田 武司(日揮(株))

2023年10月27日(金) 14:45 〜 15:30 B会場 (4F-404号室)

[2B15] 白金およびルテニウム金属を含有する黒鉛層間化合物の調製、構造およびビフェニル水素化作用

○工藤 さくら[1]、阿部 颯希[2]、エッティ クスマワティ[2]、七尾 英孝[2]、白井 誠之[2] （1. 岩手大学大学院総合科学研究科、2. 岩手大学理工学部）

14:45 〜　15:00

[2B16] エチレンからプロピレンの合成に向けた Ni担持脱アルミニウム Betaゼオライトの開発

○北村 春菜[1]、三宅 浩史[1]、内田 幸明[1]、西山 憲和[1] （1. 大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻化学工学領域西山研究室）

15:00 〜　15:15

[2B17] トリメチルペンテン環化脱水素によるパラキシレン選択的合成技術の開発

○荒木 泰博[1]、岩佐 泰之[1]、中谷 勇希[2]、古川 森也[3] （1. ENEOS株式会社、2. 北海道大学、3. 大阪大学）

15:15 〜　15:30

©公益社団法人 石油学会

白金およびルテニウム金属を含有する黒鉛層間化合物の調製，構造およびビフェニル水素化作用

(岩手大[*1]) ○工藤 さくら[*1]・阿部 颯希・Etty Nurlia Kusumawati[*1]・七尾 英孝[*1]・白井 誠之[*1]

1. 緒 言

黒鉛はグラフェン層が van der Waals 力で積み重なった構造を有しており、その層間にさまざまな化合物を挿入することができる（黒鉛層間化合物（GIC））。我々はこれまで、黒鉛粉末と種々の貴金属塩化物（塩化白金[1]、塩化イリジウム[2]、塩化パラジウム[3]、塩化ルテニウム[4]）の混合物を塩素雰囲気下で熱処理することにより黒鉛層間に金属塩化物を挿入できること（MClx-GIC）、MClx-GIC を水素雰囲気下で熱処理を行うことでナノサイズの厚みを有する二次元状の金属微粒子を黒鉛層間に挿入した黒鉛層間化合物（M-GIC）が得られることを報告してきた。また、シンナムアルデヒドの水素化反応について検討し、M-GIC が高いシンナミルアルコール選択性を示すことを報告してきた[5]。本研究では黒鉛層間を用いた、二元系の二次元金属微粒子の調製とその触媒作用について調べることを目的とした。一例として黒鉛層間での白金―ルテニウムバイメタル粒子の黒鉛層間と触媒作用について検討した。

2. 実 験

塩化白金（$PtCl_4$）および塩化ルテニウム（$RuCl_3$）をそれぞれ黒鉛粉末（KS6）と混合し（白金重量 4wt%、ルテニウム重量 2wt%）を 0.3 MPa、723 K の塩素雰囲気下で 3 日間処理した。また、塩化白金（$PtCl_4$）と塩化ルテニウム（$RuCl_3$）を黒鉛粉末と同時に混合し 0.3 MPa、723 K の塩素雰囲気下で 3 日間処理した。更に 40 kPa の水素雰囲気下で 573-773 K の水素雰囲気下で1時間還元処理した（4Pt-GIC、2Ru-GIC および 4Pt-2Ru-GIC）。

触媒反応はビフェニルの水素化反応を行った。ステンレス製の高圧反応容器（内容積 50 cm^3）に基質量 2.30 mmol、触媒量 0.02 g を入れ、反応温度 323 K、水素圧 3 MPa、二酸化炭素圧 10 MPa の条件で行った。分析はガスクロマトグラフで行った。収率、選択性は以下のように定義した。

収率＝（Σ生成物量）／（仕込みのビフェニル量）×100（%）

選択率＝（各生成物量）／（Σ生成物量）×100（%）

3. 結果と考察

各触媒における反応時間 30 分および 60 分のビフェニル水素化反応の結果を図 1 に示す。どの触媒を用いても生成物は、ビシクロヘキシル及びフェニルシクロヘキサンのみであった。4Pt-GIC を用いると反応時間 30 分、60 分で収率は直線的に増加し 10%、25%であった。またフェニルシクロヘキサンの選択性は反応時間に関係なく 87%でフェニルシクロヘキサン選択性が高かった。2Ru-GIC を用いると反応時間 30 分、60 分では収率はそれぞれ 9%、11%であった。またフェニルシクロヘキサンの選択性はそれぞれ 46、49%でフェニルシクロヘキサンとビシクロヘキシルがほぼ同等に得られた。4Pt-2Ru-GIC は最も活性が高く、反応時間 30 分、60 分で収率は 35%、57%であり、4Pt-GIC および 2Ru-GIC の合計よりも高い活性を示した。またフェニルシクロヘキサンの選択性は反応時間に関係なく 75%で 4Pt-GIC や2Ru-GIC とも異なっていた。更に反応で用いたどの触媒においても、反応の初期からフェニルシクロヘキサンが生成しフェニルシクロヘキサンとビシクロヘキシルとの選択性が一定であったことから本反応条件では、水素化反応が並列的に進行することを示している。

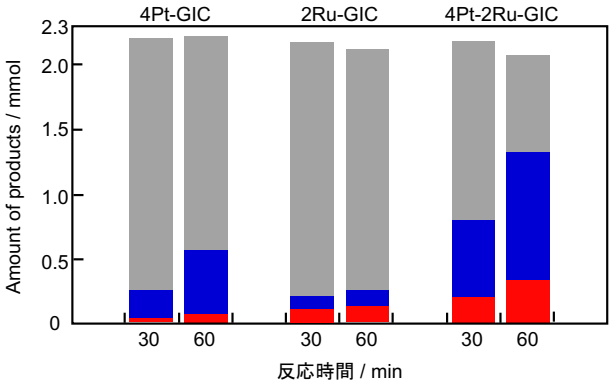


図1 ビフェニル水素化反応（反応温度 323 K、水素圧 3 MPa、二酸化科炭素圧 10 MPa。■:ビフェニル、■:フェニルシクロヘキサン、■:ビシクロヘキシル）。

引用文献

1) M. Shirai, *Chem. Record*, **19** (2019) 1263
2) S.Kato, M.Shirai, et al., *Chem. Lett.*, **48** (2019) 1262.
3) M.Sodeno, M.Shirai, *Chem. Lett.*, **50** (2021) 572.
4) S. Kudo, M. Shirai et al. *J. Ind. Chem. Soc.* **100** (2023) 101011.
5) M. Shirai et al., *Chem Asian J.* **16** (2021) 2035.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

エチレンからプロピレンの合成に向けた Ni 担持脱アルミニウム Beta ゼオライトの開発

（大阪大）○北村春菜（きたむらはるな）・三宅浩史（みやけこうじ）・内田幸明（うちだよしあき）・西山憲和（にしやまのりかず）

1. 緒言

プロピレンは、石油化学産業において重要な化合物である。現在、プロピレンを含む低級オレフィンは、主にナフサクラッキングによって製造されている。しかし、近年のシェールガス開発の拡大が低級オレフィン製造を取り巻く環境に影響を与えている。特に、シェールガスを利用したエタンクラッキングが開発され、これを用いたエチレン製造が急速に進んでいる。エタンクラッキングは高いエチレン選択性を持つため他のオレフィンはほとんど生成されない。一方、プロピレン誘導品の需要が急速に高まっており、今後もその傾向が続くと予想される。そのため、プロピレンの需要と供給のギャップを埋める必要があり、プロピレンを高選択的に得られる触媒の開発が求められている[1]。さらに、C4 オレフィンの需要も増加傾向にあり、プロピレンと C4 オレフィンを高選択的に得られる触媒が望まれている。

現在までに、様々なプロピレンの製造方法が提案されているが、Ethylene-to-Propylene (ETP) 反応を用いると、需要に応じてエチレンとプロピレンの比率を調整することが可能である。また、エタンクラッカーにより製造されたエチレンを原料として用いることで、プロピレンの生産能力を向上させることができる。

これまで、ゼオライトや Ni 含有メソポーラスシリカが ETP 反応の触媒として研究されてきた。しかし、ゼオライトではコーク析出による触媒寿命の低下、また、Ni を含む触媒では Ni の凝集による活性の低下が課題となっている。

そこで、本研究では拡散性の向上を目的として、大きなミクロ孔を持つ Beta ゼオライトに着目した。ゼオライト骨格内の Al 種はゼオライトの酸性度に影響を及ぼし、プロピレン以外の副生成物の生成につながる。そこで、酸処理により、Al 種を除去した。その後、Al 種の除去により生成した欠陥に Ni を担持することで、Ni の凝集を抑制し、ETP 反応に活性を示す触媒の開発を目指した。

2. 実験

硝酸を用いてゼオライトの脱 Al を行った。市販の Beta（東ソー製, SiO_2/Al_2O_3 = 28.9）に35wt%の硝酸水溶液を加え、120 ºC で24 h 撹拌した。その後、洗浄し、90 ºC で乾燥させた。最後に、5 ºC/min、550 ºC で5 h 大気雰囲気下で焼成し、deAl-Beta を得た。続いて含浸法を用いて Ni の担持を行った。deAl-Beta と硝酸ニッケル6水和物を100 : 0.1の質量比で調整し、水を加えて混合した。その後90 ºC で乾燥させ、5 ºC/min、550 ºC で5 h 大気雰囲気下で焼成し、Ni(0.1)/deAl-Beta を得た。

3. 結果および考察

XRD 測定より、*BEA 型のピークがすべてのサンプルで確認できた。脱 Al および Ni 担持で構造が崩れていないことが確認できた。

NH_3-TPD 測定を行ったところ、市販の Beta では、ゼオライトの酸由来のピークが確認された。脱 Al 処理したサンプルは、ゼオライトの酸由来のピークはみられなかったが、Ni(0.1)/deAl-Beta では、973 K 付近にピークが現れた。SiO_2の欠陥に結合した Ni 種は NH_3を吸着する[2]ことが報告されている。したがって、このピークはシラノール基と結びついた Ni 種に由来することが示唆された。

ETP 反応試験の結果を Fig. 1 に示す。deAl-Beta は酸点をほとんど持たないため、活性を示さなかった。一方で、Ni(0.1)/deAl-Beta ではプロピレンおよび C4オレフィンの収率が大幅に向上し、さらにコーク析出も抑制された。この理由として、ゼオライトの酸点による副反応および Ni の凝集が抑制できたためだと考えられる。

接触時間 (*W*/*F*) を変更して ETP 反応試験を行ったところ、接触時間の増加につれて、C4オレフィン収率が減少し、プロピレン収率が増加した。この結果から、反応経路を以下のように推定した。まずエチレンが Ni の活性点で二量化し、1-ブチレンが生成する。その後、1-ブテンはシラノール基 (Si-OH) で2-ブテンに異性化する。最後に、Ni の活性点でエチレンと2-ブテンとのメタセシス反応が起こり、プロピレンが生成すると考えられる。

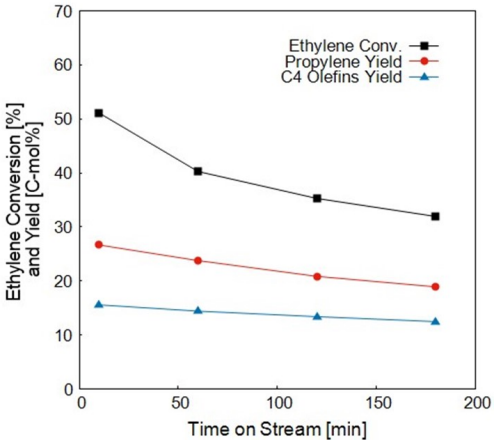


Fig. 1 Time course of ethylene conversion and the product yields over Ni(0.1)/deAl-Beta.

参考文献

1) Bruijnincx, P.C.A. *et al*., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 11980-11987 (2013).
2) Ye, R.-P. *et al*., *Energy.*, **188**, 116059 (2019).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

トリメチルペンテン環化脱水素によるパラキシレン選択的合成技術の開発

（ENEOS*・北海道大学**・大阪大学***）○荒木泰博(あらきやすひろ)*・岩佐泰之(いわさやすゆき)*・中谷勇希(なかやゆうき)**・古川森也(ふるかわしんや)***

１．緒言

製油所留分に含まれるトリメチルペンテンを原料とし、環化脱水素反応による選択的パラキシレン合成について検討した。本検討は、製油所の競争力強化だけでなく、将来、パラキシレンの需給が逼迫した際の、パラキシレン目的合成に資する技術である。

本反応は、Cr/Al_2O_3 系触媒により進行することが知られているがパラキシレン収率が十分ではなかった[1)]。本研究において、PtSn 系合金触媒が高い触媒活性を発現することを見出したので、その結果を報告する。

２．実験

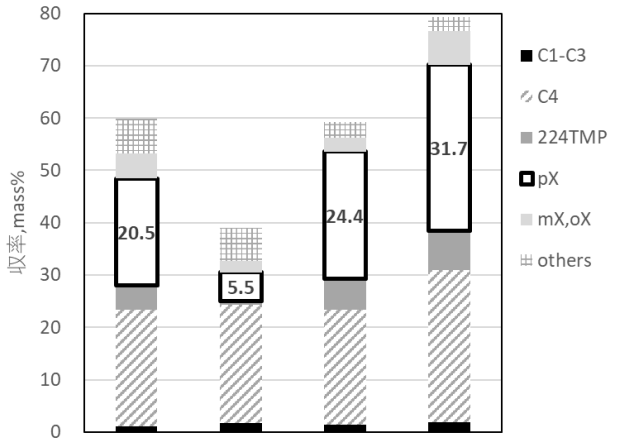
Pt_xSn/SiO_2 は,富士シリシアの CARiACT G-6 を SiO_2 担体とし、ポアフィリング法により調製した[2)]。Pt 源として $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$、Sn 源として $SnCl_2$ または $(NH_4)_2SnCl_6$ を用い、Pt 担持量が 3wt%となるようにした。Pt 源と Sn 源を SiO_2 に共含浸後、0℃、減圧下で凍結乾燥、400℃焼成、550℃または 700℃にて水素還元して Pt_xSn/SiO_2 を得た。

反応は、固定床流通式反応装置を用い、反応温度 530℃、反応圧力 30kPa-G、WHSV1.0h^{-1}、原料/N_2=1/8 (mol 比) の条件にて実施した。原料は、富士フィルム和光純薬のジイソブチレン（2,4,4-トリメチル-1-ペンテンと 2,4,4-トリメチル-2-ペンテンの異性体混合物）を用いた。

３．結果および考察

Pt 源と Sn 源を 1:1 のモル比で共含浸した $PtSn/SiO_2$ と、Pt 源と Sn 源を 3:1 のモル比で共含浸した Pt_3Sn/SiO_2 について、トリメチルペンテンの環化脱水素反応を行った。結果を図 1 に示す。$PtSn/SiO_2$ は Pt_3Sn/SiO_2 と比べて、高いパラキシレン収率を示した。さらに、$PtSn/SiO_2$ は Sn 源および還元温度変更により、パラキシレン収率は 32%に達した（触媒 D）。この値は、Cr/Al_2O_3 系を用いた既報[1)]（パラキシレン収率 19%）よりも高い値であり、$PtSn/SiO_2$ が本反応に対してかなり有効であることがわかった。また、いずれの触媒もキシレン異性体中のパラキシレン比率が 80%以上であり、熱力学的平衡値（530℃で約 22%）よりもはるかに高く、選択的にパラキシレンが生成している。

図 2 に Pt_xSn/SiO_2 の XRD パターンを示す。Pt_3Sn/SiO_2 は、Pt_3Sn 相と Pt 相の混相であるのに対し、$PtSn/SiO_2$ は PtSn 相が認められる。特に、触媒 D はほぼ PtSn 相のみであり、これが高いパラキシレン収率に寄与していると考えられる。



	A	B	C	D
	PtSn	Pt_3Sn	PtSn	PtSn
Sn 源	①	①	②	②
r.t.(℃)	700	700	700	550

Sn 源：①$SnCl_2$、②$(NH_4)_2SnCl_6$
r.t. :還元温度

図 1　トリメチルペンテン環化脱水素活性

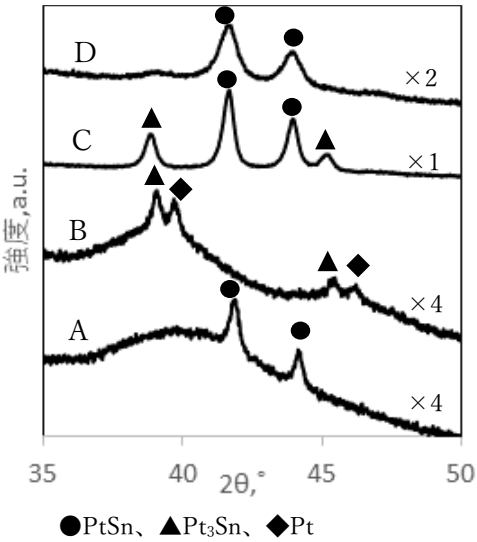


図 2　Pt_xSn/SiO_2 の XRD パターン

参考文献
1) G. Zhu et. al., Catal. Today, 276(2016)105
2) Y. Nakaya et. al., ACS Catal., 10(2020)5163

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

水素化・脱水素

[2B18-2B21] 水素化・脱水素 (2)

座長:荒木 泰博(ENEOS(株))

2023年10月27日(金) 15:45 〜 16:45 B会場 (4F-404号室)

[2B18] 金属含有ゼオライトによる C5炭化水素の脱水素環化

○今井 裕之[1]、大嶋 章裕[1]、野口 琉[1] （1. 北九州市立大学）

15:45 〜 16:00

[2B19] Gaドープした担持金属触媒による電場アシストプロパン脱水素反応

○住吉 虹輝[1]、上田 忠治[1]、小河 脩平[1] （1. 高知大学）

16:00 〜 16:15

[2B20] 第3および4族金属水素化物のプロパン脱水素触媒作用

○前野 禅[1]、金城 哲弥[1]、鳥屋尾 隆[2]、清水 研一[2] （1. 工学院大学、2. 北海道大学）

16:15 〜 16:30

[2B21] Co内包 silicalite-1を用いたプロパンの脱水素反応

○久保田 祥平[1]、三宅 浩史[1]、内田 幸明[1]、西山 憲和[1] （1. 大阪大学）

16:30 〜 16:45

©公益社団法人 石油学会

金属含有ゼオライトによるC5炭化水素の脱水素環化

（北九州市大）○今井（いまい） 裕之（ひろゆき）・大嶋（おおしま） 章裕（あきひろ）・野口（のぐち） 琉（りゅう）

1. 緒 言

化学産業において，オレフィンや芳香族化合物などの化学品原料に対する世界的な需要伸長が予測されている。このため，これまで燃料油の製造に利用されていたアルカンを，化学品原料に変換するプロセスの開発が望まれている。

これまでに，Zn含有ゼオライトが*n*-ブタンの脱水素による1,3-ブタジエン合成に活性を示すことを見出している[1]。さらに，Ptの複合化により，炭素数が4までの炭化水素では単純な脱水素が進行して，炭化数が5以上の直鎖の炭化水素では，脱水素環化まで進行して，*n*-ペンタンからはシクロペンタジエン（CPD），*n*-ヘキサン，*n*-ヘプタン，*n*-オクタンからはそれぞれ，同じ炭素数の芳香族化合物が生成することを見出している[3]。

本研究では，ゼオライト触媒におけるPtとZnの複合化が，炭化水素の脱水素環化における触媒反応特性に及ぼす影響を検討した。

2. 実 験

Zn含有MFI型ゼオライト（Zn-MFI）は，シリカ源として粉シリカ，有機構造規定剤としてテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド，金属源として硝酸亜鉛を用い，80ºCでの低温加熱，175ºCでの水熱合成，550ºCでの焼成を経て合成した。さらに，含侵法によりPtを担持して，ゼオライト担持Pt触媒（Pt/Zn-MFI）を調製した。

触媒活性評価は，固定床流通式反応装置を用いて行った。反応管に触媒を充填し，水素流通下，600 ºCで1時間前処理を行った。その後，反応原料であるC5炭化水素が入ったバブラーにN_2を通じて，混合ガスとして触媒層に導入して反応を行った。反応生成物はFID-GCにより分析した。

3. 結果および考察

ゼオライト触媒におけるPtとZnの複合化が*n*-ペンタンの脱水素環化に与える影響について検討を行った。$Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$，H_2PtCl_6，$Pt(NH_3)_6(OH)_4$を用いて，Pt源の影響を検討した。$Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$をPt源に用いた触媒が，*n*-ペンタンおよび1-ペンテンの脱水素環化において，最も高いCPD収率を示した。以降，$Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$をPt源に用いた。

Pt担持量を増加させると，触媒活性・CPD選択率が増加して，ペンテン・ペンタジエン（PD）選択率が減少した（Fig. 1）。一方，担持量を0.5 wt%よりも増やしても，活性の向上が見られなかった。このことから，Ptは脱水素環化の促進に寄与するが，担持量が多くなると分散度が低下することで，促進効果が収束してしまうと考えられる。

また，Pt担持量を固定して，ゼオライト中のZn含有量を変化させた場合，Zn含有量の増加（Si/Znモル比の減少）とともに，脱水素環化の活性・CPD選択率の向上が見られた（Fig. 2）。これらのことから，Ptと Znの複合化が，*n*-ペンタンの脱水素環化における活性点の形成に重要な役割を果たしていると考えられる。

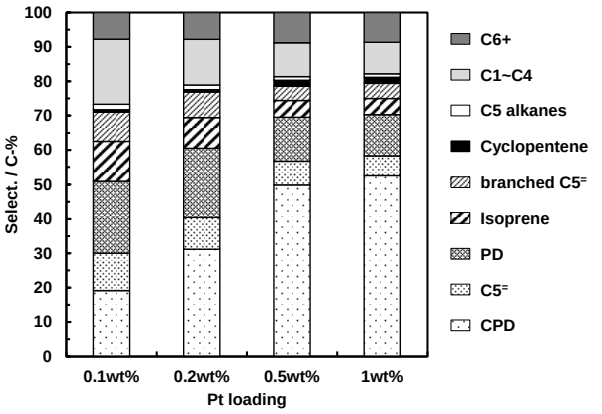


Fig. 1 Dehydrocyclization of *n*-pentane over Pt/Zn-MFI with various Pt loading amounts.

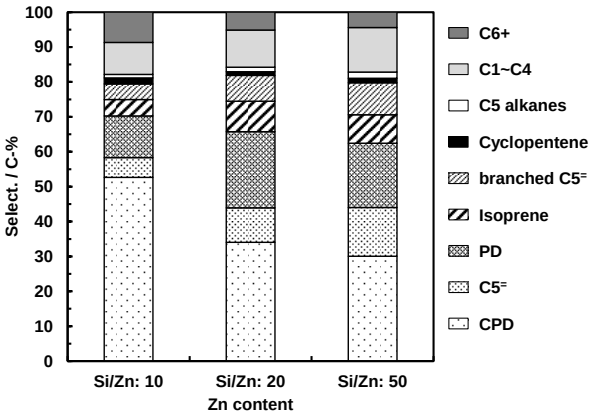


Fig. 2 Dehydrocyclization of *n*-pentane over Pt/Zn-MFI with various Zn contents.

謝辞 本研究は，経済産業省の委託により一般財団法人石油エネルギー技術センターが実施している技術開発事業の一環として行われた．また，本研究結果の一部は，JSPS科研費（JP19K05154）の助成を受けて得られた．

1) Imai, H., Umemiya, Y., Kato, M., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 61, 311 (2018).
2) 今井裕之，野口琉，大嶋章裕，第52回石油・石油化学討論会，長野, 2022, 1C13.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

Ga ドープした担持金属触媒による電場アシストプロパン脱水素反応

（高知大）○住吉虹輝（すみよしこうき），上田忠治（うえだただはる），小河脩平（おごうしゅうへい）

1. 緒 言

プロピレンは，ポリマーやファインケミカル製品の原料となる工業的に重要な基礎化学物質の一つである。プロピレンの需要は世界的に増加しており，選択的に製造する方法として，プロパン脱水素反応が注目されている。プロパン脱水素反応において，Pt 系触媒を使用した場合，十分な活性を得るためには，600°C 以上の高温にする必要がある。そのため，高温に由来する炭素析出やシンタリングによって，触媒がすぐに失活するという問題がある。これに対し，Pt/TiO_2 触媒を用いた電場アシストプロパン脱水素反応では，300°C の低温でも反応が進行すること，Pt と In の合金にすることで投入電力当たりの活性が向上すること，TiO_2 担体に異種金属をドープすることで活性が向上することが報告されている。[1)]

本研究では，本反応場に有効な触媒担体の開発を目的とした。電場アシスト反応において，安定に電圧を印加することができる CeO_2 に注目した。この CeO_2 に，様々な金属イオンを微量ドープした担体に Pt を担持した触媒を用い，スクリーニングを行った。また，Pt 以外の担持金属を使った活性試験も行い，その結果から触媒反応機構について考察した。

2. 実 験

触媒担体として，触媒学会参照触媒の CeO_2 (JRC-CEO-1) および，錯体重合法で調製した $Ce_{0.90}M_{0.10}O_2$ (M = Ca, Sr, Ba, Al, Ga, Y, La, Zr)を用いた。Pt 前駆体として $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ を用い，Pt 担持量が 3 wt%になるように含浸法で担持した。調製した触媒の構造は，XRD によって調べた。触媒反応は，固定床流通式反応装置を用いて行った。触媒量は 200 mg とし，触媒層の上下をステンレス電極で挟み，定電流(DC)を流した。反応前に触媒を 300°C で 30 分間還元した。その後，Ar 雰囲気下で温度を 250°C まで下げた後に，反応ガスの雰囲気圧力 0.1 MPa で，C_3H_8 : Ar = 1 : 1 の総ガス流量 20 mL min^{-1} として触媒反応を開始した。反応後のガスは，GC-FID で分析した。

3. 結果および考察

Pt/CeO_2 と $Pt/Ce_{0.90}M_{0.10}O_2$ (M = Ca, Sr, Ba, Al, Ga, Y, La, Zr)を用いて活性試験を行った結果を Fig. 1 に示す。$Pt/Ce_{0.90}M_{0.10}O_2$ は，どの金属をドープした場合でも Pt/CeO_2 よりも活性が高くなった。特に，$Pt/Ce_{0.90}Al_{0.10}O_2$ と $Pt/Ce_{0.90}Ga_{0.10}O_2$ は，他の金属イオンをドープした触媒よりも高い活性を示した。しかし，$Pt/Ce_{0.90}Al_{0.10}O_2$ は，電流値を上げたときの安定性が悪く，短時間で活性が低くなった。そこで，高い安定性を示した $Pt/Ce_{0.90}Ga_{0.10}O_2$ について詳しく調べることにした。

Ga の導入量を最適化するために，Ga の導入量を変えた担体を用いて，同様な活性試験を行った。その結果，Ga の導入量は 0.10 の時に，最も触媒活性が高くなった。

活性点が，ドープした Ga か担持金属のどちらなのかを調べるため，担持金属を変えて活性試験を行った。担持金属には，脱水素能を持つ Pt と Pd，水素生成能を持つ Au を使用した。金属を担持しない担体だけでも活性試験を行った。その結果，金属を担持しない場合と，Au 担持した場合には活性を示さず，Pt と Pd を担持したものは活性を示した。このことから，活性点はドープした Ga ではなく，脱水素能を持つ担持金属であると考えられる。

以上の結果から，以下の反応機構が予想される。

1) Pt にプロパンが吸着する。
2) 吸着したプロパンにプロトンが衝突し，脱水素反応が起こる。その後，プロピレンが脱離する。
3) Pt 上に残った水素原子は，担体表面上にスピルオーバーし，次の反応に利用される。

このとき，Ga は水素スピルオーバーとプロトン伝導を促進していると考察した。

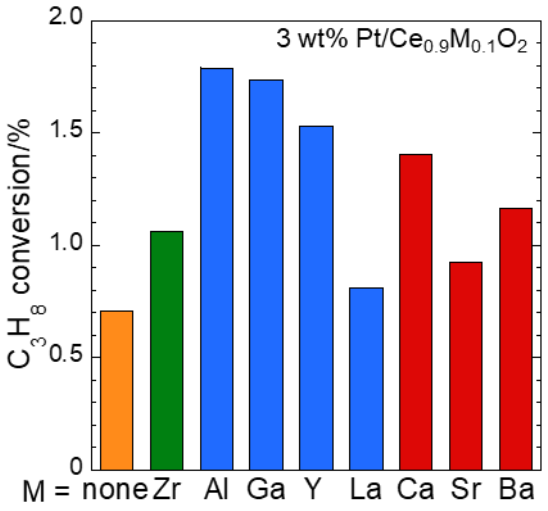


Fig. 1 種々の金属導入 CeO_2 担持 Pt 触媒のプロパン転化率（反応温度：250°C，投入電流：3 mA）

謝辞 : 本研究は，JSPS 科研費基盤研究(C) (21K04777)の助成を受けて行われた。

1) S. Furukawa *et.al.*, *J. Am. Chem. Soc. Au*, 2021, *1*, 1688; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023, 62, e202300744.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

第 3 および 4 族金属水素化物のプロパン脱水素触媒作用

（工学院大*・北海道大**）（工学院大）○前野禅(まえのぜん)*，金城哲弥(きんじょうてつや)（北海道大）鳥屋尾隆(とやおたかし)**，清水研一(しみずけんいち)**

1. 緒言

近年、金属水素化物を基盤とする触媒研究が注目を集めている。種々の水素化反応に対して、金属水素化物が有効な担体や触媒であることが明らかにされている。一方で、脱水素反応に対する金属水素化物の触媒研究は、金属や金属酸化物を用いた従来触媒よりも比べて極端に少ない未開拓領域である。

我々は、Ti 水素化物がプロパン脱水素反応を著しく低い活性化エネルギーで促進することを見出した[1]。本研究では、第 3 および 4 族金属水素化物のプロパン脱水素能を網羅的に検討した。

2. 実験

ScH_2、YH_2 および LaH_3 は対応する金属チップ(レアメタリック社)を高圧下で水素化することで合成した[2]。TiH_2(高純度化学研究所)、ZrH_2(三津和化学薬品株式会社)および HfH_2(Goodfellow 社)は市販のものを用いた。プロパン脱水素反応は、常圧固定床流通式反応装置を用い、分析は FID-GC により行った。また、ボールミリング処理は Fritsch P-6 と ZrO_2 ポットを用い、大気非暴露下にて処理時間を変えて行った(TiH_2_BM(X)、X は処理時間を表す)。構造解析は N_2 吸着、*in situ* XRD 測定により行った。

3. 実験結果および考察

ScH_2、YH_3、LaH_3 の 3 族金属水素化物は、TiH_2、ZrH_2、HfH_2 の第 4 族金属水素化物より高い収率を示すことがわかった。収率を増加させるために、一連の金属水素化物を BM 処理で粉砕して脱水素反応に用いたところ、LaH_3 が最も良いプロピレン収率を与え、比表面積で規格化した生成速度でも最も良い値であった(Figure 1)。酸化物系触媒の中で優れた触媒の一つである ZrO_2[3]を含む第 3 及び 4 族金属酸化物を同様の反応条件で比較したところ、いずれの元素についても対応する金属水素化物よりも低い収率と生成速度を示した。

一連の金属水素化物を用いたプロピレン生成速度の温度依存性をプロットし、見かけの活性化障壁を比較した。第 3 族金属水素化物の活性化障壁の値は第 4 族金属水素化物よりも低く、上述の反応結果と矛盾しない結果であった。LaH_3 で最も低い値(35 kJ/mol)を示し、同様の条件で PtSn 系及び CrOx 系と比べても低い値(74 および 94 kJ/mol)であったであった。第 3 および 4 族の金属水素化物のプロパン脱水素触媒としての可能性を示す結果である。

TiO_2 や ZrO_2 などの 4 族金属酸化物上のプロパン脱水素反応では、酸素欠陥が C–H 結合開裂に重要な役割を担っていると考えられている[3]。本研究では、分圧依存性及び同位体実験により、水素欠陥の関与の可能性についても検討した。最も良い活性を示した LaH_3 を用いて、プロパン分圧($p(C_3H_8)$)または水素分圧($p(H_2)$)が脱水素反応の反応速度に与える影響を調査した。$p(C_3H_8)$の反応次数はおよそ 0.2 と比較的低かったのに対し、$p(H_2)$の反応次数はおよそ-0.5 と負に大きい値であった。水素分圧の増加により欠陥生成が抑制され、生成速度が低下したと解釈できる。また、LaD_3 を用いたプロパン脱水素反応において、Ar 流通下での昇温中および脱水素反応中に生成した H_2、HD および D_2 を質量分析で調べた。Ar 流通下での昇温中に D_2 の脱離が観測された。次いでプロパンを導入すると、D_2 と HD が同時に生成し、H_2 はほとんど検出されなかった(Figure 2)。上記の結果は水素欠陥がプロパン活性化に寄与していることを示唆している。

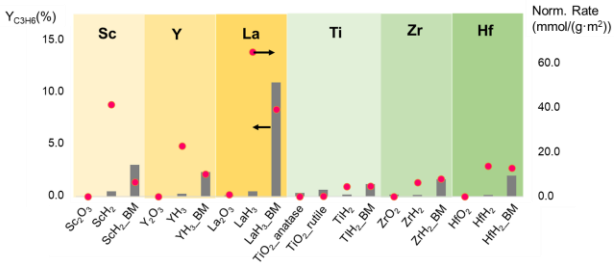


Figure 1. Propylene yield (Y_{C3H6}) and normalized formation rate based on surface area in propane dehydrogenation using group 3 and 4 metal hydrides/oxides at 450 °C. Reaction conditions: 0.1 g of catalyst, 10 mL/min of 10% C_3H_8/He flow, 450 °C.

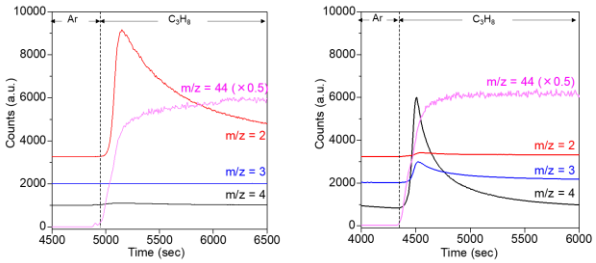


Figure 2. Gas products in PDH using (a) LaH_3 and (b) LaD_3 as monitored by mass spectrometry. The reaction temperature was isothermal after being increased from 30 to 450 °C. After the signals for H_2 or D_2 stabilized, propane was introduced at a concentration of 10%. The total flow rate was 10 mL/min, and the carrier gas was Ar. The mass numbers of the gases shown are m/z = 2 (H_2), 3 (HD), 4 (D_2), and 44 (C_3H_8).

1) Z. Maeno et al. *Chem. Lett.*, **2022**, *51*, 88.
2) M. Kitano et al. *Nature*, **2020**, *583*, 391.
3) V. Kondratenko et al. *Nat. Commun.*, **2018**, *9*, 3794.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

Co 内包 silicalite-1 を用いたプロパンの脱水素反応

（大阪大）○久保田 祥平（くぼた しょうへい）・三宅浩史（みやけこうじ）・内田幸明（うちだよしあき）・西山憲和（にしやまのりかず）

１．緒言

低級オレフィンであるプロピレンは、プラスチックなど多くの工業製品の出発物質となるため、石油化学産業における需要が非常に高い。従来の製造方法の大部分は、流動接触分解やナフサ・スチームクラッキングとなっている。近年、シェールガス由来のエタンクラッキングが増加しており、プロピレンが相対的に不足する傾向にある。そのため、高効率でより経済的なプロピレン製造方法の開発が望まれている。

このような背景からプロパンの脱水素反応（PDH：propane dehydrogenation）が注目を集めている。この反応の触媒としては、貴金属の白金が一般的に用いられる。白金の希少性やコストの観点から、より安価な遷移金属系触媒の開発がなされている。複数の遷移金属を用いた触媒が報告されているものの、白金系触媒と比較すると活性と触媒安定性が劣っており、その原因の一つが活性種のシンタリングであると考えられる。担体表面の金属ナノ粒子が高温反応下で凝集し、活性面の減少により触媒劣化が起こる。さらに凝集が進むとカーボンナノチューブ（CNT）が生成し、触媒失活や反応器の閉塞につながると予測される。

本研究では、MFI 型ゼオライトである silicalite-1 にコバルトを担持した触媒を合成し、シリカライトコーティングによるコアシェル化を行うことで、PDH 反応中のコバルトの凝集およびコーキングの抑制を目指した。

２．実験

シリカ源をテトラエトキシシラン、構造規定剤をテトラプロピルアンモニウム（TPAOH）として、水熱合成により担体の silicalite-1 を合成した。次に質量比を Co/silicalite-1 = x/100 (x = 1,3,5,10,20)として蒸発乾固法により Co を担持した。Co 源には硝酸コバルト(II)六水和物を用い、担持により得た触媒を S-Co (x)とする。さらに、S-Co (x)をコアとしてシリカライトコーティングを行った。シリカ源にはフュームドシリカ、構造規定剤には TPAOH を用い、コアシェル化により得た触媒を CS-S-Co (x)とする。

合成したサンプルに対し PDH 反応試験を行い、触媒性能を評価した。反応には固定層流通式反応器を用い、反応温度は 600 ℃とした。生成物組成はガスクログラフにより分析した。また、SEM/TEM 観察、EDX 組成分析、XRD 測定、窒素吸着測定による特性評価を行った。

３．結果・考察

S-Co (1)と CS-S-Co (1)の PDH 反応試験結果を Fig .1 に示す。コアシェル化前後でプロパン転化率およびプロピレン収率が大幅に向上し、反応時間経過に伴う触媒劣化の程度も抑制できた。**Fig.1** に示すサンプル以外のすべての担持量に対しても、コアシェル化による触媒性能の向上は共通して確認できた。

S-Co (1)と CS-S-Co (1)の反応試験後の TEM 像を **Fig. 2** に示す。コアでは CNT の生成が確認されたがコアシェルでは確認されず、コアシェル化により Co の凝集が抑制できたといえる。担持量を増やしたサンプルではコアシェルでも反応後に CNT が生成しており、シリカライト層で完全に被覆できていないことが示唆された。反応試験結果と TEM 観察の双方の観点から、本研究の目的を達成する触媒の担持量として 1 wt%が最適値であるといえる。

また、Si/Co 比が CS-S-Co (1)と等しくなるように S-Co (1)と silicalite-1 を物理混合したサンプルに対しても反応試験及び TEM 観察を行ったが、結果はコアと変わらなかったため、シリカライト層によるコーティングの効果を確認できた。

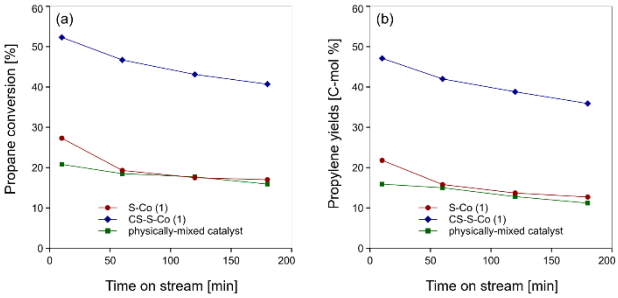


Fig. 1 Results of PDH reaction ; (a) Propane conversion and (b) Propylene yields.

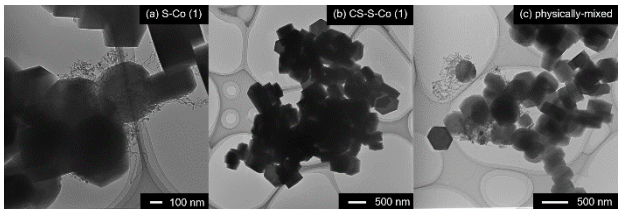


Fig. 2 TEM images of spent (a) S-Co (1), (b) CS-S-Co (1), and (c) physically-mixed catalyst with S-Co (1) and silicalite-1.

参考文献

1) M.Martino et al., *Catalysts*., 2021, **11**, 1070
2) S.Chen et al., *Chem. Soc. Rev*., 2021, **50**, 3315-3354
3) N.S.Gnep et al., *Applied Catalysis*., 1987, **35**, 93-108
4) Y.Gao et al., *Microporous and Mesoporous Materials*., 2021, **323**, 111187

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

重質油処理

[2B01-2B04] 重質油処理

座長:松下 康一(ENEOS(株))

2023年10月27日(金) 09:00 ～ 10:00 B会場 (4F-404号室)

[2B01] 高性能な新規 VGO脱硫触媒の開発

○中島 一樹[1]、松元 雄介[1] （1. 日揮触媒化成株式会社）

09:00 ～ 09:15

[2B02] プロピレン増産型 FCC触媒の開発

○高宮 優介[1]、田中 千鈴[1]、長谷川 博紀[1]、水野 隆喜[1] （1. 日揮触媒化成株式会社）

09:15 ～ 09:30

[2B03] 需要構造変化を見越した FCC装置の活用

○大野 琢也[1]、鈴木 遼[1]、山田 晃[1]、宮成 節子[1] （1. コスモ石油株式会社）

09:30 ～ 09:45

[2B04] Pt-Mg担持ゼオライト触媒による長鎖アルカンの異性化･分解反応の制御

○土屋 匠[1]、雑賀 隆志[1]、木村 健太郎[1]、藤墳 大裕[2]、多湖 輝興[1] （1. 東京工業大学、2. 京都大学）

09:45 ～ 10:00

©公益社団法人 石油学会

高性能な新規 VGO 脱硫触媒の開発

（日揮触媒化成株式会社）○中島（なかじま） 一樹（かずき）・松元（まつもと） 雄介（ゆうすけ）

1. 緒言

減圧軽油(VGO)脱硫装置は、FCC 装置の前処理としての位置付けであり、製油所の収益向上にとって重要である。特に近年、シビアリティ低下での長期運転化や重質原料の混合比率増加に対応すべく、より一層高活性・高寿命な水素化脱硫触媒の開発が求められている。一般的に水素化脱硫触媒はアルミナを主体とした金属酸化物と Mo が主成分の活性金属で構成される。高機能な触媒の設計例として、担体の表面特性を調節し、担体－活性金属間の相互作用を最適化することによる担持金属の高分散化が挙げられる。

今回、弊社では担体表面特性の制御によって、従来品を凌駕する高性能な新規 VGO 脱硫触媒(以下、CDS-VP5)を工業化した。CDS-VP5 は担体－活性金属間の相互作用調節により担持金属の分散性を向上させ、脱硫能・水素化能の底上げに成功している。

本発表では触媒設計と解析、各種性能について報告する。

2. 実験

押出成形した焼成済みペレット担体に活性金属溶液をポアフィリング法で含浸し、空気中で焼成することで触媒を調製した。担体表面 OH 基は担体粉砕品をディスク成形し 500℃で真空加熱処理後、日本分光製 FT/IR-6100 装置により評価を行った。

活性金属分散性の指標となる NO 吸着測定は大倉理研製全自動触媒ガス吸着量測定装置にて、H_2S/H_2 混合ガス流通下、360℃にて 1 時間硫化処理した後、He/NO 混合ガスをパルスで導入して実施した。触媒性能評価は、前処理として予備硫化を行い、弊社ベンチ評価装置を用いて主に VGO 原料油を通油し所定の運転条件にて反応を実施した。

3. 結果および考察

Table 1には既存触媒CDS-VP4と新触媒CDS-VP5の各種キャラクタリゼーション結果と触媒性能を示す。VP5担体はVP4対比で比表面積と表面塩基性OH基比率が高い。さらに、VP5触媒の方が高いNO吸着量を示した。活性金属種の1つであるMoはアルミナ表面の塩基性OH基と強く相互作用し、一方酸性OH基との相互作用は弱いと言われている。塩基性OH基の割合が高いVP5担体は活性金属との相互作用でシンタリングを防ぎ、活性金属の分散性が向上したと考えられる。加えて、活性金属の担持場としての担体表面の増加も、担持金属の高分散化に対して相乗的な効果が現れたと推測している。

次に触媒性能について説明する。Table 1 中の初期脱硫活性と Figure 1 に示した安定性試験の結果から、VP5 は高脱硫活性・高安定な脱硫触媒であることが示唆された。これは、活性金属の高分散化によって水素化能が向上したためと考えている。硫化処理した脱硫触媒中の MoS_2 表面上の活性点は、直接脱硫反応よりも水素化脱硫反応を促進することが提唱されている [1]。つまり、VP5 は活性金属の高分散化により高い水素化能を有する活性点数が増加し、触媒性能の向上に繋がったと考察した。これは、初期脱窒素活性が高いこと、また重質成分である生成油中のレジンやアスファルテン含有量が低いことからも、VP5 が高い水素化能を有していると裏付けられる。加えて、各種重質成分の低減によって触媒のコーク劣化を抑制し、高い性能安定性を発揮したことが推察される。さらに、本脱硫試験での生成油を原料油とした FCC の反応性を ACE-MAT にて評価したところ、VP5 脱硫生成油において高い分解率やガソリン収率を示す結果が得られている。本発表では、その結果についても併せて報告する。

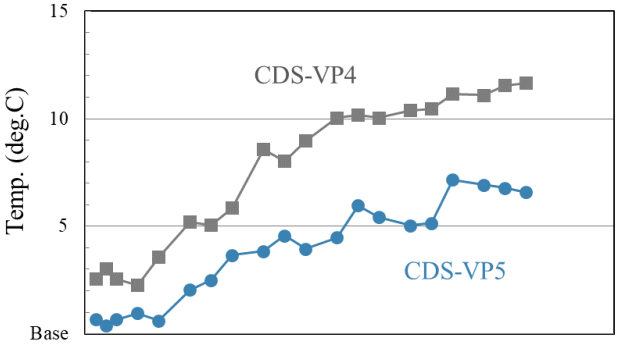


Figure 1 CDS-VP4 と CDS-VP5 の脱硫安定性試験
(Target S=0.15%, 1008 時間運転)

1) H.Topsoe, et al., *Catal. Today*. **2005**, 107, 12

Table 1 CDS-VP4 と CDS-VP5 の各種キャラクタリゼーション結果と触媒性能

触媒	担体比表面積 相対値(%)*1	担体表面塩基性 OH基比率*2	触媒NO吸着量 相対値(%)	初期脱硫活性 相対値(%)*3	初期脱窒素活性 相対値(%)*3	生成油中レジン 含有量(%)*4	生成油中アスファルテン 含有量(%)*4
CDS-VP4	100	0.67	100	100	100	1.99	0.20
CDS-VP5	118	1.08	110	122	106	1.71	0.15

*1 BET法にて算出

*2 [OH_{base}(3772 cm^{-1})]/[OH_{acid}(3676 cm^{-1})]

*3 Feed:VGO+CGO, LHSV:1.77 h^{-1}, P_{H2}:4.2 MPa, H_2/Oil:285 Nm^3/kL

*4 硫黄濃度が同等になる反応温度で得られた生成油中の値

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

プロピレン増産型 FCC 触媒の開発

(日揮触媒化成) ○高宮 優介・田中 千鈴・長谷川 博紀・水野 隆喜

1. 緒言

石油精製において流動接触分解(FCC: Fluid Catalytic Cracking)装置は、重質油からより軽質な高付加価値製品を生産する重要なプロセスである。近年、FCC プロセスの役割はガソリン製造からプロピレン等の軽質オレフィン製造にシフトしており、生成物の選択性を市況に応じて制御できる触媒が求められている。FCC 触媒の主たる活性成分は Y 型(USY)ゼオライトであり、その酸性質によって異なる反応特性を示す。これまでに、我々は Al イオン交換 USY ゼオライトを有する FCC 触媒が La をイオン交換した一般的な FCC 触媒に比べて高いプロピレン収率を示すことを報告してきた。[1),2)]

今回、Al イオン交換量を変更した触媒の性能を評価することで、Al イオン交換 USY ゼオライトが減圧軽油(VGO)の分解に及ぼす影響を調査した。

2. 実験

USY ゼオライトと活性アルミナを含む調合スラリーを噴霧乾燥した後、硫酸アンモニウム水溶液とイオン交換水を用い残存 Na 塩を除去した。その後、洗浄品を La または Al イオンを含む水溶液で処理し、La 処理品 Cat (La)と Al 処理品 Cat (Al)の FCC 触媒を得た。触媒のイオン交換率は、La または Al イオン処理前後の NH_3 量の変化から算出した。

得られた FCC 触媒を 780℃ にて 13h スチーム処理により擬平衡化した後、ラボ評価装置である ACE-MAT にて、VGO の分解活性試験を行った。

3. 結果と考察

図 1 に VGO 分解反応における各イオン交換率に対するプロピレン、ガソリン収率の関係を示す。Cat (La)はイオン交換率の増加に伴いプロピレン収率が減少したのに対し、Cat (Al)ではプロピレン収率が増加した。また、Cat (Al)は Cat (La)と異なり、イオン交換率の増加と共にガソリン収率が低下傾向を示した。これらの結果から、Cat (Al)はガソリン留分をより軽質なプロピレン等の留分に分解する反応を促進したと考えられる。

図 2 にイオン交換率の異なる二つの Cat (La)及び Cat (Al)について、ACE-MAT 評価で得られたガソリン留分の内訳を示す。いずれの交換率においても Cat (Al)は Cat (La)に比べて高いオレフィン選択性を示した。これは、Al イオンが交換されたことで USY ゼオライトでの水素移行反応が抑制されたことを示唆する。一般に、FCC プロセスでプロピレンを増産する場合、ZSM-5 を含む添加剤を併用することで、主にガソリン中のオレフィン留分を軽質オレフィン(C3=, C4=)留分へと分解する。つまり、Cat (Al)はプロピレン生成能に優れるだけでなく、ZSM-5 を含む添加材と併用した時にも Cat (La)よりプロピレン生成に効果的だと考えられる。発表では、Al イオン交換 USY ゼオライトを有する FCC 触媒の反応特性を詳細に報告する。

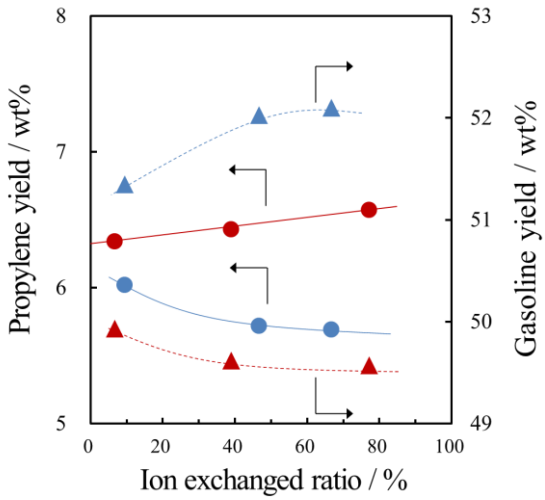


図 1 イオン交換率に対するプロピレン、ガソリン収率
Propylene yield: Cat (Al) (●), Cat (La) (●)
Gasoline yield: Cat (Al) (▲), Cat (La) (▲)

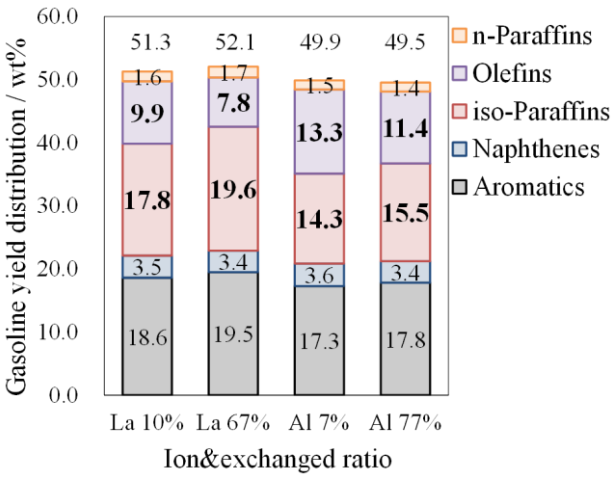


図 2 ACE-MAT 評価で得られたガソリン留分の内訳

1) 山崎、長谷川、三津井、水野
第 50 回石油・石油化学討論会、熊本 2C01
2) Yamazaki et al., Catal. Comm. **159** (2021) 106354

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

需要構造変化を見越したFCC装置の活用

（コスモ石油）○大野 琢也・鈴木 遼・山田 晃・宮成 節子

1．緒言

ガソリン車からハイブリッド車をはじめとする次世代車への乗り換え等によって、ガソリンの国内需要は減少する見通しとなっている[1)]。ガソリンはその品質規格を遵守するために、石油精製装置群から得られる種々の基材を調合して生産されている。なかでも流動接触分解装置（Fluid Catalytic Cracking；FCC）は、ガソリン生産の主装置のひとつを担っており、ゼオライト触媒を用いて重質油からより付加価値の高いガソリン基材へ転化するプロセスである。そのため、需要変化に対応した装置運転が求められる。

また、FCC装置ではガソリン基材だけでなく、プロピレンやブテンなども得られ、石油化学製品の原料に広く活用されている。FCC装置においてこれら基材を多く得る手法としては、触媒面ではZSM-5アディティブが運用されており[2)]、プロセス面では既存FCC装置の改良や運転条件変更などが図られている[3)]。

われわれは、プロセス面におけるFCC装置の改良法のひとつとして、FCC装置へガソリン基材を導入してプロピレンやブテンへ変換する方法に着目した。本報では、ガソリン基材種による反応性を検討した結果について紹介する。

2．試験

代表的なガソリン基材である分解ガソリン、直留ナフサ、改質ガソリンを原料油に用い、それぞれ接触分解反応を促した。分解試験によって生成したガス留分はガスクロマトグラフで分析した。

3．結果および考察

分解ガソリン、直留ナフサ、改質ガソリンを原料油に用いたときのプロピレンおよびブテンの得率結果を図1に示す。プロピレンおよびブテンは、改質ガソリン、直留ナフサ、分解ガソリンの順に多く得られた。分解ガソリンでは、約30%含有するオレフィンによって分解反応が最も進行したと考えられる。

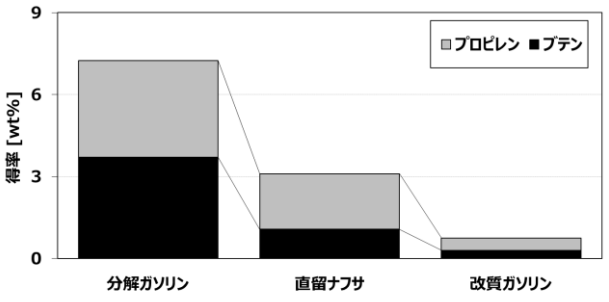


図1 各種ガソリン基材における
プロピレンおよびブテンの得率

本結果より、高いオレフィン濃度を有する原料油ほど、プロピレンやブテンを効率よく得られる可能性が示唆された。一方で、接触分解反応においては、オレフィンが他のオレフィンまたはナフテンと2分子で反応して、パラフィンおよび芳香族を形成する水素移行反応も進行することが知られている[4)]。すなわち、水素移行反応が進行すると、原料油のオレフィンを活用できずにプロピレンやブテンの生成が抑制されることになる。本発表では、この検討状況や他原料油の評価についても報告する。

引用文献

1） 石油製品需要想定検討会 燃料油ワーキンググループ, 2023～2027 年度石油製品需要見通し（案）燃料油編, 経済産業省, 2023 年. https://www.meti.go.jp/shingikai/enecho/shigen_nenryo/sekiyu_gas/sekiyu_shijo/009.html
2） A. AL-MARJIBI etc., HYDROCARBON PROCESSING, vol.101, no.10, 51-57 (2022).
3） R. S. Parthasarathi etc., Appl Petrochem Res, 4, 441-444(2014).
4） 鈴木哲 他, 新版 石油精製プロセス, 講談社, 2014 年.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

Pt–Mg 担持ゼオライト触媒による長鎖アルカンの異性化･分解反応の制御

(東工大*・京都大**)○土屋 匠*・雑賀 隆志*・木村健太郎*・藤墳大裕**・多湖輝興*

1. 緒言

気候変動問題の解決に向けて、航空業界では持続可能な航空燃料(SAF)が注目を集めている。動植物油脂から得られる直鎖炭化水素(炭素数 15~18)を、航空燃料として利用するためには、分岐鎖を有した炭化水素(炭素数 10~15)に変換する必要がある。これには、水素化･脱水素能と固体酸触媒能を併せ持つ Pt 担持ゼオライト触媒による水素化異性化･分解反応が有効とされる。本反応では、過分解反応(炭素数 9 以下の炭化水素生成)、あるいは直鎖の分解生成物の生成による目的生成物選択性の低下が課題となる。したがって、直鎖炭化水素から炭素数を 3～5 個程度減少させ、かつ分岐鎖を形成する反応を、同一触媒上で行う必要がある。

当研究室では、原料に長鎖アルカンである *n*-C_{12} を用い、目的生成物を *iso*-$C_{7\text{-}9}$ としたモデル反応において、Pt 担持ゼオライトに Mg を担持することで、過分解反応の抑制に成功しており [1]、またゼオライトの細孔構造の違いにより得られる炭化水素の分布が異なることを明らかにした [2]。本研究では異なる細孔構造(MFI, Beta)の Pt-Mg 担持ゼオライト触媒を用いた際の、長鎖アルカンの異性化･分解反応の経路を反応速度解析により明らかにし、活性や選択性を制御する方策について検討した。

2. 実験

MFI, Beta 型の各ゼオライトを担体として、H_2PtCl_6水溶液を含浸担持したのち焼成を経て Pt 担持ゼオライトを調製した。さらに、$Mg(NO_3)_2$水溶液を用いて同様の手順により Pt-Mg 担持ゼオライト触媒(Pt-Mg/MFI, Pt-Mg/Beta)を調製した。反応試験では固定床流通式反応器を使用し、250 ℃の常圧のもと水素流通下で *n*-C_{12}を供給し1時間の異性化･分解反応を実施した。触媒接触時間は *W/F* が0.1~1.6 h の範囲で触媒量を変化させた。生成した液体と気体はそれぞれ全量を回収し、GC により定量分析した。本反応系では *n*-C_{12}から炭素数を3～5個のみ減少させ、かつ分岐鎖を形成した *iso*-$C_{7\text{-}9}$を目的生成物に設定した。

3. 結果および考察

本反応で得られた目的生成物収率は Pt-Mg/Beta の場合で45%と Pt-Mg/MFI の36%よりも高かった。このときの分解生成物の炭素数分布(Fig. 1)は C_6を軸に対称であり、一度の分解反応に留められたことを示している。さらに、Pt-Mg/Beta では分岐鎖を形成した分解生成物の選択性が高かった。また C_3, C_9の収率は Pt-Mg/MFI と比べて Pt-Mg/Beta で顕著に少なく、C_{12}→C_3+C_9の分解が起きにくいと予想される。反応機構の影響を把握するために、軽質成分($C_{3\text{-}6}$)に着目し、その生成経路の影響を速度解析により確認した。

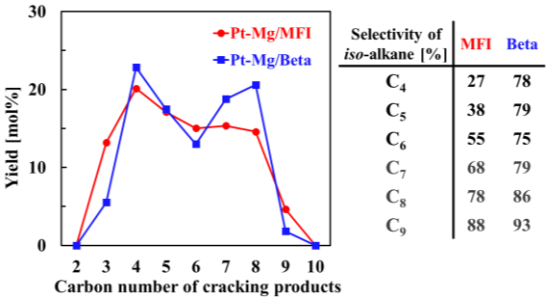


Fig. 1 Distributions of cracking products

速度解析では $C_{3\text{-}6}$の生成経路として、分岐鎖が1つの C_{12}異性体(*MonoB*-C_{12})の分解(Path 1)、分岐鎖が複数の C_{12}異性体(*MultiB*-C_{12})の分解(Path 2)、*iso*-$C_{7\text{-}9}$の過分解(overcracking)の3経路に区分した。$C_{3\text{-}6}$の収率を経路ごとに計算した結果(Fig. 2)、Pt-Mg/MFI では Path 1の割合が多い一方、Pt-Mg/Beta では Path 2の割合が多い。また、両触媒で過分解の抑制が確認された。

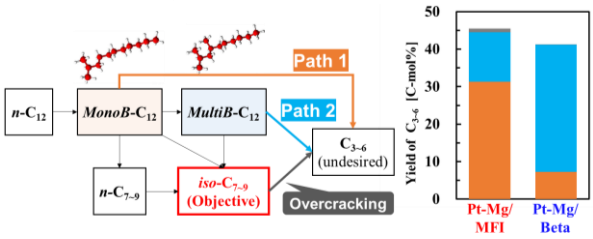


Fig. 2 Calculated yields of $C_{3\text{-}6}$ for each pathway

既報の反応機構[3] (Fig. 3)を踏まえると、Path 2は分岐鎖を有した *iso*-$C_{4\text{-}8}$のみが生成する Type A の分解反応経路(C_3, C_9や *n*-$C_{4\text{-}8}$は生成しない)に相当する。したがって Pt-Mg/Beta を用いた場合、C_{12}異性化反応により複数の分岐鎖が形成したのちに、*MultiB*-C_{12}の分解反応が起こるため、*iso*-$C_{7,8}$を選択的に生成し、収率が向上したと示唆される。

また、分解反応で生成する炭化水素の分布は Fig. 3に示した反応機構の Type によって制御される。Pt-Mg/Beta により生成された C_3成分が $C_{4\text{-}6}$成分と比較して少ない傾向(Fig. 1)は、細孔特性と酸特性(Si/Al 比や Mg 担持量の変更による酸強度と酸量)が異なる触媒を用いた際にも観察された。速度解析と反応機構から考えると、複数の分岐鎖の形成(*MultiB*-C_{12})が可能な触媒が本反応系に有効であると考えられる。

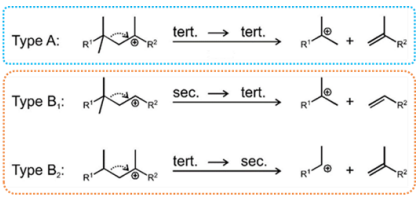


Fig. 3 Reaction mechanism of hydrocracking [3]

1) H. Fujitsuka *et al.*, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, **63**, 297-307 (2020)
2) 木村健太郎ら, 第38回ゼオライト研究発表会講演予稿集, B9 (2022)
3) J. Weitkamp, *ChemCatChem*, 4(3), 292-306 (2012)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

水銀除去

[2E01-2E02] 水銀除去 (1)

座長:山浦 弘之(愛媛大学)

2023年10月27日(金) 09:00 〜 09:45 E会場 (7F-702号室)

[2E01] 水銀の環境中での動態- フィールドワークから見えてくること

○中澤 暦[1]（1. 富山県立大学）

09:00 〜 09:30

[2E02] バーゼル条約に基づく水銀廃棄物の輸入手続きに関する課題

○岩瀬 博樹[1]（1. 野村興産株式会社）

09:30 〜 09:45

©公益社団法人 石油学会

水銀の環境中での動態- フィールドワークから見えてくること

(富山県立大学*) ○中澤（なかざわ） 暦（こよみ）*

1. 緒言

我が国の一次エネルギー供給は石油 (36.3%) が最も多く、次いで石炭(25.4 %) (2021年) である[1]。脱炭素の観点から日本国内におけるエネルギー源のバランスについては様々な議論がなされてきた。しかし、太陽光、原子力といった大型の設備投資や相応の安全対策が必要なエネルギー源は遠隔地等でのエネルギー供給の主役になるには難しさがある。

演者は、2021年11月より、第63次南極地域観測隊(夏隊) 隊員として、昭和基地およびその周辺露岩域で観測・調査を行う機会を得た。昭和基地でのエネルギー供給源の主役はやはり石油であった。昭和基地への物資の輸送は年に1回、南極観測船「しらせ」によって運ばれる。昭和基地では約600kL/yearの石油 (軽油) が消費されている[2]。

以上のように石炭・石油などの化石燃料は我々の生活の様々な場面で使われ、生活を豊かにしてきた。一方、化石燃料の燃焼により硫黄酸化物や窒素酸化物に代表される環境汚染物質が大気中に放出される。そのひとつに水銀がある。

水銀はごく微量でも生物やヒトへの影響が現れる。我が国で1956 年に公式に確認された水俣病は、アセトアルデヒド酢酸設備内で生成されたメチル水銀化合物が工場排水に含まれて排出され、水俣湾内の魚介類を汚染し、その体内で濃縮されたメチル水銀化合物を保有する魚介類を地域住民が摂食することによって生じたものと認められる（政府見解）。とされる環境破壊であり、甚大なヒト健康影響をもたらした。今日においても水銀は世界中で使用されており、その管理は依然重要な課題である。ヒト健康に関する観点から、そのリスクに関する議論がなされてきており、サプライチェーンを通じた水銀の管理と環境中での動態の解明は喫緊の課題となっている。世界的な水銀規制への関心とともに、2017年8月には水銀に関する水俣条約が発効された。

水銀の環境への主な排出要因として、石油を含む化石燃料の燃焼、小規模金採掘活動による水銀の利用、森林火災などのバイオマス燃焼、火山の噴火、気候変動により永久凍土等にシンクされたものの再放出等がある。これら人為由来・自然由来発生源より環境中に放出される。演者らの研究グループでは環境中水銀の動態解明を主要な研究テーマとしてきた。演者はこれまでに、水銀発生源近傍[3) -5)]と発生源から遠く離れた遠隔地[6) 7)]で環境試料を採取して研究を進めてきた。

本講演では周囲に水銀排出源のない昭和基地内で、演者がフィールドワークを行って大気中水銀を観測した結果について述べる。

2. 調査地および方法

調査は南極大陸・昭和基地 (69°00’ 14.4” S, 39°34’ 46.7” E) (**Fig.1**) 内で行った。昭和基地周辺には大気中水銀の発生源は存在しない。一方、昭和基地内の水銀の点源発生源として、発電施設とごみ焼却施設が存在する。発電施設は2か所存在する。昭和基地全体の電源供給のために、発電機A (300 kVAディーゼル発電装置、第3号軽油 (JP-5を一定割合で混合することもある) 使用)が稼働している (**Fig.2 (A)**)。また、大型大気レーダー (PANSY) 観測用として発電機B (150kVAディーゼル発電装置、第3号軽油使用) による電源の確保が行われている (**Fig.2 (B)**)。ゴミ焼却施設は昭和基地内に1か所存在する (負圧燃焼方式、一般廃棄物焼却ブロック



Fig.1 Photo of Syowa station

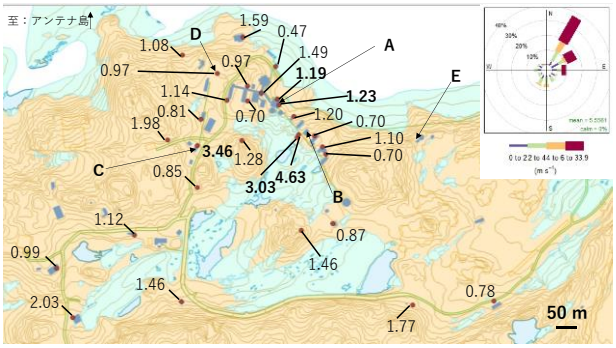


Fig.2 Vertical distribution of atmospheric Hg concentration and the wind rose observed at Syowa station. (A) Power plant A building, (B) Power plant B for PANSY radar observation building, (C) Incinerator building, (D) Principle observation building, (E) atmosphere observation building,

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

式)[2] (**Fig.2 (C)**)。

大気中水銀の観測は、設置型水銀モニター(AM-5 日本インスツルメンツ社製)、パッシブサンプラー[1) 2) 3)]、携帯型水銀モニター(EMP-3 gold+、日本インスツルメンツ社製)の3通りの方法を用いて大気中水銀を観測した。これらの方法は商用電源供給等の関係から使い分けた。

設置型水銀モニターは昭和基地内基本観測棟 (**Fig.2 (D)**) に設置した[7]。昭和基地には、基地から放出される汚染物質の影響を受けない大気観測小屋 (**Fig.2 (E)**) が昭和期基地の南側に存在する。しかし、本研究で用いた水銀モニターにはアルゴンガスボンベが必要であり、ロジスティックの関係から基本観測棟に設置した。すなわち、装置を梱包した十数キロの大型の箱複数梱と、7m^{3}のアルゴンガスボンベを抱えてガレ場を数百メートル歩いて運搬するのは限られたリソースでは困難だったためである (もとよりかなり前段階での許可も必要だったかもしれない) 。一方、基本観測棟内での設置が難なく済んだかといえば、そうでもなかった。現在、昭和基地の建物の多くは雪の吹き溜まり (スノードリフト) よって建物が埋もれてしまうのを防ぐため、高床式の建築様式が採用されている[8]。設置型水銀モニターを設置した基本観測棟も高床式であり、当然ながら機器の設置場所も2階であった。基本観測棟の前に到達した瞬間、外階段と7m^{3}のアルゴンガスボンベを交互に見て呆然とした。結局、7m^{3}のアルゴンガスボンベは男性隊員4人がかりで2階へと運ばれることとなった。この失敗を糧に、次年夏に北極観測船「みらい」に設置型水銀モニターを搭載した際[9]には、小型のガスボンベ二本を使用することを迷わず選択した 。

調査期間内の卓越風向は北北東であった[10]。昭和基地にはさまざまな施設があるが、設置型水銀モニターを設置した基本観測棟に対して、これらの施設は東から南側にある。風向の頻度は東から南南西にかけて10 % 以下であり、基地の影響は直接受けていないと考えられる。設置型水銀モニターには自動校正器 (MGA-1 日本インスツルメンツ社製) を附属させ、24時間毎に自動校正を行った。AM-5はアルゴンをキャリアガスとしたAtomic Fluorescence Spectroscopy (AFS) 金アマルガム-原子蛍光光度法である。検出限界は0.1 ngである。観測期間は2021年12月30日から2022年1月30日までの約1か月間である。



Fig.3 Observation of atmospheric mercury concentration by passive sampling method. We installed 30 passive samplers around Syowa station on foot.



Fig.4 One of ice free area, Skallen. The authors went there by the helicopter (operated by Japan Maritime Self-Defense Force) and stay several days for fieldwork.

パッシブサンプラーは大気中水銀の平面分布を把握するため昭和基地内の野外30 箇所に設置した (**Fig.3**) 。パッシブサンプラーは水銀が金とアマルガムを作りやすい性質を利用して演者らが開発を行ってきた[3)-5)]。すなわち、φ15 mm 石英繊維ろ紙に30 nm 厚の金を蒸着させた石英繊維ろ紙 (水銀パッシブろ紙) をテフロン製の容器に格納し、環境大気中に一定期間曝露させる仕組みである。商用電源を必要とせず、環境大気中水銀濃度の平面分布の把握に有用である。暴露期間は12月30日～1月26日までの約1か月とした。

隊員は通常、昭和基地内で生活する。しかし演者は露岩域 (氷床に覆われていない地域) への宿泊付き出張調査へ出ることがあった (**Fig.4**) 。観測隊が長年調査を実施している露岩域の地点のいくつかには、小さな観測小屋が設置されていた。エネルギー供給の主役はやはり石油であった。すなわち、小屋のいくつかには発電機が設置されていた。皆で手分けして軽油を発電機に給油して必要な時のみ発電機を回して利用した。小屋はあっても人数が多い場合は小屋のまわりにテントを立てて過ごした。宿泊場所にはアデリーペンギンが訪ねてくる場合もあり、隊員達は、よく作業そっちのけで写真を撮ったり見とれたりした。以上のような状況であったためパッシブサンプラーの設置と回収日は演者が昭和基地に滞在したタイミングで行った。

大気に曝露させた水銀パッシブろ紙は、プラスチックケースに収納して密封したうえでハイバリア袋 (AP-1826) で二重に密封した。外気によるコンタミネーションを避けて日本に持ち帰った。持ち帰った水銀パッシブろ紙は速やかに分析に供した。水銀パッシブろ紙に吸着した水銀量は、Cold vapor Atomic absorption spectrometer (CVAAS) 加熱気化冷原子吸光光度法 (MA-2000 日本インスツルメンツ社製)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

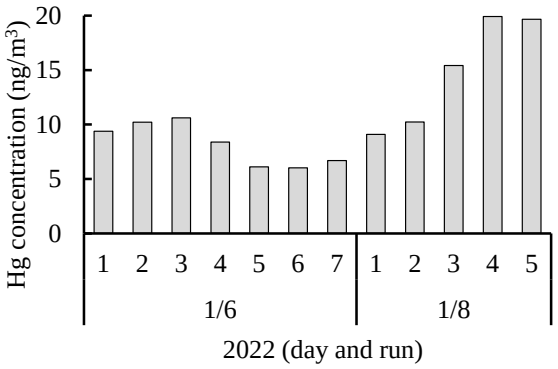


Fig.5 Hg concentration observed at the inside of power plant building, Syowa station.



Fig.6 Inside of power plant A building

で定量した。認証標準試料 (Lichen CRM 482) を用いて分析精度の確認を行った。

パッシブサンプラーで得られた水銀の吸着量から大気中水銀濃度への換算は一次回帰式を用いた。すなわち基本観測棟で連続観測している設置型水銀モニターと同地点にパッシブサンプラーを設置し、パッシブサンプラーの暴露期間と同じ期間の平均大気中水銀濃度を水銀モニターから得られるデータセットとし、原点を通る一次回帰式を作成した。

携帯型水銀モニターは、金アマルガム濃縮原子吸光光度法を用いて測定する装置である。EMP-3にGold＋ユニットを取り付けることで一般環境大気が測定可能である。検出限界は 0.002 ng である。携帯型であり内臓電源を用いて観測が可能である。本研究では発電棟内での大気の観測に使用した。

３．結果および考察

〈バックグラウンド地点での大気中水銀濃度〉

観測期間内の大気中水銀濃度の平均は 1.01 (標準偏差 0.21、0.36-1.83 (最小-最大)) ng/m^{3}であった[11]。過去に日本隊が大気中水銀を観測した例はないため、南極大陸の他の地域で観測された平均値ではあるが、それらの結果と同レベルであった (0.6～1.06 ng/m^3) [12]。

〈昭和基地内大気中水銀濃度の平面分布〉

昭和基地内の大気中水銀濃度平面分布観測から得られた平均値は1.05±0.47 (0.29-2.10) ng/m^{3}であった。大気中水銀濃度が比較的高濃度であったのは、焼却炉と発電棟B付近であった。調査期間の卓越風向は北北東であり (**Fig.2 右上**) これらの調査地点は焼却炉と発電棟Bの風下であった。一方で基地全体の発電を担う発電棟Aからの影響は明らかにできなかった。これは発電棟Aの風下側にパッシブサンプラーを設置しなかったことがその要因の一つと考えられる。

〈発電棟A内での水銀濃度〉

発電棟A内でパッシブサンプラーを設置すると 2.71 ng/m^3 であった。また、携帯型水銀モニターでは11.0±4.8 (6.0-19.9) ng/m^3 (n=12) (**Fig 5**))であり、南半球のバックグラウンド濃度 (1.3 ng/m^3)[12]の8.4倍高濃度となった。発電棟A付近での大気中水銀濃度は設置地点が発電棟A煙道より風上側であったことから高濃度の大気中水銀が観測されなかった。しかし、発電棟A内の観測結果から発電棟Aの煙道から大気へ水銀が放出されていると考えられた。

ではヒト健康の面からはどうであろうか？環境省は、水銀蒸気の長期暴露に係る指針値として、40 ng/m^{3}を提案している[13]。今回、発電棟A内での長期観測は実施できなかった。そのため発電棟A内での大気中水銀の変動について不確実性を含む結果であるが、本研究で得られた最大値は 19.9 ng/m^{3}であった。

昭和基地の発電棟A (**Fig.6**) の2階部分には洗面、風呂、便所の他、葉物野菜等の水耕栽培を行う部屋(生野菜は観測隊にとって貴重であり、農協の愛称で管理されている) 等が存在する。(気密性のそれほど良くない) 扉を1枚はさんだ洗面所に置いた私物の白いコップの外側は、約1か月経つとうっすらと灰色になっており、粒子状物質の沈着も懸念される(残念ながら観測は行っていない) 。通常、発電棟Aの2階に隊員が常駐することはまれであると考えられるが、発電棟Aと他の棟は渡り廊下で接続されている。

今回の結果からはヒトの健康に直接影響を受ける濃度レベルの濃度は観測されなかった。しかし、昭和基地での越冬期間は外気が－34℃ (2022年、最低気温) [10] まで低下するため、基地内の建物は外気を遮断する気密性に優れている。そのため、換気が十分になされていないとすれば発電棟A内の大気中水銀濃度が今回観測した最大値よりも増加することも十分に考えられ、隊員の健康リスクを考慮すると通年の観測は重要であろう。

４．まとめ

昭和基地のような周囲に大気中水銀の発生源の存在しない地点では、ごく小さな点源発生源であっても環境大気中への水銀の放出を評価することができることが分かった。また、発電棟内での大気中水銀濃度は、最大で 19.9 ng/m^3 となり、今後棟内の換気などの対策を行うことが望ましいと考えられた。今後は、大気中水銀濃度を観測した場所と同地点で採取した土壌中水銀濃度との比較を行い、基地から放出された水銀の沈着状況との関係も明らかにする予定である。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

フィールドでの観測は、実際に赴くまで現場の様子を想像できないことが多い。今回、演者は初めて南極地域観測隊に参加した。今回の例であれば、水銀モニターの設置場所が2階だったこと、発電棟の内部の様子等は赴くまで情報がない状態であった。現地には当然ながら基地にはコンビニエンスストア、通信販売はないため、資材の追加の調達は不可能である。そのため、想像力を働かせた入念な準備とその場での臨機応変さが重要になる。

演者はこれまでにもフィールドワーク調査を行ってきたが、限られた人的・物的資源で調査・観測を行うことの重要性について改めて考える機会となった。

５．謝辞

本研究を遂行するにあたり環境研究総合推進費(JPMEERF20205R03) 、科研費　挑戦的研究　(萌芽) (19K22937)、科研費　基盤C (18K04413) の支援を受けた。また現地での調査にあたっては第63次南極地域観測隊隊員の石川　嵩 (気象庁) 、萱島　拓郎 (環境省)、観測および解析にあたっては、永淵　修 (福岡工業大学)、三ツ井亮洸 (日本インスツルメンツ株式会社)、 渡辺朋亮 (日本インスツルメンツ株式会社) の 諸氏に多大なる支援をいただいた。記して謝意を表します。

1)経済産業省　エネルギー庁　日本のエネルギー2021 年度版 <https://www.enecho.meti.go.jp/about/pamphlet/energy2021/001/> 2023年9月18日参照.

2) 南極観測センター編集、 基地要覧 2021年 (第33版)

3) 永淵　修、中澤　暦、井上隆信、Rosana Elvince、川上智規、尾坂兼一、金藤浩司、インドネシアスマトラ島ブンクル州における極小規模金採掘・精錬地区の環境媒体中水銀濃度とそのヒト健康リスク評価, 環境科学会誌 31 (2) 43-58 2018.

4) Nakazawa, K., Nagafuchi, O., Kawakami、T., Inoue T., Yokota, K., Serikawa, Y., Basir, C., Elvince R., Human health risk assessment of mercury vapor around artisanal small-scale gold mining area, Palu city, central Sulawesi, Indonesia, Ecotoxicology and Environmental Safety. 124 155-162 2016. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.09.042

5) Nakazawa, K., Osamu Nagafuchi, Tomonori Kawakami, Takanobu Inoue , Rosana Elvince , Koji Kanefuji , Isrun Nur , Mery Napitupulu, Muhammad Basir-Cyio, Hazumu Kinoshita, and Ken'ichi Shinozuka, Human health risk assessment of atmospheric mercury inhalation around three artisanal small-scale gold mining areas in Indonesia, Environmental sciences; Atmospheres,1, 423-433, 2021.

6) 中澤　暦、永淵　修、篠塚賢一、木下　弾、西田友規、菱田尚子、三宅隆之、2012年と2017年の秋季の自由対流圏に属する乗鞍観測所で観測した大気中水銀の動態　環境科学会誌　32 (6) :189-192, 2019.

7) 木下　弾、永淵　修、中澤　暦、横田久里子、自由対流圏における大気中水銀の起源と輸送経路の関係-富士山体における観測-, 環境科学会誌, 29 (6) 285-292, 2016.

8) 石沢賢二、シリーズ「南極観測隊の生活を指させる技術」第5回雪の吹き溜まりから建物を守る, 公益財団法人日本極地研究振興会 < https://kyokuchi.or.jp/> 2023年 9月15日参

9) 永淵　修、中澤　暦、大浦　一貴、篠塚　賢一、末吉　哲雄、山本正伸、渡辺　朋亮、三ツ井　亮洸., Time-series variation for Gaseous elemental Mercury (GEM) from northern Pacific to the Arctic Ocean in the Summer to early autumn of 2022. 地球惑星科学連合年次大会、2023.

10) 気象庁過去の天気 https://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php?prec_no=99&block_no=89532&year=&month=&day=&view= , 2023年 9月15日参照

11) 中澤　暦、永淵　修、伊村　智、渡辺智亮、三ツ井亮洸、2022年1月に昭和基地で観測された大気中水銀濃度の変動、地球惑星科学連合年次大会、2023.

12) Angot H., Magand, O., Helmig, D., Ricaud, P/. Quennehen, B., Gallee, H., Guasta, D., M., Sprovieri, F., Pirrone, N., savarino, J., Dommergue, A. New insights into the atmospheric mercury cycling in central Antarctica and implications on a continental scale, Atmospheric Chemistry and physics, 16, 8249-8264, 2016.

13) 環境省　水銀にかかる健康リスク評価について、https://www.env.go.jp/council/toshin/t07-h1503/mat_02-3.pdf, 2023年 9月15日参照.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

バーゼル条約に基づく水銀廃棄物の輸入手続きに関する課題

（野村興産㈱）岩瀬（いわせ）　博樹（ひろき）

１．はじめに

水銀に関する水俣条約（以下、「水俣条約」という。）は、2013 年 10 月に熊本市・水俣市で開催された外交会議において採択され、2017 年 8 月 16 日に発効された。この条約は、水銀及び水銀化合物の人為的排出から人の健康及び環境を保護することを目的としており、採掘から流通、使用、廃棄に至る水銀のライフサイクル全体にわたる適正な管理と排出の削減を定めるものである。野村興産㈱は、1973 年の創業以来、水銀製錬に関する技術を基盤に、水銀廃棄物の適正処理を行っており、水俣条約の採択、発効を契機とし、海外で発生した水銀廃棄物処理に取り組んできた。その多くは東南アジア諸国で発生した石油天然ガス産業から排出された水銀廃棄物である。海外で発生した水銀廃棄物を輸入、処理をする場合には有害廃棄物の国境を超える移動及びその処分の規制に関するバーゼル条約（以下、「バーゼル条約」という。）に則った手続きが必要である。本稿ではバーゼル条約の手続きの概要及び課題について述べる。

２．バーゼル条約の手続き及び課題

バーゼル条約では、輸出に先立つ事前通告・同意取得の義務が課せられている。輸出国政府から輸入国政府へ事前通告が送付され、輸入国政府は事前通告の内容を確認するために、輸入者から必要な情報を収集する。輸入国政府は事前通告の内容を確認した後に、輸出国政府へ同意回答を送付する。この時点で輸出者は有害廃棄物の輸出が可能となる。また、通過国がある場合には、同様に輸出国は同意回答を得る必要がある。これらの手続きを進めるうえで、これまで経験した課題について述べる。

事前通告書は、輸出国側で作成することになるが、日本のバーゼル条約の手続きに則した内容であることが求められる。記載内容について日本と解釈が異なるケースもあり、このような場合には事前に双方の関係省庁に確認し、準備を進めることになる。これらの確認に時間を要し、許可取得が遅れ実際の輸出入が遅れることもある。このような手続きの課題の他に実際の処理に関する課題もある。

野村興産では水銀廃棄物を焙焼し水銀を回収する処理を行っている。水銀廃棄物には水銀以外の有害重金属を含有しているケースも多く、組成分析及び焙焼試験を行い、処理条件を決定している。日本国内で同様の案件がある場合には、サンプルを受領し、自社で分析、処理試験を実施した後に受入することが多い。しかし、海外で発生した水銀廃棄物を日本国内に輸入する場合には、分析試験目的の輸入手続きに従って輸入する必要がある。通常の廃棄物の輸入手続きと比較すると提出書類は簡素化されてはいるが、基本的には輸入の手続きが必要であることには変わらない。そのため、サンプルは輸入せず、水銀廃棄物の排出状況、輸出国での分析表、現物の写真等から、これまでの水銀廃棄物処理の経験を踏まえ、処理条件を検討している。受入後に組成分析及び処理試験を行うことになるが、事前に入手した分析値と異なる場合には、処理条件が変更となることから、事前に検討した処理費を見直す必要がある。

これらの課題については、関係省庁の判断を仰ぎながら、輸出者との調整を進め、地道に対応していく他はないと考えている。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

水銀除去

[2E03-2E06] 水銀除去 (2)

座長:金田 英伯((株)INPEXソリューションズ)

2023年10月27日(金) 09:45 〜 10:45 E会場 (7F-702号室)

[2E03] 水溶液中における活性炭の水銀吸着特性の検討

○高橋 昂佑[1]、山浦 弘之[1]、山口 修平[1]、八尋 秀典[1] （1. 愛媛大学）

09:45 〜 10:00

[2E04] 水銀含有バイオガスを原料とした合成燃料の生成

○幾島 賢治[1]、幾島 將貴 [1]、八尋 秀典[2]、山口 修平[2]、山浦 弘之[2]、萩尾 広典[3] （1. IHテクノロジー株式会社、2. 愛媛大学、3. 萩尾高圧容器株式会社）

10:00 〜 10:15

[2E05] かん水などからのリチウム回収のための吸着剤および吸着システムの開発

○菅 伸治[1]、山縣 亮介[1]、吉塚 和治[2] （1. レアメタル技研株式会社、2. 北九州市立大学）

10:15 〜 10:30

[2E06] 無添着炭を用いた石油類中の金属水銀除去

○山浦 弘之[1]、山口 修平[1]、八尋 秀典[1]、幾島 嘉浩[2] （1. 愛媛大学、2. IHテクノロジー(株)）

10:30 〜 10:45

©公益社団法人 石油学会

水溶液中における活性炭の水銀吸着特性の検討

(愛媛大) ○髙橋昂佑・山浦弘之・山口修平・八尋秀典

1. 緒言

我々は，これまでに水中における 0 価および 2 価の水銀に対する活性炭の吸着挙動について検討し，0 価水銀（Hg^0）吸着量が高い活性炭が必ずしも 2 価水銀（Hg^{2+}）に有効な吸着剤とはならないことを報告した．[1]本研究では，活性炭および酸性官能基を導入したシリカの Hg^{2+}吸着量に与える pH の影響について検討した．

2. 実験

2.1 活性炭吸着剤

市販活性炭 AC1（BET 比表面積＝1560 m^2/g），AC2（1320），シリカ（110）を用いた．

2.2 有機修飾シリカの調製

カルボキシ基修飾シリカ SiO_2-COOH は既報 [2]に従って調製した．シリカ（触媒学会参照触媒 JRC-SIO-6）と末端がニトリル基のシランカップリング剤 CPES（3-シアノプロピルトリエトキシシラン）を用いてトルエン中で 100 ℃，24 h 還流することでシランカップリングを行い，ニトリル基を持つシリカ（SiO_2-CN）を調製した．得られた SiO_2-CN を 48%硫酸で還流し，洗浄・乾燥させてニトリル基を加水分解した SiO_2-COOH を得た．

2.3 バッチ式吸着試験

バッチ式吸着試験により水中の水銀吸着量測定を行った．0.5 mg/L の Hg^{2+}水溶液は市販の水銀標準液を希釈し，0.05 M NH_3 水溶液あるいは 0.05 M HCl を用いて pH を調節した．この水銀含有水溶液 50 mL（Hg^{2+}量 ＝ 約 25 μg）と吸着剤 0.01 g を三角フラスコに加え，25 ℃，3 h で吸着実験を行った．反応前後の溶液の水銀濃度を原子蛍光分析装置（PE-1000, NIC）で測定し，吸着剤 1 g あたりの水銀吸着量 q（μg/g）を求めた．

3. 結果と考察

Fig. 1 に 2 種類の市販活性炭（AC1，AC2）の Hg^{2+}吸着量の pH 依存性を示す．pH が 3 においてはどちらも約 1200 μg/g 程度の Hg^{2+}吸着量を示し，pH が 5 から 7 にかけて増加し，8 以降は約 2200 μg/g で Hg^{2+}吸着量は飽和した．このように両者が同様な吸着量の pH 依存性を示したことは吸着剤の表面積や細孔分布の各物性で一義的に吸着量が決まるものではないと推定できる．Hg^{2+}は pH によって $Hg(OH)_2$，HgClOH，$HgCl_2$ の 3 種類の化学種が支配的となることが報告されており [3]，例えば，吸着剤と水銀化学種との相互作用について検討する必要があるのかもしれない．

次に有機修飾前後のシリカの Hg^{2+}吸着性能評価を Fig. 2 に示す．シリカを用いた場合，pH が 3 における吸着量は AC1，AC2 活性炭（約 1200 μg/g 程度）よりも大幅に低く，約 100 μg/g であった．未修飾シリカは pH が 3 から 9 にかけて吸着量が緩やかに増加し，約 1800 μg/g に達した．この変化は Fig. 1 の活性炭の吸着挙動と類似しており，前述した水銀化学種との関係で説明できるかもしれない．一方，有機修飾シリカでは pH が 3 から 5 にかけて吸着量が大きく増加し，7 以降で約 2000 μg/g の吸着量で飽和し，活性炭の同 pH 領域の吸着量に近づくことがわかった．このようにカルボキシ基の導入は，特に pH が 5 から 7 の領域で Hg^{2+}吸着量を特異的に増加させる効果があることがわかった．

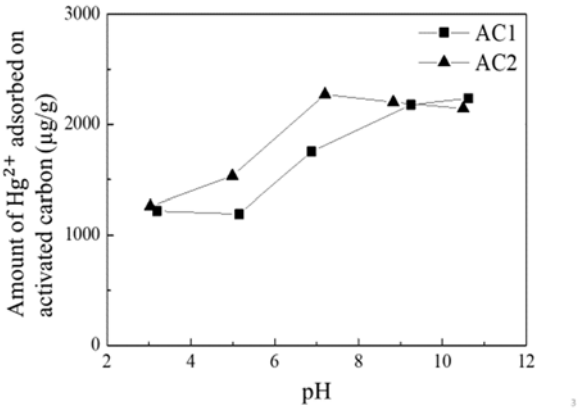


Fig. 1　pH dependence of Hg^{2+} adsorption on AC1 and AC2

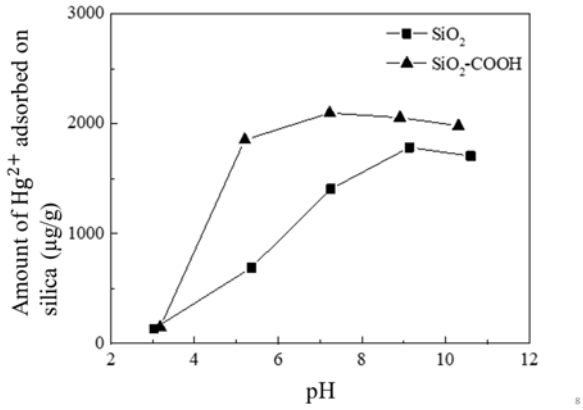


Fig. 2　pH dependence of Hg^{2+} adsorption on silica

1) 高橋昂佑，山浦弘之，山口修平，八尋秀典，第 52 回石油・石油化学討論会，1F05 (2022)
2) S. Fiorilli et al., *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 16725
3) K. Fu et al., *Environ. Sci. Technol.*, **54** (2020) 16212

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

石油学会 大阪大会（第53回石油・石油化学討論会）

バイオマスガスを原料とした合成燃料の生成工程への硫化水素除去技術及び水銀除去技術の適応性

（IH テクノロジー㈱*・萩尾高圧㈱**・愛媛大学***・○幾島賢治(いくしまけんじ)*、幾島將貴(いくしままさたか)*、萩尾広典(はぎおひろのり)**
，山浦弘之(やまうらひろゆき)***、山口修平(やまぐちしゅうへい)***、八尋秀典(やひろひでのり)***）

１．背景

生ごみ、糞尿等の発酵で生成されたバイオマスガスでの発電は既にくるるん（佐賀県）等が注目されている [1)]。また、バイオマスガスを原料として図-1の合成燃料（e-fuel）はカーボンニュートラル燃料として注視されている。

なお、バイオマスガスに含まれる硫化水素と水銀が合成ガス製造触媒及び FT 合成触媒の劣化を誘引するため、硫化水素除去及び水銀除去が必須となる。

著者らは、硫化水素除去材の開発で技術進歩賞受賞後 [2)]、2 カ所の製油所で、また、水銀除去材の開発で技術進歩賞受賞後 [3)]、9 カ所の製油所で稼働させている。これらの実績から合成燃料の生成工程へのこれら除去装置の適応性の可能性を検証した。

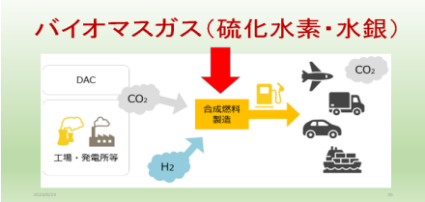


図-1　合成燃料の製造工程

２．小規模実験方法

2.1 試料調製

活性炭に遷移金属を添着した硫化水素除去材を調製した。更に、温度、圧力等の賦活条件を調整しながら、比表面積、細孔容積、酸性官能基量等の異なる水銀除去材を調製した。

2.2 実機での評価実験

①硫化水素除去

実装置は直径 3m、高さ 15m で、入口と出口の硫化水素量を検知管（GASTEC 製 4LK）で測定した。

②水銀除去

実装置は直径 2m、高さ 8m で、入口と出口の水銀量を日本インスツルメンツ製（PE-1000）で測定した。

３．実機での評価実験結果及び考察

3.1 硫化水素除去材の性能

図-2 の実機の稼動条件は圧力 0.8Mpa、温度 200℃、流速 40KL/h である。出口の硫化水素濃度は稼動 30 日で 0.05ppm 以下、90 日で 0.05ppm 以下、120 日で 0.05ppm 以下、180 日で 0.05ppm 以下であった。現在まで、適宜、除去材を交換しながら、順調に稼動ている。



図-2 硫化水素除去装置の全景

3.2　水銀除去材の性能

図-3 の実機の稼動条件は圧力 0.2Mpa、温度 50℃、流速 40KL/h である。出口の水銀濃度は稼動 300 日で 1 ppb 以下、400 日で 1ppb 以下、500 日で 1ppb 以下、600 日で 1ppb 以下であった。現在まで、適宜、除去材を交換しながら、順調に稼動している。



図-3 水銀除去装置の全景

４．まとめ

バイオマスガスと二酸化炭素を原料とした合成燃料が注視されており、触媒の劣化等の防止のため、硫化水素除去及び水銀除去が急務である。

船舶・陸上輸送の悪臭防止に貢献した硫化水素除去装置及び原油の多角化（廉価）に貢献した水銀除去装置の稼働実績の結果から、バイオマスガスを原料とした合成燃料の生成工程に使用できると思われる。合成燃料は、原油由来の石油製品と分子構造が同等のため既存インフラが使用可能で、カーボンニュートラル燃料の基軸になると思われる。

（引用文献）

1）くるるんのパンフレット
2）幾島賢治、八尋秀典、鳥取大会石油･石油化学討論会講演要旨，2017
3）幾島賢治、八尋秀典、熊本大会石油･石油化学討論会講演要旨，2020

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

かん水などからのリチウム回収のための吸着剤および吸着システムの開発

（レアメタル技研㈱*・北九州市立大学**　○菅伸治(かんしんじ)*、山縣亮介(やまがたりょうすけ)*、吉塚和治(よしづかかずはる)**）

１．背景

環境負荷低減のため、EV 需要が増加し、リチウムイオン電池(LIB)の生産増が大きなトレンドとなっている。これに伴い鉱石以外のリチウム源からのリチウム回収にも注目が集まっている。当社は、リチウム回収用吸着剤[1)]の工業化およびリチウム回収プラントによる社会貢献を意図して、2021 年 10 月に起業した。この 2 年間の活動状況とかん水などからのリチウム回収に対する今後の展開について報告を行う。

表-1　LIB の世界市場[2)]

	2021年見込	2020年比	2025年予測	2020年比
xEV用	8兆1,780億円	184.2%	9兆3,890億円	2.1倍
小型民生用	1兆7,319億円	96.6%	1兆8,455億円	102.9%
ESS／UPS／BTS用	6,027億円	129.5%	1兆　970億円	2.4倍
合　計	10兆5,126億円	157.0%	12兆3,315億円	184.1%

２．実験方法

吸着剤の評価装置の一例を図 - 1 に示した。Li 含有サンプル液などを定量ポンプで吸着カラムに通液して、通液後のサンプル液を分割採取して、それぞれの Li 濃度を原子吸光光度計（島津製作所 AA-7000）にて各イオン濃度を分析した。また、Li 吸着後に水洗後、溶離剤を通液して、同様に溶離液を分割採取・定量分析して、溶離曲線を求めた。

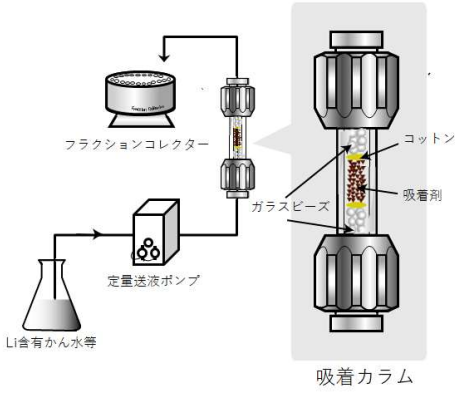


図-1 吸着剤評価装置の吸着例。

３．実験結果及び考察

3.1 陽イオンの溶出曲線

図 - 2 に Li を含む陽イオンを吸着剤カラムに通液後に溶離した際の溶離曲線を示した。Li のみを選択的に吸着可能であることを確認した。

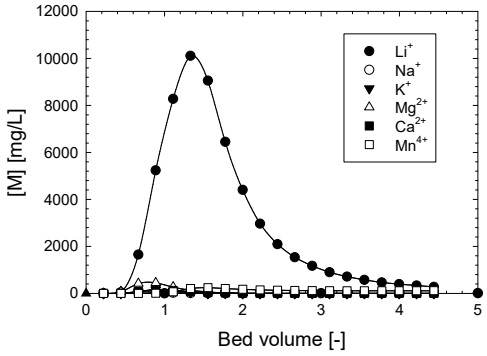


図-2　各イオンの溶出曲線

3.2　共存イオンの Li 吸着への影響

図-3 に各陽イオンが Li イオン濃度の数倍～数百倍共存する際の Li 吸着容量を確認した。各陽イオンが Li イオンの 500 倍以上共存しても、Li 吸着容量にはほとんど影響が無いことを確認した。

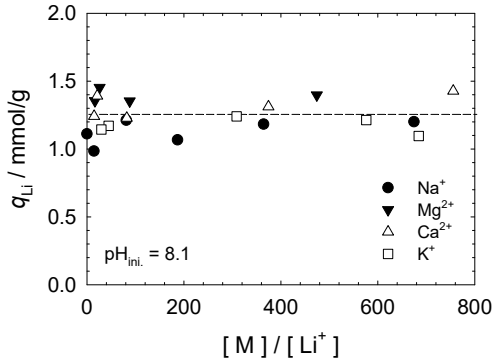


図-3 Li 吸着に与える共存イオンの影響

４．まとめ

Li を含むかん水などから、共存イオン存在下においても Li を選択的に吸着できる吸着剤の工業化を当社は目指している。実際のかん水や地熱水などからの Li 吸着例[3)]については当日報告する。

本研究は、北九州市環境未来技術開発助成金により費用の一部を助成していただいた。

（引用文献）

1）吉塚和治，特許第 5700338 号（2015）
2）“2022 電池関連市場実態総調査 上巻”，富士経済（2022）
3）吉塚和治、長野大会石油･石油化学討論会講演要旨（2022）

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

無添着炭を用いた石油類中の金属水銀除去

(愛媛大*・IH テクノ**) ○山浦弘之(やまうらひろゆき)*・山口修平(やまぐちしゅうへい)*・八尋秀典(やひろひでのり)*・幾島嘉浩(いくしまよしひろ)**

1. 緒言

石油精製過程において、微量水銀の除去には硫黄やハロゲンなどの化合物を添加して水銀除去性能を増加させた添着炭が用いられることが多いが、有害物の生成や溶出の恐れがあるため無添着炭の利用が望まれる。我々は、ヘキサン中での水銀吸着では活性炭の比表面積やマイクロ孔容積、酸性官能基量といった因子が吸着量に関与していると推定しているが [1]、原料や製法が異なる活性炭間の比較では明確に因子を決定するのは困難であった。そこで、本研究では、熱処理によって酸性官能基量を変化させた活性炭を用いてヘキサン中での水銀吸着性能を評価した。また、水銀吸着性能に共存物質の官能基が及ぼす影響について検討した。

2. 実験

表面酸性官能基量を制御するために、市販活性炭を N_2 流通下において 400、700、900 °C で 5 h 熱処理した。酸性官能基量の評価を Boehm 滴定により行った。

約 0.5 mg/L の金属水銀含有ヘキサン溶液 20 mL と吸着剤 0.01 g を三角フラスコに加え、 25 °C、3 h 攪拌し、反応後の溶液の水銀濃度を原子蛍光分析装置（PE-1000, NIC）にて測定し、吸着剤 1 g あたりの水銀吸着量 q (μg/g)を求めた。

3. 結果と考察

熱処理前の市販活性炭の BET 比表面積は 1320 m^2/g であり、N_2 流通下 400-900 °C の熱処理後も 1337-1352 m2/g であることから、本熱処理は BET 比表面積にほとんど影響を与えないことがわかった。一方、熱処理温度の増加とともに酸性官能基量が減少した。これらの熱処理した試料を用いて測定した水銀吸着量（比表面積あたりに規格化）と酸性官能基量との関係を Fig. 1 に示す。ヘキサン中での水銀吸着量は酸性官能基量の増加とともに単調に増加したことから、酸性官能基が水銀吸着量を決める因子の一つであることがわかった。

次に、酸性官能基への水銀の吸着能を推定するために、活性炭の簡略モデルとしてピレンを用い、ピレンの持つ酸性官能基の酸素原子に水銀が近づくと仮定して、B3LYP/LANL2DZ を用いて DFT 計算を行った。吸着エネルギー(E_{Ads})は生成系のエネルギーから原系の全エネルギーを差し引くことで求めた。アルコキシ基、エーテル基、カルボニル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基の 5 種類の酸性官能基で吸着エネルギーを検討した結果、E_{Ads} の値はカルボキシ基で負の絶対値が大きい値となり、5 種類の官能基の中で水銀と吸着した状態が最も安定であることが示唆された。

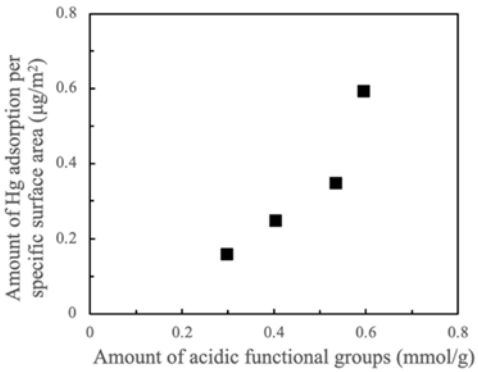


Fig. 1 比表面積あたりの水銀吸着量と表面酸性官能基量との関係

市販の無添着炭を吸着剤として、ヘキサンに 1-ヘキサノールあるいはヘキサン酸を混合させたときの水銀吸着量を調べた。混合量を 0~50 %まで変化させたときの水銀吸着量（q）を Fig. 2 に示す。1-ヘキサノールおよびヘキサン酸の混合割合を増加していくと、添加率 20-30 %までは q はほぼ一定で、それ以上になると徐々に低下した。混合割合が 30 %程度までは、溶媒分子のヒドロキシ基やカルボキシ基の水銀吸着に及ぼす影響が大きくないことがわかった。

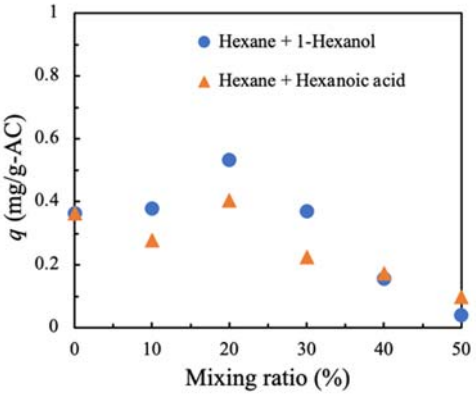


Fig. 2 水銀吸着量に及ぼす溶媒の影響

1) 山浦弘之, 櫻井隼斗, 山口修平, 八尋秀典, 幾島將貴, 幾島嘉浩, 第 50 回石油・石油化学討論会, 2B03 (2020)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

設備保全

[2F01-2F05] 設備保全 (4)

座長:牧下 知行(出光興産(株))

2023年10月27日(金) 09:00 ～ 10:15 F会場 (8F-中ホール)

[2F01] 回転機の高経年劣化に対する取り組み

○加藤 祐司[1] （1. 出光興産株式会社）

09:00 ～ 09:15

[2F02] 流動解析を用いた渦巻ポンプ接続ノズルにおける減肉・開孔の要因検討

○鈴木 伸也[1]、夏原 健太[1]、森永 正隆[1] （1. コスモ石油株式会社）

09:15 ～ 09:30

[2F03] 遠隔状態診断システムを活用した加熱炉信頼性の向上

○安藤 祐介[1]、加次 淳一郎[2] （1. 大阪国際石油精製株式会社、2. 千代田化工建設株式会社）

09:30 ～ 09:45

[2F04] APM Reliability powered by SmartSignal analytics

○Omar Atillo[1] （1. GE Digital Japan K.K.）

09:45 ～ 10:00

[2F05] ＡＩ解析技術を用いた保安情報活用プラットフォームの実用化に向けた取組

○内田 充[1]、野崎 隆生[1]、中村 博幸[1] （1. 一般財団法人石油エネルギー技術センター）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 石油学会

回転機の高経年劣化に対する取り組み

（出光興産株式会社）○加藤（かとう）　祐司（ゆうじ）

１．緒言

国内の多くの製油所と同様、弊社においても多くの事業所が稼動後50年間近く経過しており、これまで経験していない経年劣化要因による設備・装置の計画外停止も顕在化している。一方で、国内外の稼働信頼性に関わる統計データに着目すると、装置稼働年数（経年劣化）と運転可能時間率（稼働信頼性）とに明確な相関は無く、顕在不具合の改善・横展開および潜在不具合要因の発掘により、いかに計画外停止を最小化した設備管理を実現できるかが肝要である。

弊社動機械の計画外停止事例を要因分析した結果、近年は高経年劣化のような過去経験していない潜在不具合要因事例にシフトしており、その代表事例として動機械付属配管の不具合事例および改善に向けた取り組みについて紹介する。

２．付属配管不具合事例と改善に向けた取り組み

動機械付属配管の不具合事例として２事例を紹介する。

・湿性塩化物腐食による内面腐食事例

・配管溶接端部における疲労破壊事例

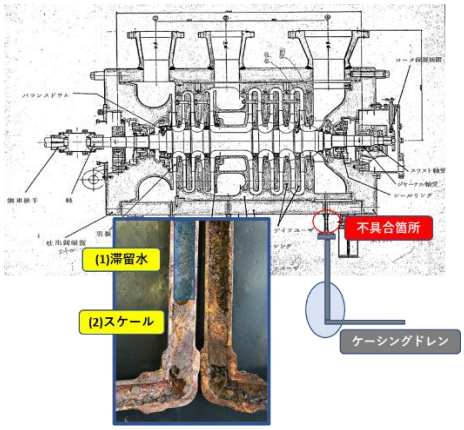


図１, 湿性塩化物腐食事例

共通の問題点は、機器固有の損傷要因に対して静機械の配管管理と同等の検査仕様での保全管理が不足していた点であり、これを踏まえて従来の動機械付属配管検査における検査範囲・周期設定および管理ツールといった仕組みそのものを全面的に見直した。

今後は見直した仕組みに基づく事業所毎での個別機器への検査計画および管理ツールへの反映が必要であるが、見直し対象が多数（対象機器配管・検査範囲）かつ既存の保有ツールに事業所間の差異もあることから、これら見直し活動のレベル感や効率化を目的に、全所ＷＧ体制での整備活動を開始した。

【ＷＧ課題】

・個別機器の損傷要因に基づく検査範囲および検査周期の見直し

・検査管理ツールの整備（付属配管リスト、スプール図、検査記録）

表１. 整備ツール一覧

ツール	反映情報	
①付属配管リスト	配管仕様	流体
		材質
		肉厚（ORG/MAT）
		温度（設計/常用）
		圧力（設計/常用）
		保温有無
		適用法規
	重要度評価グレード	
	損傷シナリオ	対象配管の使い方、役割
		損傷要因
	検査項目	検査項目名称
		検査周期
		検査範囲（全線/定点）
	直近検査記録	検査結果（肉測/目視）
		余寿命
②スプール図	ラインインデックス	←
	パイピングスペック	←
	検査定点	←
③検査記録	過去検査経歴	検査経歴（実施年/検査項目）
		検査記録（肉測/目視）
		補修経歴

３．今後の展開

本活動・課題対応を通じて、今後の動機械付属配管不具合事例の再発防止を達成するとともに、配管管理に関わる動機械保全担当者の技術力レベルの向上を達成する。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

流動解析を用いた
渦巻ポンプ接続ノズルにおける減肉・開孔の要因検討

（コスモ石油）○鈴木（すずき） 伸也（しんや） ・ 夏原（なつはら） 健太（けんた） ・ 森永（もりなが） 正隆（まさたか）

１．緒言

数値流体力学(Computational Fluid Dynamics; CFD)は、流体の運動に関する方程式をコンピューター上で解くことによって、流れのシミュレーションを行う解析手法である。本手法を用いてプラントの装置や配管の内部流動状態を解析することは、設備保全においてもトラブル対応やリスク評価等の検討に有効である[1)]。

弊社製油所におけるあるLPG用渦巻ポンプ(図1)では、更新後間もないドレンノズルにて、内面の減肉による開孔が生じた。この急激な減肉に対していくつかの要因が推定されたものの、運転データ解析や排水分析等によって仮説を裏付けることは困難であった。

そこで本検討では、流動解析を用いてポンプおよびドレンノズル内の流れを再現することで、急減肉の想定仮説に対する検証を行った。

２．検討

２．１　内部形状の3Dモデリング

初めに、当該ポンプ内部形状の3Dモデル化を行った。設計図面および内部写真を基に、流体の流れる領域を図2のように定めた。



図 1. 渦巻ポンプ外観



図 2. 内部形状 3D モデル

２．２　解析条件の設定

次に、解析条件の設定を行った。当該ドレンノズル内面の急減肉の要因としては、当初、ポンプ運転停止中にLPGより析出する滞留水の関与が疑われた。この滞留水は硫化水素を含み腐食性を有することから、ポンプ運転再開に伴って滞留水がドレンノズル内に押し込まれ、そのままノズル内で旋回し続けることによって急激な減肉が進行したものと推定された。そこで、初期状態(図3(a))として滞留水の存在を仮定し、ポンプ運転再開からの内部流れの経時変化および滞留水の挙動を追跡した。

３．結果および考察

解析の結果、ポンプ運転開始に伴いドレンノズル内に旋回流の生成がシミュレーションされた。この旋回流は、ノズル内面に沿って先端まで到達し、ノズル中心を通ってポンプ本体側へと戻る流れであった。この流れの働きによって、滞留水はドレンノズルより排出される挙動を示した(図3)。従って、滞留水がドレンノズル内に留まり急減肉に関与した可能性は低いものと考えられる。

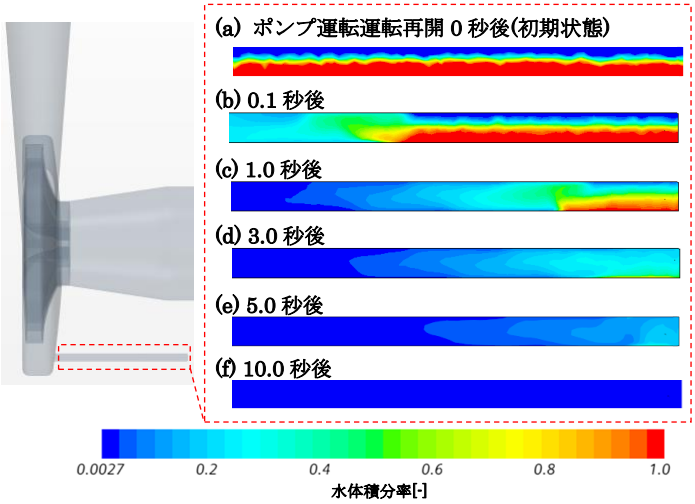


図 3. 流動解析結果

他方では、ポンプ本体側に近い領域の滞留水は運転再開とともに速やかに排出されるのに対し(～0.1秒，図3(b))、ドレンノズル先端側では排出に比較的時間を要する様子が見受けられた(～10秒，図3(f))。このことは、ドレンノズル先端側に固体異物等が持ち込まれると、排出が困難な場合があることを示唆していると考えられる。即ち、当初疑われた滞留水でなく、より排出されにくい固体異物等がドレンノズル内で連続的に旋回することによって、内面の急激な減肉を生じさせた可能性が見出された。

1)　鈴木伸也 et al.，第52回石油・石油化学討論会，1D07(2022).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

遠隔状態診断システムを活用した加熱炉信頼性の向上

（大阪国際石油精製（株）*・千代田化工建設（株）**）○安藤祐介（あんどう ゆうすけ）*・加次淳一郎（かじ じゅんいちろう）**

1. はじめに

当社のナフサ接触改質装置の加熱炉においては、設備信頼性の観点で下記のような懸案がある。

・クリープ温度域で運転している
・高温酸化による減肉が発生している
・チューブスキン温度が管理値近くまで上昇することがあるが、スキン温度計の設置数は十分とは言えない

赤外線サーモグラフィで定期的にチューブ温度を測定しているが、運転状態も変動するため、更なる監視強化が必要であった。

本稿では、千代田化工建設が提供する遠隔状態診断システム−エフ・ドクターズ−を導入し、監視強化を図り信頼性を向上させた事例を紹介する。

2. エフ・ドクターズの機能と活用方法

＜機能＞　エフ・ドクターズは、運転状態に対してチューブ局所過熱懸念有無を診断する短期運転診断機能と、運転・検査データからトラブルが生じる危険度を評価する長期設備診断機能を提供する（図 1）。これら機能は千代田化工建設の加熱炉設計・解析・トラブルシューティング知見を形式知化して構築されており、トラブル防止と効果的な保全計画立案を支援する。

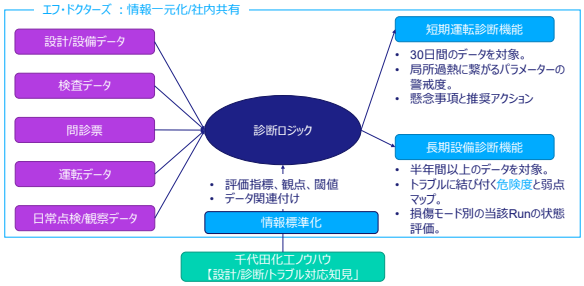


図 1　エフ・ドクターズの機能概要

＜活用方法＞　上記機能のうち、短期運転診断機能の活用方法について紹介する。ユーザー側にて運転データを定期的（月一回で運用）に収集し、データベースに登録したうえで、システム上で短期運転診断機能を実行する。すぐに診断結果が通知され、ユーザー側にて現状の運転における懸念と推奨アクションを把握できる。また、この診断結果は千代田化工の専門エンジニアも確認しており、エンジニアが解析・評価した結果は定期的な面談においてフィードバックされる。工務部門・運転部門・技術部門で内容を共有し、必要に応じて改善アクションを検討・実行するサイクルを回すことで、診断結果を活用している。



図 2　診断結果画面例

3. 診断結果とリスク緩和対応

運転状態の診断・解析結果、熱負荷の高い運転が継続されていることがわかり、また現場のバーナーの火炎状況や使用状況等のデータも総合すると、スキン温度計の設置されていない箇所で局所的な過熱のリスクがあることが明らかとなった。

そこで、リスクを緩和する方法を両社で協議し、詳細なチューブ温度測定が必要であると判断し、実施した。その結果、スキン温度計の指示値以上の高温部が認められたものの、最高温度が管理値を超えていないことが確認できた。このチューブ温度評価結果をエフ・ドクターズにフィードバックすることで、局所過熱リスクの評価精度を向上させ、継続的に監視している。

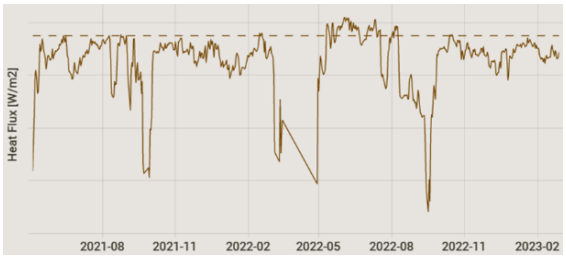


図 3　運転データ解析結果例（Heat Flux）

4. おわりに

遠隔診断システムを活用することで、加熱炉運転上のリスクを誰でも定量的に検知できるようになり、リスク緩和策の実行につなげて信頼性を向上させた事例を紹介した。本稿に記載した機能のほかに、定修時の詳細検査のリコメンドや、その結果を登録することによる長期診断機能も活用し、さらなる信頼性向上を図っていく予定である。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

2F04

APM Reliability powered by SmartSignal Analytics

(GE Digital Japan K.K.) ○ Omar Atillo

Challenge: Engineers are faced with a demanding responsibility of maintaining critical equipment to ensure high levels of reliability, availability, and performance under tight budget constraints. To avoid operating surprises, accurate assessment of equipment operating conditions is needed to judge whether production demands can be satisfied while maintenance costs are controlled.

Solution: Asset Performance Management (APM) is a suite of software and services designed to help the above challenges for asset management. Featuring Digital Twin analytics, work process automation and built-in GE industry expertise, APM provides unique value to modern industrial operations. *APM's applications for Health, Reliability, Strategy, Integrity and Safety* can be used independently or together to provide a holistic approach to asset management.

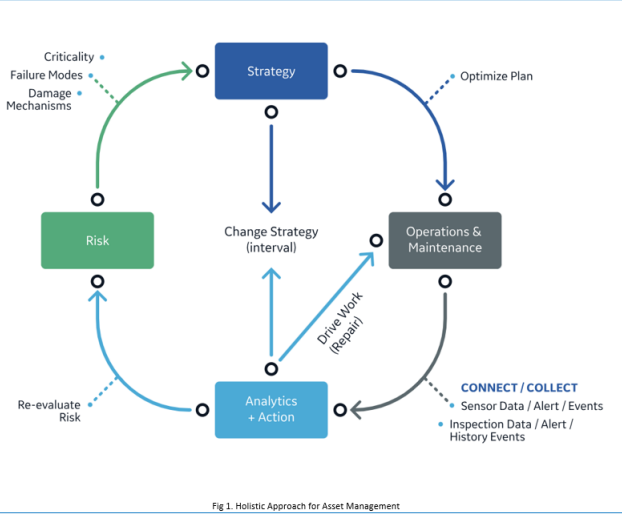


Fig 1. Holistic Approach for Asset Management

In-Focus: (*APM Reliability*) Predictive diagnostics and Digital twin blueprints enable engineers anticipate failure of an asset with longer lead time to improve asset performance by modeling the asset's expected versus observed states. Engineers can leverage time-series and un/structured data, including process parameters and condition alerts, in the context of the implemented maintenance strategy. It can also compare operating conditions and performance with their like assets.

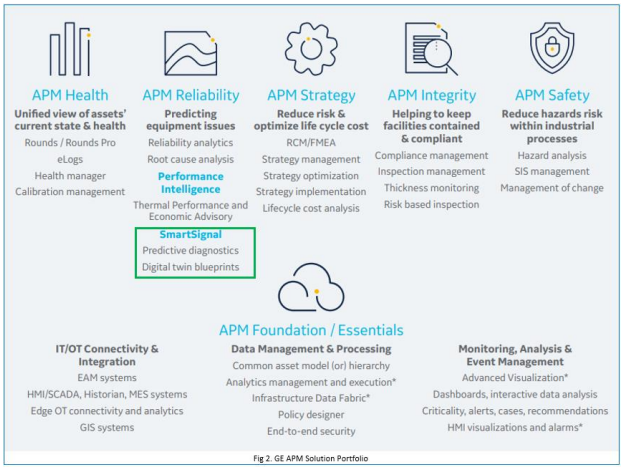


Fig 2. GE APM Solution Portfolio

Use Case: In 2009, a fire broke out on two compressors on a remote oil production platform in Africa owned by Total EP, one of the world's top 10 integrated operators. The source was a small leak that had continually increased until the centrifugal compressors failed, and the pressurized gas was released into the lube oil tank of a gas turbine. Then, the mixture of gas and oil made its way to a 400-degree gas turbine vent and ignited a fire. A week later, on unit two of this platform the same event reoccurred. While no one was hurt, the fire forced a six-month shut down of the platform that had been producing 100,000 barrels of oil per day.

Solution: From reactive to proactive maintenance organization - anticipating equipment degradation and avoid failures. Total EP establish a remote monitoring center for critical assets across its global exploration with SmartSignal software – providing *Early and Actionable Warnings* of impending equipment and process problems. Details and other use cases can be found at: Customer Stories - GE Digital and early catches: GE IMS Digital Twin Stories

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

ＡＩ解析技術を用いた保安情報活用プラットフォームの実用化に向けた取組

（ＪＰＥＣ）○内田 充（うちだみつる）・野崎隆生（のざきたかお）・中村博幸（なかむらひろゆき）

１．背景と目的

我が国における石油の安定供給を確保する上で、国内製油所の安定的かつ安全な操業の確保は不可欠であり、石油各社では事故事例やヒヤリハット報告等を DB 化し利用しているが、その有効活用手法は共通の課題となっている。

JPEC では、この課題解決のため、AI 解析技術を用いた保安情報活用プラットフォームの実用化に向けて取り組んでいる。

２.実用化に向けた検討

保安情報の活用は、一般的に、専門家やベテランにより解析し、発生装置、原因、対策などを整理し DB 化して利用しており、設定された分類項目による統計解析を行うには有効であるが、多数の事例間の繋がり/関係性について解析することは難しい。

そこで、(1) 単語に基づいた解析方法として「テキストマイニング」と「ベイジアンネット」を利用した手法、(2) 技術資料に基づいた解析方法として「オントロジー」を利用した手法について検討を行い、実用化に向け、実際にユーザーが利用する事を想定したプロトタイプを作成した。

（１）単語に基づいた解析方法

単語に基づいた解析方法は、解析対象とする事例から、テキストマイニングにより、事例を横断的に解析するための単語を抽出し、その単語を利用してベイジアンネットワークモデルを作成し、解析を行う。今回のプロトタイプでは、解析用に抽出した約 1000 個の単語を用いて作成したベイジアンネットワークモデルを利用している。ユーザーは、実作業等でヒントを得たい事項に関係するキーワードを入力し実行ボタンをクリックするだけで、ベテランの気づきに相当するヒントがランキング表示された解析結果を見ることができる（図 1）。

（２）技術資料に基づいた解析方法

石油精製に関わる知識の体系化や共有化に利用できる技術資料として、「石油学会維持規格」の中で関連事故事例が多い「配管維持規格」について、分解木を用いた「オントロジー」として記述し、パソコン上で活用できるアプリケーションのプロトタイプを作成した。ユーザーは分解木を利用する事により、リスクアセス、変更管理、教育用等にベテランの知見を補完ツールとして利用する事ができる（図 2）。



図１：単語に基づいた解析方法プロトタイプ画面

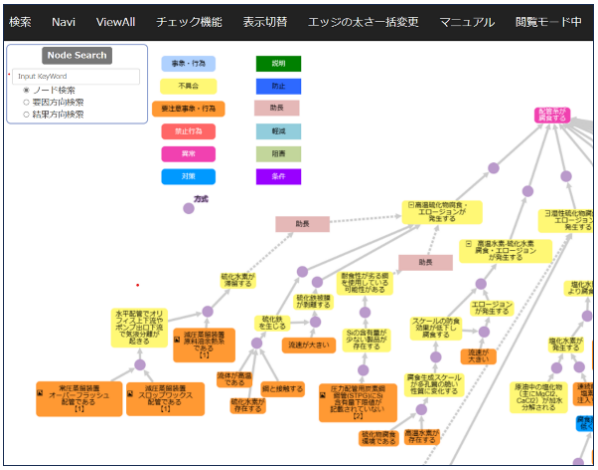


図 2. 技術資料に基づいた解析方法プロトタイプ画面

３．今後の取組

「保安情報活用プラットフォーム」の実運用に向けて、作成した各解析方法のプロトタイプを Web 上で活用できるシステムを作成し、様々なユーザーが利用可能な環境での実証試験を検討中である。

なおテキストデータの AI による解析は、経済産業省　令和 2 年度及び令和 3 年度「燃料安定供給対策に関する調査事業（製油所の競争力に係わる技術動向に関する調査）」にて実施した。また、実用化に向けての取組は、競輪の補助を受けて実施中である。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

設備保全

[2F06-2F08] 設備保全 (5)

座長:室屋 耕一郎(ENEOS(株))

2023年10月27日(金) 10:30 〜 11:15 F会場 (8F-中ホール)

[2F06] プロット情報共有システムを活用した定修工事の効率化の実現

○和田 貴之[1]（1. 富士石油株式会社　袖ケ浦製油所　工務部　設備課）

10:30 〜　10:45

[2F07] 遠隔作業支援ツール LiveOn Wearable

○箕山 貴好[1]、石原 里奈[1]（1. ジャパンメディアシステム株式会社）

10:45 〜　11:00

[2F08] DCS更新切替方法の検討

○加藤 弘樹[1]（1. 出光興産株式会社（株）　愛知事業所）

11:00 〜　11:15

©公益社団法人 石油学会

プロット情報共有システムを活用した
定修工事の効率化の実現

（富士石油株式会社）工務部 設備課 和田（わだ） 貴之（たかゆき）

1. はじめに

定修工事期間は同一の工事エリア内で複数の施工会社により多くの工事が実行されており、工事の錯綜を防ぐためには個々の工事情報の共有と作業の適切な承認が必要である。従来、アナログな手法で実施していた工事情報の共有プロセスから、オンラインでのプロット情報共有システムに移行したことで工事の効率化・安全性の向上を実現できたため、その内容について報告する。

2. 従来の調整方法と課題

従来、定修工事期間中に同一工事エリアで輻輳する作業は、会議室に掲示した現場配置図に、翌日の作業ごとの占用箇所を表示し、毎日の工程調整会議の場で施工会社と調整していたが、以下の課題があった。

(1) 会議の場で表示内容を一件ずつ確認するため、工程調整会議の時間が長引く要因となっていた。（会議の長時間化）

(2) 会議後に断りなく表示内容を変更され、承認済みの作業を実施できないなど、施工会社から苦情が発生し、解決まで工事が中断する事案が時折発生した。（工事錯綜による安全性の低下・工程の遅延）

(3) 工程会議前後に関わらず、占用箇所の重複がある場合、最新の状況を会議室に掲示されている現場配置図を逐一見に行き、各社間で協議をする必要があった。（手間の発生）。

3. 新システム「SKY-Ai」の導入

当社では 2021 年定修工事でレイズネクスト(株)製のプロット情報共有システム「SKY-Ai」を導入した。構内のエリアを装置管理部門ごとに分類し、20 サイトのマップを構築した。

4. 「SKY-Ai」の運用手順

課題点を踏まえ、調整がオンライン上で事前完結できるよう、運用は次のとおりとした。なお、SKY-Ai のプロットの例を図-1 に示す。

(1) 各施工会社が前日までに工事箇所をプロットする。プロット内容は「立入禁止」など、他社へ影響する項目を入力する。

(2) 入力情報はオンラインで全ての工事関係者に共有される。重複する場所で別の施工会社が工事を実施したい場合は、各社間で工程調整会議前までに調整する。

(3) 工程調整会議にて入力情報を最終確認し、当社担当者が承認する。承認後は無断で変更できない。また、承認の有無はオンラインで工事関係者に共有される。



図-1 SKY-Ai マップのプロット例

5. 導入の効果と今後の展望

2021 年定修工事で、SKY-Ai を導入し、次の効果を得ることが出来た。

(1) 事前に占用箇所の調整が完了しているので、工程調整会議の時間を大幅に短縮することができた。

(2) 承認された情報を工事関係者がオンラインで確認でき、無許可作業、割込作業による工事中断がなくなった。また、工事の錯綜が防止でき、安全性が向上した。

(3) 移動の手間なく、オンラインで占用箇所の調整ができるようになった。

2023 年定修工事では、2021 年の運用で発掘された操作性の改善を実施し、更に利便性が高まった。今後の運用拡大にむけ更なる機能改善を実施していく。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

遠隔作業支援ツール　LiveOn Wearable

（ジャパンメディアシステム株式会社*）○箕山貴好（みのやまたかよし）*

1.　緒言

近年、土木・建設業といったものづくりの現場では、少子高齢化などの社会的な影響から、品質維持・担保や技術継承への懸念が高まっている。ひとつの要因として、熟練技術者が高齢化により現場を離れ、技術を持った人材が少なくなっていることが挙げられるが、今後のものづくりの現場では、品質の維持・担保にどう対応していくのかが課題となる。そのような問題を解決するひとつの方法として取り入れられつつあるのが、「遠隔作業支援」という仕組みである。

2.　結果及び考察

当社ジャパンメディアシステム株式会社では、遠隔現場支援ツール「LiveOn Wearable」を提供している。現場と事務所をスマートグラスで接続し、リアルタイムで状況の共有や指示・確認をすることが可能となる。今回、はこの「LiveOn Wearable」の紹介と、実際に現場支援ツールの導入を検討している製油所での導入前試験のフィードバック結果を紹介する。

①LiveOn Wearableの仕組みと特徴

スマートグラスに「LiveOn Wearable」をインストールすることで、現場と事務所を接続しリアルタイムで状況の共有や指示・確認をすることが可能。[図1)] スマートグラス導入時の課題となる操作性や品質の課題をクリアしている。

またスマートグラス本体はIP66の防水防塵機能有り、フルHDでの映像をリアルタイムで共有、スマートグラス側へのテキストチャットや記録写真への手書きコメント共有など様々な機能をユーザーの要求に合わせて設定可能となっている。

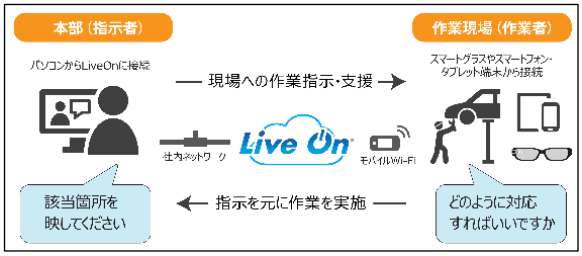


図1「LiveOn Wearable」の接続イメージ

②製油所　導入前試験のフィードバック

今回のユーザーではスマートグラスの装着により設備の定期整備対応で「LiveOn Wearable」が役立ったという。ダクト内で不具合発生部位の確認が発生した際に教育目的の為に若手・熟練作業員の2名体制現場の確認を行うか、数度にわたって確認と共有を行う必要がある。ところが「LiveOn Wearable」を利用することによって、若手作業員のみで現場対応が完結できたのだ。熟練作業員は、事務所のPCからスマートグラスのカメラ映像をリアルタイムで確認して若手作業員へ指示をしたり、視点共有で状況を判断し作業承認部署への情報共有や申請を同時に行なったりすることが出来た。これにより、作業承認の遅れや必要工数機工具の検討確認の持ち帰りなど無くなり、業務効率化改善に繋がった。また、電気室の計画停電工事で着工する際に発生した不具合応急対応も、「LiveOn Wearable」を装着することで報告資料の作成や会議報告などをリアルタイムに行うことで無事予定期間内に作業が完了したという。

③「LiveOn Wearable」導入のメリット

当社では土木・建設業や製造業で多数の導入実績がある。導入の決め手を伺うと、「現場での接続・操作の簡易さ」や「映像や音声の安定性」との回答が圧倒的に多いが、まさに「LiveOn Wearable」の仕様[図2)]は双方実現をしておりユーザー評価が高い。現場側は電源ONのみで接続が完了し、一方の指示側はPCで端末の遠隔操作が出来る為に利用開始のハードルも低く、現場への浸透が早いという。また、購入の他にもレンタルなど、ユーザーに合わせてのプランがあるのも選ばれる理由である。今後もジャパンメディアシステムは、ものづくり現場を支える会社としてサービスの品質担保や改善・安定稼働に努めたい。

評価項目	仕様
操作性	現場側は操作が無く、電源ONのみで開始が可能。 PCからの遠隔操作で画質の変更や端末の操作が出来る為、装着側の負担軽減となる。
コミュニケーションの取りやすさ	通信が安定しており接続が不安定になることが少ない。また、端末にマイク・スピーカーが搭載されているが、有線や無線(Bluetooth)でのイヤホン接続も可能。
画質	LiveOnでは画質（最大フルHD）・フレーム数共に設定を変更可。 現場のネットワーク状況に合わせて設定が可能に。
端末の堅牢性	IP66相当、屋外での作業や高温多湿などの環境でも利用が出来る。
電池の持ち	インターネット接続&アプリ起動時でも3時間～4時間接続が可能。
機能	映像と音声以外にもライトのON/OFF、 現場映像のズーム、録画・キャプチャ、図面の共有が可能。
料金プラン	運用に合わせて下記選択可能。 ①LiveOnと端末購入+ランニング　②LiveOnと端末双方レンタル
メーカーサポート	導入前の事前検証～導入後の運用相談までサポートが手厚い。

図2「LiveOn Wearable」の評価項目と仕様

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

DCS 更新切替方法の検討

（出光興産株式会社　愛知事業所　電気計装課　計装係）加藤（かとう） 弘樹（ひろき）

1．緒言

DCS（Distributed Control System、分散型制御システム）は、石油装置全体を安定に稼働する上で必要不可欠な制御システムの一つである。そのため、更新を失敗すると、事業所の機能が停止するとともに、製品出荷にも影響を及ぼすため、石油製品を安定供給するという使命が果たせなくなる。

この度、愛知事業所オフサイト設備において、運転中に DCS を切替える更新方法を検討し、無事工事が完遂できたため、その事例を紹介する。

2．更新計画と概要

(1) 更新計画

オフサイト設備における制御システム（DCS 含む）は、出光の各事業所において構成・運用が異なっていたため、特殊仕様によって更新コストが高額になることや、その事業所のオフサイト運転担当者でしか扱えない状況にあるといった課題を有していた。そのため、出光全事業所の要件定義を揃え、更新コストの低減を図るべく、2014 年より検討を開始した。当初、愛知事業所の DCS 更新は、2021 年のメジャーSDM で実施する想定としていた。しかし、メジャーSDM はオンサイト設備の工事量が膨大にあり、協力会社の人材も確保できない問題が浮上した。また、DCS 更新の際は計器室での監視、操作ができなくなることから、緊急事態に備え、現場の液面計や電動弁等を監視、操作するための機能も必要であることが判明した。そのため、2021 年メジャーSDM で事前養生工事を行い、オフサイト設備の DCS 更新は 2023 年運転中に行うよう変更した。

(2) 更新概要

愛知事業所オフサイト設備の DCS は、1985 年より稼動してきた横河電機製の「CENTUM-V」及び途中増改造で設置した「CENTUM-CS」である。これまでメーカーと出光にて、予備部品の確保を前提に特別保守契約で延命を図ってきたが、電子部品類の経年劣化が進行して故障する部品が増え、予備部品が底を突いた。そのため、現行モデルである後継機種「CENTUM-VP」への更新を行った。

3．工事の基本方針

(1) DCS 更新切替の際、電動弁等の監視、操作を計器室建屋から可能にし、重要設備の機能を確保する。

(2) オンサイト設備運転中のため、DCS 更新切替は、出荷制約の関係上、48 時間以内に完了させる。

4．工事計画

オンサイト設備の運転を継続するといった条件で且つ出荷停止が許容される 48 時間以内に DCS 更新切替を実現するため、様々な事前準備や検討を行った。その一例を下記に示す。

(1) 並列運転の採用

新旧システムを並列運転し、コネクタケーブルを多用することで切替工事の作業が簡素化でき、工期の短縮を図るとともに配線間違いの低減を図った。結果として約 8400 点あるループテストの内、切替工事前までに約 90%のループテストを終わらせた。

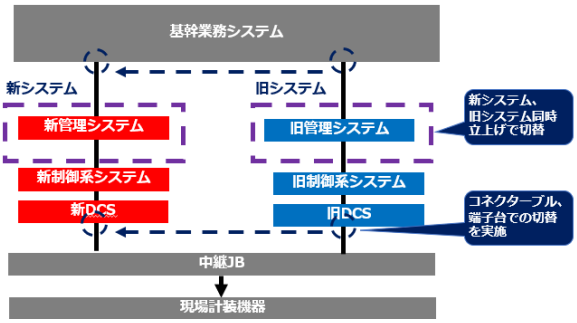


図１．新/旧制御システム 同時稼働

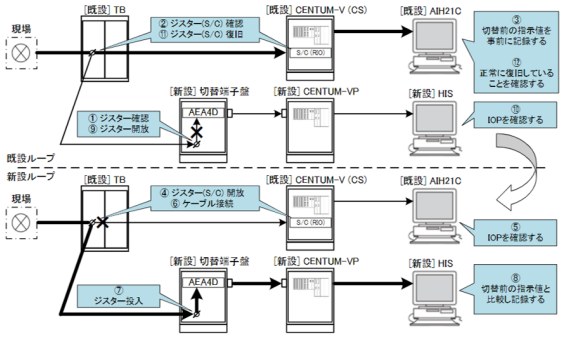


図２．切替ループテスト方法（アナログ入力例）

(2) 事前養生工事

2021 年メジャーSDM 時に電動弁制御盤を更新し、DCS が無くても制御盤で監視、操作可能とした。

(3) 無線式防爆センサの活用

切替工事中は運転中ポンプの振動を無線式防爆センサで連続検知し、ポンプ異常時の早期発見と監視要員の負担軽減を実現した。

5．結言

上記の対応により、48 時間以内の DCS 更新切替は無事に完遂することができた。この度、本工事に関わっていただいた協力会社を始め、関係者皆様に御礼を述べます。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

酸化

[2C13-2C16] 酸化 (1)

座長:石川 理史(神奈川大学)

2023年10月27日(金) 15:00 〜 16:00 C会場 (7F-700号室)

[2C13] ベンゼンの気相接触酸化反応における Cu担持ゼオライト成形体触媒への Ce添加効果

○谷 翔太郎[1]、野口 伊吹[1]、西山 覚[1]、市橋 祐一[1] （1. 神戸大学大学院工学研究科）

15:00 〜 15:15

[2C14] Cu担持ゼオライト成型体触媒を用いたトルエンの気相接触酸化反応

○野口 伊吹[1]、谷 翔太郎[1]、西山 覚[1]、市橋 祐一[1] （1. 神戸大学）

15:15 〜 15:30

[2C15] Fe/Nb_2O_5を用いたメタン選択酸化

○吉岡 佑里子[1]、大山 順也[1]、芳田 嘉志[1]、町田 正人[1] （1. 熊本大学）

15:30 〜 15:45

[2C16] カルシウムを添加した $BaTiO_3$上でのメタン酸化カップリング反応

○カン ヨウコウ[1]、ツィーグラー アンドレ[2]、西田 吉秀[1]、マイヤー ベアント[2]、羽田 政明[1] （1. 名古屋工業大学、2. エアランゲンニュルンベルク大学）

15:45 〜 16:00

©公益社団法人 石油学会

ベンゼンの気相接触酸化反応における Cu 担持ゼオライト成形体触媒への Ce 添加効果

(神戸大)○谷翔太郎(たにしょうたろう)、野口伊吹(のぐちいぶき)、西山覚(にしやまさとる)、市橋祐一(いちはしゆういち)

1. 緒言

化成品の原料であるヒドロキノンやベンゾキノンはクメン法を経由したフェノールの酸化などにより多段階プロセスで合成されているが、ベンゼンからの一段階合成の開発が切望されている。当研究室では Cu 担持ゼオライト成形体(Cu/HBLMFI)を触媒として用いると、ベンゼンからフェノール(PhOH)が一段階で合成でき、更にヒドロキノン(Hq)や p-ベンゾキノン(p-Bq)が副生成物として生成することを報告してきた。本研究では、HZSM-5 ゼオライト成形体に Cu を担持した触媒に、更に酸素貯蔵放出能を持つと言われている Ce を添加し、ベンゼンから一段階でヒドロキノンまたは p-ベンゾキノンの合成を試み、その反応条件や Ce の添加条件が反応に与える影響について詳細に検討した。

2. 実験

既報[1]をもとに、バインダレスの H 型 MFI ゼオライト成形体（以後、HBLMFI）を合成した。Cu/HBLMFI 成形体触媒は、得られた HBLMFI を所定量の $CuCl_2$ 溶液に 363 K で 8 h 浸してイオン交換を行い、洗浄、乾燥後空気流、1273 K で 5 h 焼成することにより得た。Cu/Ce/HBLMFI 成形体触媒は、HBLMFI を所定量の $Ce(NO_3)_3$ 溶液に浸して減圧し、洗浄、乾燥後空気流、773 K で 5 h 焼成後、$CuCl_2$ 溶液によるイオン交換、1273 K で 5 h 焼成を行うことにより得た。反応は 773 K で 2 h 前処理を行い、N_2 パージ後、反応温度 673 K で固定床流通管型反応器を用いて行った。生成物分析にはガスクロマトグラフ、高速液体クロマトグラフを用いた。

3. 実験結果および考察

粉末状 Cu/HZSM-5 触媒および Cu/HBLMFI 触媒、Cu/Ce/HBLMFI 触媒を用いた場合、ベンゼンの気相接触酸化反応による生成物は、PhOH と Hq、p-Bq、CO、CO_2 であった。Table 1 に Cu/HZSM-5 触媒、Cu/HBLMFI 触媒、Cu/Ce/HBLMFI 触媒（それぞれ Cu=0.7 wt%、Cu/Ce/HBLMFI 触媒の Ce/Cu=0.1）を用いた反応の Hq と p-Bq の収率を示す。Cu/HBLMFI 触媒を用いることにより Hq, p-Bq の収率が Cu/HZSM-5 を用いた場合よりも向上し、触媒を成形体にすることが Hq, p-Bq 生成に効果的であることがわかった。触媒を成形体にしたことによるベンゼンの拡散は、外部境膜拡散、内部拡散共に十分に速くその影響はないことから、これは触媒を成形体にすることで、成形体内部で中間生成物である PhOH が滞留し、より酸化が進行したためであると推測される。また、Cu/Ce/HBLMFI 触媒を用いた際に Hq、p-Bq の収率が上昇した。これは PhOH よりも Hq、p-Bq の方がより酸化度が高いことから、Ce 添加により Ce の酸素貯蔵放出能により酸素を触媒内に貯蔵することができ、触媒による酸化が促進されたためであると考えられる。

Table 1 Yield of products for benzene oxidation over Cu/HBLMFI and Cu/Ce/HBLMFI

Catalysts	Yield (%)			
	PhOH	Hq	p-Bq	COx
Cu/HZSM-5	2.54	0.16	0.27	6.32
Cu/HBLMFI	2.13	0.47	2.41	45.14
Cu/Ce/HBLMFI	2.64	0.59	2.94	24.32

Table 2 Yield of products for benzene oxidation over Cu/Ce/HBLMFI with different O_2 partial pressure and Ce/Cu ratio

O_2 pressure(kPa)	Ce/Cu比	Yield(%)			
		PhOH	Hq	p-Bq	COx
4.89	0	4.23	0.62	2.02	12.11
	0.05	4.50	0.59	2.18	5.08
	0.1	1.83	0.22	0.76	11.33
	0.15	3.99	0.47	1.79	7.65
	0.2	4.67	0.49	1.41	11.49
19.6	0	2.13	0.47	2.41	45.14
	0.05	2.21	0.57	2.88	36.51
	0.1	2.64	0.59	2.94	24.32
	0.15	1.76	0.53	2.31	41.80
	0.2	1.45	0.23	1.27	8.41

Table 2 に Cu/Ce/HBLMFI 触媒を用いた反応を行った際の酸素分圧及び触媒の Ce/Cu 比を変えた場合の反応結果を示す。酸素分圧を減少させたときでも、Ce/Cu 比を増加させることで、Hq、p-Bq 収率ともに大きくは減少しないことがわかる。酸素分圧を変化させたことによる収率の差よりこの反応には反応ガス中の酸素由来である気相酸素の影響が大きいということが考えられるが、Ce を添加することでよりその気相酸素を触媒内に蓄え酸化を進行させやすくなり、そのことで酸素量の減少による収率の減少を抑制できたのではないかと考える。

1) 奥智治, 常木英昭, 特許 4620197, 2001-01-16.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

Cu 担持ゼオライト成型体触媒を用いた トルエンの気相接触酸化反応

（神戸大院工） ○野口伊吹，谷翔太郎，西山覚，市橋祐一

1. 緒言

p-クレゾールは農薬、消毒剤、防腐剤などの原料として用いられており、工業的に重要な化合物である。現在、この p-クレゾールの工業的製法にはシメン法が採用されているが、シメン法は多段階反応であるためコストがかかり、エネルギー消費量が多い。本研究ではトルエンからの p-クレゾールの一段合成を実現するべく Cu 担持ゼオライト成型体触媒を用いたトルエンの気相接触酸化反応を行い、反応最適条件について検討した。

2. 実験

MFI 型の骨格構造を有する ZSM-5 型バインダーレスゼオライト成型体は既報 [1]をもとに合成し、H 型にイオン交換することで HBLMFI（Si/Al＝14）を得た。続いて HBLMFI に Cu をイオン交換法で担持し、1273 K で焼成することで Cu-HBLMFI を得た。反応は固定床流通管型反応器に Cu-HBLMFI を 1.0 g 充填し、全供給ガス流量を 2.26×10^{-3} mol/min（原料供給比 N_2 : O_2 : Toluene = 4 : 1 : 0.16）として 3 時間行った。

3. 結果および考察

Cu-HBLMFI がベンゼンからのフェノール一段合成に対して有用な触媒であることを以前報告した。そこで、本触媒がトルエンからの p-クレゾール一段合成においても触媒活性を示す可能性が高いと考え、Cu-HBLMFI を触媒として用いたトルエンの気相接触酸化反応を検討した。結果、p-クレゾールの生成が確認され Cu-HBLMFI 触媒はトルエンからの p-クレゾール一段合成触媒として有用であることが明らかとなった。次に、HBLMFI に担持する Cu の量が p-クレゾール生成に与える影響について検討した（Fig. 1）。その結果 Cu 担持量の増加に伴って p-クレゾールの生成収率は増加するものの、0.9wt%より多くの Cu を担持すると減少することが示された。これは、Cu 担持量が多くなると触媒中の Cu の量が増加し、細孔を塞ぐことでトルエンの細孔内への進入を妨げることが原因であると推測される。

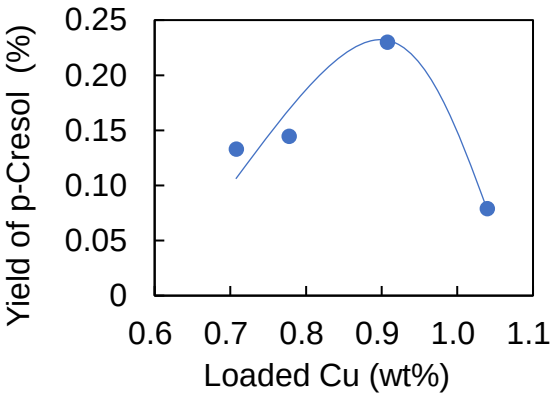


Fig. 1 Dependence of amount of loaded Cu for toluene oxidation

Reaction temperature: 673 K

また、更なる効率化に向けて p-クレゾール生成収率の反応温度依存性について検討した（Fig. 2）。結果、反応温度 648 K の時に p-クレゾール生成収率は最大に達することが明らかとなった。より高い温度で反応を行うと p-クレゾール生成収率が低下した理由は、高温で酸化が促進され、完全酸化が進行したためであると推測される。

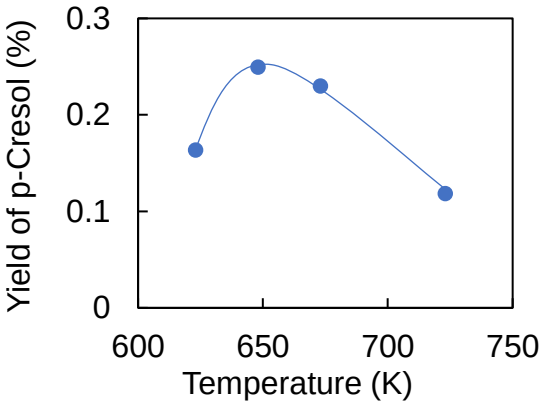


Fig. 2 Dependence of reaction temperature for toluene oxidation

Catalyst : Cu-HBLMFI (Cu=0.9 wt%)

1) 奥智治，常木英昭，特許 2001-010813, 2001-01-16.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

Fe/Nb_2O_5 を用いたメタン選択酸化

（熊本大）○吉岡佑里子（よしおかゆりこ）・大山順也（おおやまじゅんや）・芳田嘉志（よしだひろし）・町田正人（まちだまさと）

1. 緒 言

天然ガスの主成分であるメタンは，部分酸化させるとメタノールやホルムアルデヒド，ギ酸などの有用な物質に変換することができる．これらの需要は年々高まっており，そのため，メタンを効率的にメタノールなどに変換する手法，つまり，メタン直接酸化による部分酸化物への転換が求められるようになってきた．しかし，メタンは部分酸化物に比べて安定な C-H 結合をもつため CO_2 への完全酸化が進み，部分酸化を選択的に得ることが難しいという課題がある．本研究では，種々の金属酸化物に 3d 遷移金属を担持させた触媒を用いてメタン酸化反応を行い，メタンの部分酸化に対して高い性能をもつ触媒を探索した．

2. 実 験

湿式含浸法により 2.0 wt% M/A (M = V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; A = MgO，Al_2O_3，SiO_2，TiO_2, V_2O_5, ZrO_2，Nb_2O_5，MoO_3, Ta_2O_5, WO_3，La_2O_3)を調製した．乾燥後，500 ℃で 3 h 焼成した．メタン酸化反応は固定床流通式反応装置で行った．触媒 50 mg を 550 ℃で O_2 前処理し，反応ガス N_2:O_2:CH_4 = 50:2:48 mL/min，H_2O 0.5 g/h を 400 ℃で 6 h 反応させた．反応生成物の定性・定量分析には GC-TCD および HPLC を用いた．触媒の特性評価には XAFS および FT-IR を用いた．

3. 結果と考察

2.0 wt% M/A を用いてメタン酸化反応を行った結果，すべての触媒において HCOOH は検出限界以下であり，CH_3OH，HCHO，CO，CO_2 が生成物として得られた．約 80 種類の M/A のスクリーニングを行った結果，Fe/Nb_2O_5 が選択率 100 %かつ高活性であることが分かった．Fe/A，M/Nb_2O_5 の結果を Fig. 1 に示す．Fe/A について，Fe/V_2O_5，Fe/MoO_3，Fe/Nb_2O_5 以外の選択率は 10 %以下であり，Fe/Ta_2O_5 および Fe/La_2O_3 は CO_2 のみ生成した．Fe/V_2O_5，Fe/MoO_3，Fe/Nb_2O_5 は選択率 100 %を示し，そのなかでも Fe/Nb_2O_5 は最も部分酸化物を多く生成した．M/Nb_2O_5 について $Co//Nb_2O_5$，Cu/Nb_2O_5 以外は選択率 100 %を示したが，Fe/Nb_2O_5 ほどの活性を示さなかった．以上の反応結果より，Fe/Nb_2O_5 がメタン部分酸化に有効な触媒であることを見出した．

メタン部分酸化反応の活性に影響を与えている要因を調べるために FT-IR 測定および XAFS 測定を行った．FT-IR 測定では Fe/A についてクロロホルムとアセトンをプローブ分子として用い，吸着挙動を観察した．メタン部分酸化反応で部分酸化物選択率 100%を示した Fe/V_2O_5，Fe/MoO_3，Fe/Nb_2O_5 と選択率約 30 %の Fe/WO_3 の吸着特性が類似していることが分かった．一方，Fig. 2 に示す Fe K-edge XANES スペクトルを解析した結果，選択性の高い Fe/V_2O_5，Fe/MoO_3，Fe/Nb_2O_5 は複合酸化物を形成しているが，選択性の低い Fe/WO_3 は Fe_2O_3 を形成していることが判明した．また，完全酸化活性の高い Fe/Al_2O_3，Fe/SiO_2，Fe/Ta_2O_5 においても Fe_2O_3 の形成が示された．以上より，Fe/Nb_2O_5 は Fe と Nb_2O_5 の複合酸化物種を形成しており，これがメタン部分酸化の活性種であることが分かった．

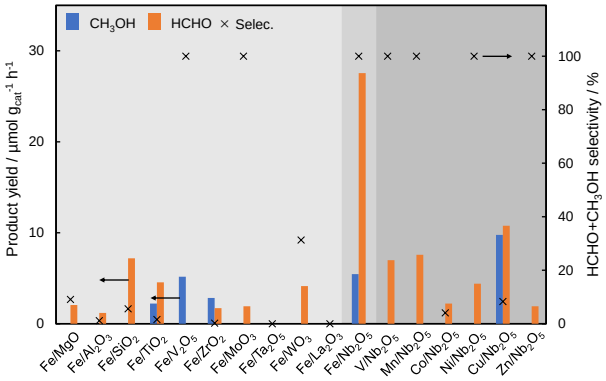


Fig. 1. Reaction results of Fe/A and M/Nb_2O_5 catalysts for CH_4 oxidation.

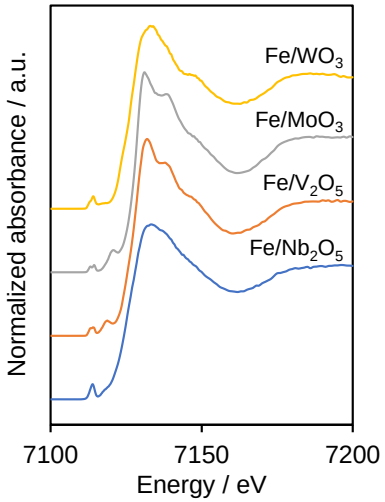


Fig. 2. Fe K-edge XANES spectra of Fe/WO_3, Fe/MoO_3, Fe/V_2O_5 and Fe/Nb_2O_5. together with Fe_2O_3 as a reference.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

カルシウムを添加した $BaTiO_3$ 上でのメタン酸化カップリング反応

（名工大*・FAU**）○Gan（カン） Rongguang（ヨウコウ）*・Ziegler（ツィーグラー） Andreas（アンドレ）**・西田（にしだ） 吉秀（よしひで）*・Meyer（マイヤー） Bernd（ベアント）**・羽田（はねだ） 政明（まさあき）*

1．緒 言

メタン酸化カップリング反応（OCM）は、安定したメタンを基礎化学品であるエタン、エチレンに直接変換する手法として注目されている。これまでにOCM 反応に有効な触媒が多数報告されているが [1]、未だ工業化のための性能を十分に満たしていない。本研究では、OCM 反応に効果的な触媒設計の指針を得ることを目的に、$BaTiO_3$ に Ca を担持した触媒を調製し、OCM 反応活性に対する Ca 添加効果を検討するとともに、Ca 添加により現れる活性点構造を密度汎関数理論（DFT）によるモデル化を試みた。得られた活性点構造の OCM 反応に寄与する触媒機能への影響について考察した。

2．実 験

市販の $BaTiO_3$ に担持量が 1～30wt%となるように含浸法により Ca を担持した触媒を調製した。未担持のサンプルを含め、すべてのサンプルを 900°C で焼成した。活性測定においては、650ºC、N_2 雰囲気下で 2 時間の前処理を施した後、反応ガス（$CH_4/O_2/N_2$ = 20/5/20 ml/min）流通下、650°C から 800°C まで 50°C 間隔で定常活性を評価した。触媒キャラクタリゼーションとして、XRD、BET 比表面積、CO_2-TPD、O_2-TPD および XPS 測定を行った。Ca を添加した $BaTiO_3$ における Ca と Ti の配置情報を得るため、平面波基底を採用した第一原理計算プログラム Quantum Espresso により解析した。

3．結果と考察

$BaTiO_3$ への Ca 添加による結晶構造の影響を調べるため XRD 測定を行ったところ、3 wt%以下の担持量では $BaTiO_3$ に帰属されるピークのみが観察されたのに対し、担持量を 5 wt%以上とすると不純物相である $BaCaTiO_4$ が出現し、その強度は担持量とともに増大し、同時に $BaTiO_3$ 相の強度は減少した。Ca 添加によるピークシフトならびに Ca 種に帰属できるピークは観察されなかった。また OCM 反応における C_2 収率（650ºC）は Ca 担持量が 3wt%で最大となった。分散した Ca 種と $BaTiO_3$ が OCM 反応に関与していると推察される。そこで触媒表面における Ca の分散状態に関する知見を得るため CO_2-TPD を実施した。Ca を担持することで 350°C 付近に CO_2 脱離ピークが現れ、また Ca 担持量とともに CO_2 脱離ピークの増大と高温域に新たなピークの出現を観察した。350°C 付近のピークは高分散された Ca 種に吸着した CO_2 脱離に由来し、一方、高温域のピークは $CaCO_3$ の分解に由来すると推察される。低温ピークの高温ピークに対する面積比は Ca 担持量が 3wt%付近で最大となり、高分散した Ca 種が OCM 反応に何らかの寄与を及ぼしていると考えられる。

そこで Ca 添加による活性点構造の影響を検討するため、DFT 計算によるモデル化を検討した。その結果、Ca は Ti サイトを占有することで酸素空孔が形成され、低価数の Ti^{2+} サイトを含む構造モデルが最安定状態であることがわかった(Fig. 2)。この構造モデルは XPS 測定より得られた Ca 添加による Ti^{2+} 種の生成とよく一致している。提案した構造モデルの触媒機能への影響を検討するため酸素脱離特性に着目し O_2-TPD 測定を実施した。その結果、Ca 添加量とともに酸素脱離量が増大し、3wt%で最大となり、触媒性能と良好な相関性が得られ（Fig.2）、Ti^{2+} サイトと酸素欠陥を含む表面での酸素活性化が示唆された。

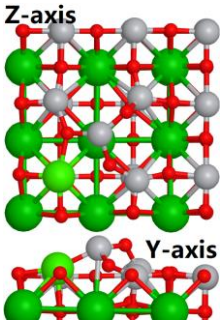


Fig.1 The most favorable configuration of Ca-doped $BaTiO_3$ determined by DFT.

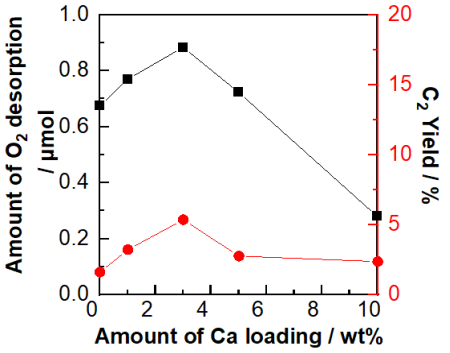


Fig.2 Change in O_2 desorption and C_2 yield as a function of Ca loading.

G.R.は中国国家基金委員会(CSC)の支援を受けている。この研究は日本学術振興会の日独共同大学院プログラムの助成により実施した (Grant No. 2019/R1)。

1) Murthy, P. R.; Liu, Y.; Wu, G.; Diao, Y.; Shi, C. *Crystals* **2021**, *11* (9), 1011.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

酸化

[2C17-2C19] 酸化 (2)

座長:市橋 祐一(神戸大学)

2023年10月27日(金) 16:15 ～ 17:00 C会場 (7F-700号室)

[2C17] 酸化物ナノ粒子触媒を用いた直鎖アルコールの電解酸化

○福田 亮子[1]、黒川 秀樹[1]、荻原 仁志[1] （1. 埼玉大学）

16:15 ～ 16:30

[2C18] エタンからエタノールへの選択酸化反応における Pt/r-TiO_2 の構造－活性相関

○木村 友哉[1]、織田 晃[1]、山本 悠太[1]、沢邊 恭一[1]、薩摩 篤[1] （1. 名古屋大学 ）

16:30 ～ 16:45

[2C19] 熱処理による結晶性 Mo_3VO_x触媒の状態変化と酸化触媒能

○下田 光祐[1]、石川 理史[2]、清水 研一[1]、上田 渉[2] （1. 北海道大学触媒科学研究所、2. 神奈川大学化学生命学部応用化学科）

16:45 ～ 17:00

©公益社団法人 石油学会

酸化物ナノ粒子触媒を用いた直鎖アルコールの電解酸化

(埼玉大) ○福田亮子（ふくだりょうこ）・黒川秀樹（くろかわひでき）・荻原仁志（おぎはらひとし）

1. 緒言

近年，化石資源の代替品としてバイオアルコールの生産が期待されている。アルコール類は酸化によって有用な化合物へ変換できる。例えばブタノール誘導体である酪酸は，エステルやポリマーにすることでコーティング剤やフィルム製品に利用される。

電気化学反応は，酸化剤を用いずに分子を酸化でき，さらに再生可能エネルギー由来の電力で駆動できることから，クリーンな合成法として注目を浴びている。アルコールの電解酸化によるカルボン酸合成には Ni 触媒が活性を示すことが報告されている [1]。しかし直鎖アルコールよりも脂肪族や芳香族アルコールの電解に関する研究が多くを占めている。そこで本研究はブタノールの電解酸化 (1 式) に着目し，酪酸が効率的に得られる触媒開発を目的とした。

$$C_4H_9OH+5OH^- \rightarrow C_3H_7COO^-+4H_2O+4e^- \quad (1)$$

我々はこれまでに，炭素を含む酸化物ナノ粒子を調製し (前駆体集積法)，酸素発生反応に高活性を示すことを報告している [2]。本研究でも前駆体集積法により NiO を調製し，焼成温度および残存炭素が担う役割について検討した。

2. 実験方法

前駆体集積法 [2]による触媒合成

$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ をエタノールに 0.3 M になるように溶解させた。この前駆体溶液をカーボンブラックに滴下し，130℃で一晩乾燥した。この試料を空気焼成して NiO を合成した。焼成温度は 250，300，400，500℃，焼成時間は 2 h である。調製した触媒を NiO_X (X=焼成温度) と表す。

ブタノール電解酸化

調製した触媒にエタノール，水，5 wt% Nafion 溶液を加え，均一に分散するまで超音波処理を行い，触媒インクとした。触媒インクをグラッシーカーボン電極へ塗布，乾燥させ作用電極とした。対極にはカーボンロッド，参照電極には Hg/HgO 電極を用いた。電解溶液は 0.1 M 1-ブタノールと 1 M 水酸化ナトリウムの混合溶液を用いた。反応時間は 2 h とし，生成物は HPLC で定量した。

3. 結果および考察

焼成温度が異なる触媒の XRD パターンを Fig. 1 に示す。NiO_{500} はシャープな NiO のピークのみを示した。一方，$NiO_{250\text{-}400}$ では NiO のピークに加えて，炭素のピークが観測された。つまり，焼成温度 400℃までは，触媒調製に用いたカーボンブラックが残存することがわかる。NiO_{500} では炭素が燃焼除去され，NiO のみが存在している。また焼成温度が低くなるほど NiO ピークがブロードになったことから，低温焼成ではアモルファスあるいは結晶子径の小さい NiO が形成したと推測される。

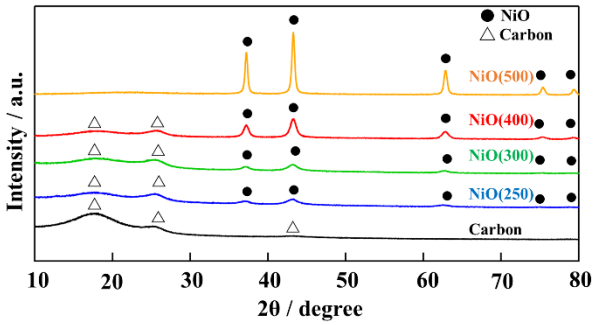


Fig. 1 焼成温度が異なる触媒の XRD パターン

Table 1 にブタノールを電解酸化したときのファラデー効率 (FE)，酪酸生成量，転化率，総電荷量を示す。FE は電気化学反応における生成物の選択性を表している。炭素が存在する $NiO_{250\text{-}400}$ において，高い酪酸 FE や生成量，総電荷量が観測された。一方，酪酸の FE が最も高い NiO_{400} と比較して，NiO_{500} では酪酸の FE が 20 %ほど減少し，総電荷量も約 1/9 に低下した。つまり炭素が存在しない触媒では，電気化学反応が進行しにくいことが見て取れる。その結果，NiO_{500} は NiO_{400} の約 1/11 の酪酸生成量となった。以上より，アルコール酸化の活性点である NiO だけの触媒では反応が進行しにくいが，炭素の共存により触媒の導電性が向上し，酪酸の生成に有効な触媒になったと考えられる。

Table 1 ブタノール電解酸化反応結果

電極触媒	酪酸FE (%)	酪酸生成量 (μmol)	転化率 (%)	総電荷量 (mC)
NiO_{250}	87.1	98.2	13.9	43.5
NiO_{300}	84.7	86.9	13.4	39.6
NiO_{400}	90.7	133.8	17.6	56.9
NiO_{500}	69.2	11.9	5.1	6.6

参考文献

1) M. Fleoschmann et al., *J. Electroanal. Chem.*, 1971, 31, 39.

2) H. Ogihara et al., *New J. Chem.*, 2022, 46, 9312.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

エタンからエタノールへの選択酸化反応における Pt/r-TiO_2 の構造－活性相関

(名古屋大[*1]) ○木村 友哉[*1]・織田 晃[*1]・山本悠太[*1], 沢邊恭一[*1]・薩摩篤[*1]

1. 緒言.

埋蔵量が豊富なエタンを付加価値の高い物質へ直接変換するプロセスの開発が求められている．しかし，エタンの C-H 結合は高い安定性をもち，且つ目的生成物は過酸化されやすいため，エタン選択酸化は困難である．近年，エタン選択酸化触媒として Au/ZSM-5[1], Ir_1/ND[2]が報告されたが，低活性であった．一方，我々は Pt/r-TiO_2 がエタンからエタノールへの選択酸化に対して一桁以上高い活性を示すことを報告した.[3] 高活性と高選択性は Pt/r-TiO_2 で特異に発現し，r-TiO_2 と Pt の相互作用の重要性が示唆された．本研究では，この金属-担体相互作用 (MSI) が触媒性能に及ぼす影響を調べ，高活性触媒の設計指針を得ることを目的とした．

2. 実験

MSI の制御を狙い，Pt/r-TiO_2 を様々な温度 (X°C) で大気焼成し，300°Cで水素還元をした．r-TiO_2 には JRC-TIO16 を用い，Pt 担持量は 0.1 wt%とした．以降，得られた触媒を AX と称し，例えば 200°Cで焼成した触媒を A200 とする．これらの触媒に対して，触媒活性試験，CO-FTIR，Pt L_{III} 端 XAFS 及び HAADF-STEM 直接観察を行い，エタン選択酸化触媒に有効な表面 Pt 種を究明した．触媒活性試験では，バッチ式反応容器に触媒 20 mg，水 15 ml を入れ，C_2H_6 10 bar, CO 2.4 bar, O_2 0.8 bar を加圧し，398 K の反応温度で t 時間攪拌させて反応を行った．^{1}H NMR を用いて生成物の定性と定量を行った．エタノール，アセトアルデヒド，酢酸の全生成物量 (mol) を Pt 担持量 (mol) で割りつけ，TON を算出した．

3. 実験及び考察

Fig. 1 に A0, A200, A500 のエタン選択酸化活性とエタノール選択率の経時変化を示す．A200 及び A500 における触媒回転数 (TON) は反応開始から 3 時間まで上昇し続けたが，それ以降はほとんど上昇しなかった．反応下で触媒活性点の構造が変化したことを示唆する．一方，A0 では TON が上昇し続け，512 mol mol_{Pt}^{-1} にまで到達した．これは既報の約 24 倍である.[2] A0, A200, A500 の 2, 3, 6 時間でのエタノール選択率は 62～81％であり，既報と同程度であった.[1] これらの結果は，大気焼成温度によって活性と耐久性を制御できることを意味する．

A0 の高活性と高耐久性の要因を特定するため，反応前後での A0, A200, A500 の Pt 種の局所構造を Pt L_{III} 端 XAFS から解析した．反応前の A0, A200 は Pt-O と Pt-Pt 後方散乱由来のバンドのみを与えた．一方，A500 は Pt-O, Pt-Pt 後方散乱に加え，Pt-O-Ti 後方散乱由来するバンドも与えた．反応後の A200, A500 では Pt-O-Ti 後方散乱由来のバンドの成長が観測された．一方, A0 ではこのような変化は生じなかった．これらの結果は，反応中に Pt と TiO_x との作用が強まる現象, SMSI が生じたことを示唆する．状態解析の結果と Fig. 1 を照らし合わせると，この SMSI はエタン選択酸化活性の低下の要因であった．

SMSI による表面 Pt 種の状態変化を CO-FTIR により調べた．反応前の A0, A200, A500 は Pt^0-CO 由来の $\nu_{C\text{-}O}$ バンドを主に与え，波形の違いはほとんどなかった．反応後の A200, A500 は Pt^0-CO 由来の $\nu_{C\text{-}O}$ バンドを主に与えた．反応中に生じた SMSI によって Pt^0 が安定化されたことを示唆する．一方, A0 は Pt^{n+}-CO 由来の $\nu_{C\text{-}O}$ バンドを主に与えた．これらの結果は，エタンからエタノールへの選択酸化において Pt^{n+}が活性点として重要であることを示しており，その安定性を単純な大気焼成温度で制御できることを意味する．

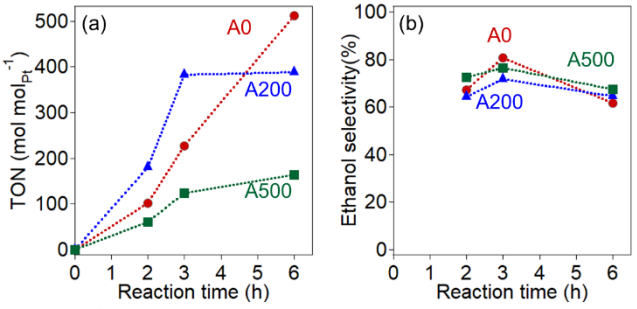


Fig. 1 エタン選択酸化における (a) TON と (b) エタノール選択率の経時変化.

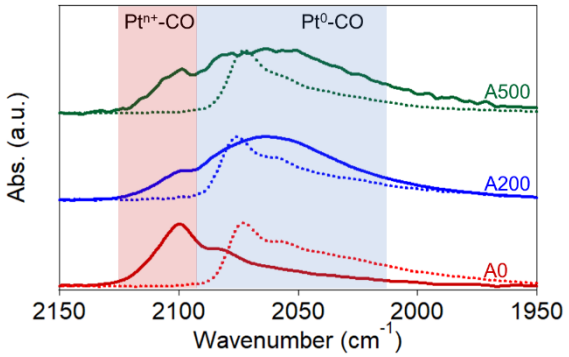


Fig. 2 反応前 (点線) と反応後 (実線) の A0, A200, A500 における CO-FTIR スペクトル.

1) Y. Wang et al. *J. Catal.* **171**, 106 (1997)
2) R. Jin et al. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 18921 (2019).
3) 木村友哉，織田晃ら，第 129 回触媒討論会, P73.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

熱処理による結晶性 Mo_3VO_x 触媒の状態変化と酸化触媒能

（北海道大*・神奈川大**）○下田 光祐*・石川 理史**・清水 研一*・上田 渉**

1. 緒 言

結晶性 Mo_3VO_x 複合酸化物（MoVO）は 5 員環ユニット配列により形成した棒状結晶であり、構造中に 6、7 員環などの複雑な組織を有している。最近、高温で熱処理を行うことにより、ペンタマーユニット周辺の金属が移動し、7 員環由来のミクロ細孔吸着能が変化した（Figure 1）。

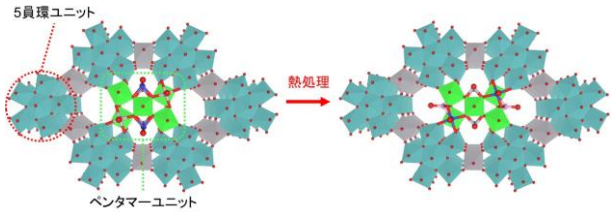


Figure 1. 熱処理による MoVO の局所構造変化

本研究では局所構造変化前後の MoVO を用いてプロパン選択（アンモ）酸化反応を行い、触媒活性に対する結晶構造の影響を調べた。

2. 実 験

MoVO は既報に従い合成した [1]。熱処理は N_2 気流下（50 mL min^{-1}）、昇温速度 10 °C min^{-1}、保持時間 2 h で行った。熱処理後の試料は、MoVO-x と表記する（x は熱処理温度）。プロパン酸化反応は反応ガス $C_3H_8/O_2/N_2$+He/H_2O =1.2/2.9/28.4/7.7 mL min^{-1}, 触媒量 0.3 g で行った。プロパンアンモ酸化反応は反応ガス C_3H_8/ O_2/ NH_3/ He = 1.2/2.9/28.4/7.7 mL min^{-1}, 触媒量 0.1 g で行った。反応温度は Figure 2 に記載した。

3. 結果と考察

MoVO-x を触媒として、プロパン（アンモ）酸化反応を行った（Figure 2）。プロパン酸化反応の場合、MoVO-x の表面積は同程度であるにもかかわらず、熱処理温度の増加により、触媒活性が低下した。プロパンは 7 員環内で反応することが明らかとなっている [1]。MoVO-400 では 7 員環内でプロパンを転化するが、局所構造が変化した MoVO-500 および MoVO-600 では 7 員環内にアクセスできず、プロパン転化率が低下したと考えられる。プロパンアンモ酸化反応では、プロパン転化率は同程度だった。NH_3 の分子サイズは 0.26 nm であり、C_3H_8（0.43 nm）よりも小さく、7 員環内に容易にアクセスできる。そのため、アンモ酸化反応条件下では、7 員環内の酸化活性サイトが NH_3 酸化に使用され、MoVO-400 のプロパン転化率が低下し、MoVO-500 および 600 と同程度の値を示すと推察した。

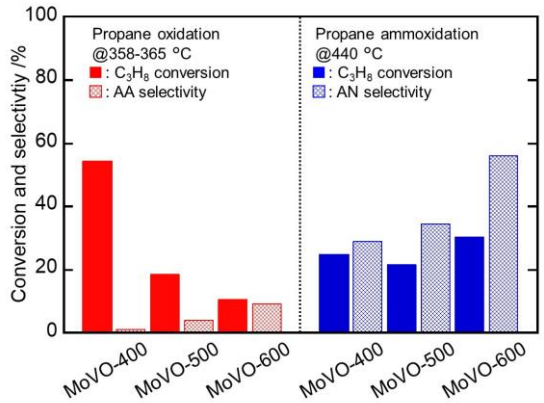


Figure 2. MoVO-x 触媒を用いたプロパン選択（アンモ）酸化反応
AA: Acrylic acid, AN: Acrylonitrile.

プロパンアンモ酸化反応では、同転化率領域で大幅なアクリロニトリル（AN）選択率向上が見られた。そのため、反応速度解析を行った。熱処理温度変化によるプロパン転化速度の変化は見られなかったが、プロピレンから AN への反応速度の増大が観測された。AN 選択性の向上に NH_3 の有効利用が関与していると考えられる。実際にプロピレンアンモ酸化反応を行ったところ、同転化率領域において AN 選択性が向上しており、プロピレンの逐次酸化が進行していると考えられる。

反応後の MoVO-x を用いて NH_3-TPD 測定を行ったところ、熱処理温度の増加に伴い、酸量が減少した。反応後の MoVO-x の酸量と AN 選択性の向上に相関が見られ、酸量が減少するほど AN 選択率が向上した（Figure 3）。NH_3-TPD および Pyridine 吸着 IR 測定から、MoVO は 7 員環内部にのみ酸点を有しており、熱処理により 7 員環ミクロ吸着能が変化することが明らかとなっている。そのため、熱処理後に 7 員環の局所構造が変化し、7 員環への NH_3 のアクセスが阻害されたため、NH_3 の過剰分解が抑えられ AN 選択性が向上したと推察した。

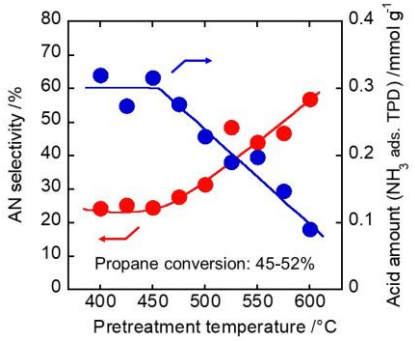


Figure 3. MoVO 触媒の熱処理温度に対する AN 選択率と酸量変化

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

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

C1化学

[2E15-2E18] C1化学 (1)

座長:大須賀 遼太(北海道大学)

2023年10月27日(金) 14:30 ～ 15:30 E会場 (7F-702号室)

[2E15] メタンドライリフォーミング反応に向けた Cr, Ni含有脱アルミニウム Betaゼオライト触媒の合成

○田村 和也[1]、三宅 浩史[1]、内田 幸明[1]、西山 憲和[1] （1. 大阪大学）

14:30 ～ 14:45

[2E16] 水蒸気・二酸化炭素によるメタン改質反応に優れた触媒活性を示す Ni微粒子内包ゼオライト触媒の開発

○飯塚 康朝[1]、木村 健太郎[1]、松本 秀行[1]、多湖 輝興[1] （1. 東京工業大学 ）

14:45 ～ 15:00

[2E17] $ZnCr_2O_4$-ZSM-22 触媒による CO_2 からエチレンへの直接変換

○石 [1]、高 煒哲[1]、范 家麒[1]、王 偉[1]、王 帆[1]、何 英洛[1]、郭 暁羽[1]、保田 修平[1]、楊 國輝[1]、椿 範立[1] （1. 富山大学）

15:00 ～ 15:15

[2E18] HZSM-5@SiO_2と Cr-ZrO_2 エアロゲル混合触媒上での CO_2 から軽質芳香族化合物の高選択的合成

○張 利君[1]、高 煒哲[1]、何 英洛[1]、保田 修平[1]、 楊 國輝[1]、椿 範立[1] （1. 富山大学）

15:15 ～ 15:30

©公益社団法人 石油学会

メタンドライリフォーミング反応に向けた Cr, Ni 含有脱アルミニウム Beta ゼオライト触媒の合成

(大阪大) ○田村 和也, 三宅 浩史, 内田 幸明, 西山 憲和

1. 緒言

温室効果ガスの排出による地球温暖化や気候変動が深刻な問題となっている。近年、温室効果ガスの中で最も排出量の多い CO_2の有効利用技術が開発されている。その一つであるメタンドライリフォーミング反応 (DRM) は、CH_4と CO_2を合成ガス (H_2と CO の混合ガス) に変換する触媒プロセスである。この反応で得られる合成ガスは、フィッシャー・トロプシュ反応による液化炭化水素の製造やメタノールの合成など様々な化学プロセスにおける貴重な原料になる。

DRM 反応は吸熱反応であり、800 ºC 以上の高温条件下が有利であるが、運転時のエネルギー消費が大きく、実用には適さない。Ni 系触媒は、600 ºC 程度の低温条件下でも高い DRM 活性を示すことに加え、資源が豊富であり、貴金属と比べて安価であるため実用化に向けて有望だと考えられている。しかし、副反応により生成する炭素が触媒劣化や反応管の閉塞・損傷の原因となるため、その解決が求められる。本研究室では、接触分解反応においてゼオライトの欠陥サイトに導入された Cr 種が炭素析出を抑制することを確認している[1]。本研究では、脱アルミニウム処理した*BEA 型ゼオライト Beta に、Cr と Ni を導入した触媒を合成し、DRM 反応において炭素析出の抑制を目指した。

2. 実験

市販 Beta (SiO_2/Al_2O_3 = 28.9) と35 wt%硝酸を10:1の質量比で混合し、120 ºC で24 h 処理した。洗浄、乾燥した後、550 ºC で5 h 焼成することで deAl-Beta を得た。金属の導入には含浸法を用いた。担体として deAl-Beta、Cr 源として $Cr(CH_3COO)_3$を用い、Cr_2O_3/deAl-Beta = 1/100の質量比で調整し、水を加えて混合した。得られた混合物を90 ºC で乾燥した後、550 ºC で5 h 焼成することで Cr/deAl-Beta を得た。さらに、Ni 源として $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を用い、NiO/(Cr/deAl-Beta) = 1/20の質量比で調整し、水を加えて混合した。得られた混合物を90 ºC で乾燥した後、550 ºC で5 h 焼成することで Ni/Cr/deAl-Beta を得た。比較のために、Ni のみを導入した Ni/deAl-Beta を同様に合成した。

合成した触媒は、XRD 測定、TEM 画像観察、EDX 測定、UV-vis 測定によって評価した。固定相反応器で DRM 反応試験を行った。反応前に、H_2雰囲気下で800 ºC で1 h 還元処理した。その後、600 ºC まで冷却し、CH_4と CO_2の混合ガス (F_{CH_4}/F_{CO_2} = 1/1、総流量：100 sccm、W/F = 56 g-cat. min/mol) を流して反応させた。生成物はガスクロマトグラフを用いて分析した。反応試験終了後、熱重量分析 (TG) を用いて触媒の炭素析出量を分析した。

3. 結果と考察

XRD 測定の結果より、全ての触媒において*BEA 型由来のピークが確認された。また、Cr や Ni を導入した触媒において、Cr_2O_3や NiO など金属酸化物由来のピークは確認されなかった。ピーク位置のシフトが確認されたことから、導入した金属種はゼオライト骨格と相互作用していると考えられる。UV-vis 測定の結果より、Cr を導入した触媒では Cr^{6+}に由来するピークが確認された。

DRM 反応試験における CO 収率の経時変化を Fig. 1 (a)に示す。初期収率は、Ni/deAl-Beta (31.2%) 、Ni/Cr/deAl-Beta (21.8%) の順であった。Ni/deAl-Beta の CO 収率は時間の経過とともに減少し、反応開始から4時間後に20.2%であった。一方、Ni/Cr/deAl-Beta では、CO 収率に大きな変化は見られなかった。反応試験終了後の触媒の TEM 画像観察を行ったところ、触媒表面にカーボンナノチューブが確認された。TG により析出した炭素量を分析したところ、Ni/deAl-Beta (49.8%) と比べ、Cr を導入した Ni/Cr/deAl-Beta (7.1%)の炭素析出量は少なかった (Fig. 1 (b))。ゼオライト骨格と相互作用している Cr 種により、炭素析出が抑制されたと考えられる。

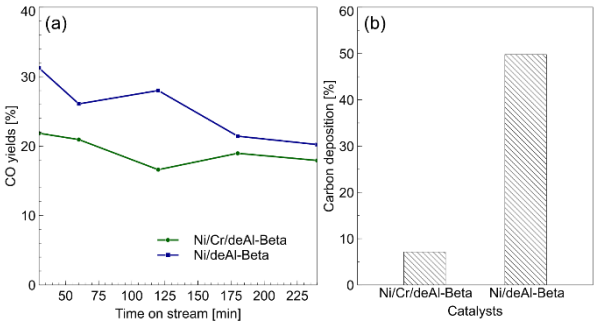


Fig. 1 (a) The time course of the CO yields and (b) The amount of carbon deposition after the reaction tests over Ni/Cr/deAl-Beta, Ni/deAl-Beta, Cr/Ni/deAl-Beta.

4. 結言

Cr と Ni を含浸した脱アルムニウム Beta ゼオライトを合成し、DRM 反応に適用した。Cr を導入した触媒の CO 収率は、Ni/deAl-Beta と比べてわずかに減少したが、触媒失活の原因となる炭素析出を大幅に抑制することができた。

謝辞

DRM 反応試験を実施させていただくとともに、有益なご助言いただいた岐阜大学宮本学先生に感謝の意を表する。

参考文献

1) S. Kokuryo *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, **12**, 7270-7274 (2022).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

水蒸気・二酸化炭素によるメタン改質反応に優れた触媒活性を示す Ni 微粒子内包ゼオライト触媒の開発

(東工大*)○飯塚康朝(いいづかやすとも)*・木村健太郎(きむらけんたろう)*・松本秀行(まつもとひでゆき)*・多湖輝興(たごてるおき)*

1. 緒言

現在、合成ガスは天然ガスを水蒸気改質することで製造しているが、得られる合成ガスは H_2/CO 比 = 3 であるために、フィッシャー・トロプシュ(Fischer-Tropsch, FT)合成やメタノール合成に適した合成ガス組成 (H_2/CO = 2) とするための調整が必要である。一方で、メタンの二酸化炭素改質(ドライ改質)へ水蒸気を供給した、水蒸気・二酸化炭素によるメタン改質(Combined Steam and Dry Reforming of Methane, CSDRM)反応は、CO_2 と H_2O の供給量により、ドライ改質(H_2/CO 比= 1.0)から水蒸気改質(H_2/CO 比= 3)で、合成ガス中の H_2/CO 比を制御できるため、注目されている[1]。Ni 系触媒は CH_4 の C-H 開裂能に優れ、安価であるため、CSDRM 反応に広く使用されているが、本反応は著しい吸熱反応であるため、高温条件(>800℃)が求められ、また水蒸気雰囲気下での反応であることより、Ni 種の熱凝集によるシンタリングと触媒担体の細孔閉塞による失活が懸念される。そのため、高いシンタリング耐性と耐水熱安定性を有する触媒が求められる。これに対し、当研究室では、Silicalite-1(MFI ゼオライト、S-1 と表記)の一次粒子間に Ni 微粒子を固定化させた、Ni 微粒子内包ゼオライト触媒(Ni@S-1)を開発した[2)3)]。先行研究では、Ni@S-1 はメタンドライリフォーミング反応において、優れたシンタリング耐性を示すことを明らかにした。本研究では、CSDRM 反応におけるシンタリング耐性と耐水熱安定性について検討した。

2. 実験

Ni 微粒子をゼオライト一次粒子間に固定化させた触媒(Ni@S-1)は、Ni とシリカとの層状化合物であるニッケルフィロシリケートを前駆体として調製した。所定量のニッケルフィロシリケートをゼオライト合成母液に添加し、100 ℃、72 h の水熱処理を行い、Ni@S-1を得た。また、比較触媒として、含浸法により Ni 微粒子をゼオライト外表面上に担持させた Ni/S-1を得た。ゼオライトの結晶性は XRD 測定、窒素吸脱着測定により評価し、Ni 粒子の還元特性を H_2-TPR 測定・Ni 粒子径を TEM 観察にて確認した。Ni@S-1および Ni/S-1を用いて常圧固定床流通式反応器にて CSDRM 反応試験を実施した。850℃、1 h にて触媒を還元処理した後、原料ガス($CH_4/CO_2/H_2O/Ar/He$=24/16/16/40/10 mL/min)を反応器に供給し、反応温度800℃にて反応試験を実施した。生成物の定量分析は on-line GC-TCD にて分析、定量した。

3. 結果および考察

XRF 測定により、調製した触媒が仕込み通りの金属担持量であることを確認した。また、窒素吸脱着測定からゼオライトに由来する十分なミクロ孔の発達が確認され、XRD 測定から MFI 型ゼオライトの回折パターンを確認した。次に、850℃にて水素還元した後の Ni 粒子径を TEM にて観察した。その結果、各触媒中における Ni の平均粒子径は、Ni@S-1が2.9 nm、Ni/S-1が3.7 nm であった。

各触媒のシンタリング耐性と耐水熱安定性の評価のために、反応温度800℃において CSDRM 反応を行った(Fig.1)。その結果、Ni@S-1、Ni/S-1ともに熱力学平衡値に達しており、内包触媒においても反応ガスが Ni 粒子に十分アクセス可能であることが確認された。

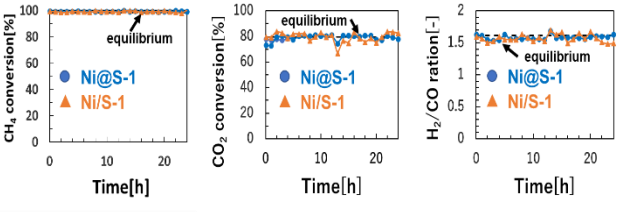


Fig.1 CSDRM result of Ni@S-1 and Ni/S-1(reaction time=24 h)

高温水蒸気雰囲気下で実施する CSDRM 反応において、反応前後の触媒の結晶性と細孔性状を XRD 測定と、窒素吸脱着測定にて評価した。その結果、ゼオライトの結晶構造は維持されており、BET 比表面積の低下は確認されなかった。

次に、CSDRM 反応後の触媒を TEM にて観察した(Fig.2)。反応前後の Ni の平均粒子径は、Ni@S-1では2.9 nm→3.9 nm であり、Ni/S-1では3.7 nm→8.8 nm となり、Ni@S-1では Ni 粒子のシンタリングが抑制された。これは、水熱条件下においても Ni 粒子がゼオライト一次粒子間に固定化され、ゼオライトの内包効果により Ni の微粒子状態が維持されたためと考えられる。

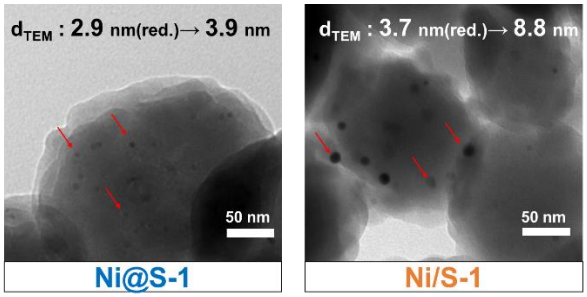


Fig. 2 TEM image of spent catalyst ((left) Ni@S-1、(right) Ni/S-1)

以上より、Ni@S-1は優れた耐水熱安定性とゼオライト内包構造の維持によりシンタリング耐性についても有していたことが明らかになった。

本研究の一部は、科学研究費補助金、および戦略的国際共同研究プログラム(JST、SICORP)の支援により実施した。

参考文献

1) Sharanjit, S. *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy*, **43**, 36, 17230-17243(2018).
2) Fujitsuka, H. *et al.*, *J. CO_2 Util.*, 53, 101707 (2021)
3) Zhang, Y. *et al.*, *Catalysis Surveys from Asia*, **27**, 56-66(2023).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

Direct conversion of CO_2 to ethylene by bifunctional $ZnCr_2O_4$-ZSM-22 catalyst

(Univ. Toyama) ○Ying Shi, Weizhe Gao, Jiaqi Fan, Chengwei Wang, Fan Wang, Yingluo He, Xiaoyu Guo, Shuhei Yasuda, Guohui Yang, Noritatsu Tsubaki*

1. Introduction

With the development of society, the extensive utilization of fossil fuels leads to the rapid increase of CO_2 concentration in the atmosphere. [1)] The direct catalytic conversion of CO_2 to high-value-added chemicals or fuels has attracted wide attention in recent years. [2)] It not only partially relieves the CO_2 emission but also provides a promising technology for the utilization of carbon resources. Light olefins (C_2-C_4) are the most basic feedstocks in the modern chemical industry, which could produce plastics, medicines, and paints. Currently, light olefins are mainly obtained from the cracking of naphtha. However, the limited petroleum resources cannot follow the growing demand for light olefins. Moreover, the limited petroleum resources will be exhausted in the future. Direct conversion of CO_2 into light olefins has drawn intensive attention. In this work, a novel bifunctional catalyst composed of $ZnCr_2O_4$ oxide and ZSM-22 zeolite was designed for direct conversion of CO_2 to ethylene.

2. Experimental

The Zn-Cr-O (x/y) oxides, where x/y was the molar ratio of Zn/Cr, were prepared by a co-precipitation method. ZSM-22 zeolite was purchased from ACS Material, LLC. The bifunctional catalyst was prepared by physical mixing.

3. Results and discussion

For bifunctional $ZnCr_2O_4$-ZSM-22 catalyst, CO_2 was firstly converted to methanol by $ZnCr_2O_4$ oxide and then methanol was transformed to ethylene over the ZSM-22 zeolite. It was worth noting that this bifunctional catalyst exhibited 24.0% ethylene selectivity and 21.9% CO_2 conversion at 360 °C, 5.0 MPa, while the ratio of ethylene/light olefin (C-mol ratio) was more than 93%. Moreover, different types of zeolites were compared, ZSM-22 zeolite was beneficial for the production of ethylene. $ZnCr_2O_4$ with a spinel structure was also more conducive to improving CO_2 conversion and ethylene selectivity. The effects of different integration manners and weight ratios of $ZnCr_2O_4$ oxide and ZSM-22 zeolite were investigated. The appropriate weight ratio of $ZnCr_2O_4$/ZSM-22 was 1/1. Furthermore, during 60 h, CO_2 conversion and ethylene selectivity maintained stable, the $ZnCr_2O_4$-ZSM-22 catalyst exhibited superior stability. This report not only opened an avenue for CO_2 reduction but also provided a promising strategy to develop an efficient catalyst for direct conversion of CO_2 to ethylene.

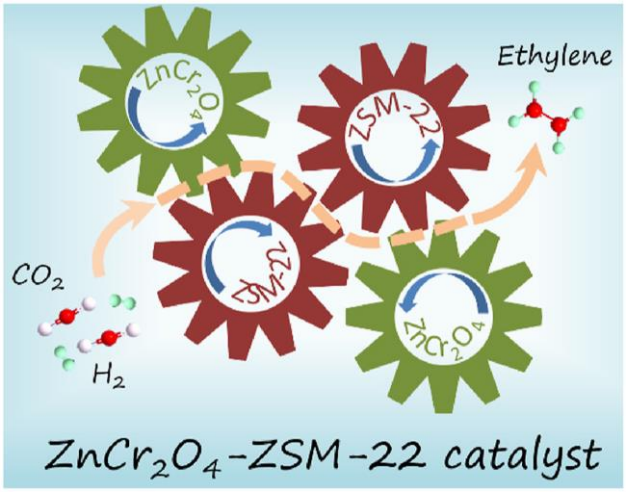


Figure 1. Direct conversion of CO_2 to ethylene.

1) Shi, Y., Gao, W., Wang, G., Fan, J., Wang, C., Wang, F., He Y., Guo X., Yasuda S., Yang G., Tsubaki, N. *Materials Today Chemistry*, *32*, 101654 (2023).
2) Wang, Y., Kazumi, S., Gao, W., Gao, X., Li, H., Guo, X., Yoneyama Y., Yang, G., Tsubaki, N. *Applied Catalysis B: Environmental*, *269*, 118792 (2020).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

Highly selective synthesis of light aromatics from CO_2 by chromium-doped ZrO_2 aerogels in tandem with HZSM-5@SiO_2 catalyst

(Univ. Toyama) ○Lijun Zhang, Gao Weizhe, Yingluo He, Shuhei Yasuda, Guohui Yang, Noritatsu Tsubaki*

1. Introduction

The efficient utilization of CO_2 has great strategic significance, especially for the reduction of the CO_2 concentration in the atmosphere and the relief of the dependence on fossil resources. Aromatics (especially light aromatics) are important bulk chemicals, which are widely used in the production of solvents, pharmaceuticals, dyes, fuel additives, and various polymers. Currently, aromatics are mainly derived from petroleum refining, which is an environmentally unfriendly process with high energy consumption. To solve this problem, the researchers developed a new route for direct synthesis of aromatics by CO_2 hydrogenation. Generally, the synthesis of aromatics mainly includes a modified Fischer-Tropsch (FT) synthesis or a methanol-mediated pathway. The modified FT synthesis is based on the light olefins, and subsequently zeolite is employed to produce aromatics through light olefins oligomerization, cyclization and dehydroaromatization.[1)] Although direct conversion of CO_2 to aromatics via a methanol-mediated pathway has made great progress recently, how to selectively synthesize light aromatics (benzene, toluene, and xylenes) remains a great challenge for the perspective of industrial demand.

2. Experimental

ZrO_2-Cr aerogel catalysts with different amounts of Cr were synthesized by a sol-gel method combined with the CO_2 supercritical drying method. The HZSM-5@SiO_2 core-shell zeolite samples were prepared by the chemical liquid deposition (CLD) method.[2)]

3. Results and discussion

In this catalytic system, methanol was firstly generated on the surface of ZrO_2-Cr catalyst and then transformed to aromatics over the HZSM-5@SiO_2 core-shell zeolite.

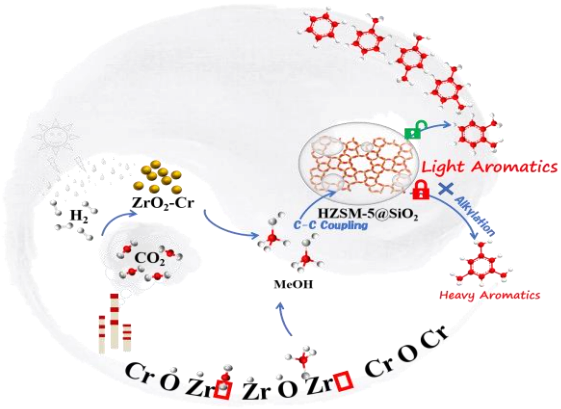


Figure 1. Schematic diagram of conversion of CO_2 to light aromatics over sc-ZrO_2-Cr (8:1)/HZSM-5@SiO_2 catalyst.

The synergy between ZrO_2-Cr and HZSM-5@SiO_2 effectively promoted the thermodynamic coupling of CO_2 hydrogenation and the formation of aromatics. The external Brønsted acid sites of HZSM-5 zeolite were passivated through the silylation process, which could effectively inhibit the alkylation reaction of light aromatics and obtain light aromatics with high selectivity. Over the sc-ZrO_2-Cr (8:1)/HZSM-5@SiO_2 catalyst, the CO_2 conversion, light aromatics and the total aromatics selectivities reached 13.9%, 51.2% and 76.8%, respectively. Light aromatics selectivity was higher than those of other reported oxide/zeolite tandem catalyst under the same reaction conditions.

1) Gao, W., Guo, L., Wu, Q., Wang, C., Guo, X., He, Y., Zhang, P., Yang, G., Liu, G., Wu, J., Tsubaki, N., *Appl Catal B: Environ.*, **303**, 120906 (2022).
2) Zhang, L., Gao, W., Wang, F., Wang, C., Liang, J., Guo, X., He, Y., Yang, G., Tsubaki, N., *Appl Catal B: Environ.*, **328**, 122535 (2023); Zhang, P., Tan, L., Yang, G., Tsubaki. N., *Chem. Sci.*, **8**, 7941-7946 (2017).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

C1化学

[2E19-2E22] C1化学 (2)

座長:芳田 嘉志(金沢大学)

2023年10月27日(金) 15:45 ～ 16:45 E会場 (7F-702号室)

[2E19] 異種元素で部分置換された鉄系ペロブスカイト型酸化物を用いた N_2O分解

○大友 亮一[1]、安齋 潤一郎[1]、神谷 裕一[1] （1. 北海道大学）

15:45 ～ 16:00

[2E20] LNT触媒を用いた過剰酸素雰囲気下における電場 NOx還元

○伊野田 優来[1]、重本 彩香[1]、鵜飼 千尋[1]、比護 拓馬[1]、岡 耕平[2]、関根 泰[1] （1. 早稲田大学、2. いすゞ中央研究所）

16:00 ～ 16:15

[2E21] 酸素過剰条件での排ガス浄化活性向上を目指した白金-汎用金属複合触媒の開発 (2)

○森尻 康介[1]、佐藤 勝俊[1]、山田 博史[1]、永岡 勝俊[1] （1. 名古屋大学）

16:15 ～ 16:30

[2E22] Effect of adding oxygenated additive on Sooting Propensity of Gasoline and Diesel Surrogate Fuels

○AIshebli Mariam[1]、Raj Abhijeet[2] （1. ADNOC Refining 、2. Khalifa University）

16:30 ～ 16:45

©公益社団法人 石油学会

異種元素で部分置換された鉄系ペロブスカイト型酸化物を用いた N_2O 分解

（北海道大）○大友 亮一（おおともりょういち），安齋 潤一郎（あんさいじゅんいちろう），神谷 裕一（かみやゆういち）

1. 緒言

亜酸化窒素 N_2O は CO_2 より高い温暖化係数をもった温室効果ガスであり，化学工場，火力発電所などの固定発生源から放出されている．大気中の N_2O 濃度は年々上昇しており，大気中の N_2O が環境に及ぼす影響が懸念されている．そのため，N_2O 分解反応 ($2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$) を促進するための触媒の開発が必要とされている．

ペロブスカイト型酸化物は N_2O 分解反応を促進する触媒として知られている．また，格子酸素欠損サイトが N_2O 分解反応に対する活性点であると提案されている [1]．立方晶ペロブスカイト型酸化物 $SrFeO_3$は高温で可逆的に格子酸素の放出/吸蔵を行うユニークな性質をもつ．この特性を利用することで N_2O 分解反応に対する触媒として応用できる可能性がある．これまでに我々は，$SrFeO_3$の Fe を Sn で部分的に置換することで格子酸素の放出/再生の速度が大幅に上昇することを見出している [2]．本研究では，Fe が Sn で部分的に置換された $SrFeO_3$の N_2O 分解反応に対する触媒性能を検討した．

2. 実験

$SrFe_{1-x}Sn_xO_3$ ($x = 0, 0.10, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$) のサンプルは錯体重合法によって調製した．以下，これらのサンプルを置換割合に応じ SFO, SFSO10, SFSO25, SFSO50, SFSO75, SSO と呼称する．サンプルの格子酸素放出挙動は，TG 装置内に置いたサンプルを He 気流中で加熱した際の格子酸素放出に伴う重量減少によって観測した．N_2O 分解反応は，固定床流通式反応装置を用いて行った．

3. 結果と考察

合成したいずれのサンプルもペロブスカイト型構造に帰属される回折パターンを示した．Fig. 1 に $SrFe_{1-x}Sn_xO_3$ を用いた N_2O 分解のライトオフ曲線を示す．SFO では，600 ℃付近から N_2O 転化率が上昇し，700 ℃では 75 %の転化率を与えた．Sn を導入した SFSO10 では SFO より低い 525 ℃から転化率が上昇し，700 ℃では 98 %になった．SFSO25，SFSO50 はどちらも SFO より高い活性を示したが，SFSO10 よりはやや低い活性であった．Sn 置換割合の高い SFSO75 や SSO は低活性であった．このことから，格子内 Fe 原子周囲の酸素欠損サイトが N_2O 分解反応に対する活性点であると考えられる．

SFO, SFSO10 の格子酸素放出挙動を Fig. 2 に示す．SFO では格子酸素の放出開始温度が約 430 ℃ であったのに対して，SFSO10 では 375 ℃ に低温化した．Sn 置換により格子酸素の放出が容易になったこと，比較的 Fe 豊富な組成であるため酸素欠損サイトの量が多いことによって，SFSO10 高活性を示したと考えられる．

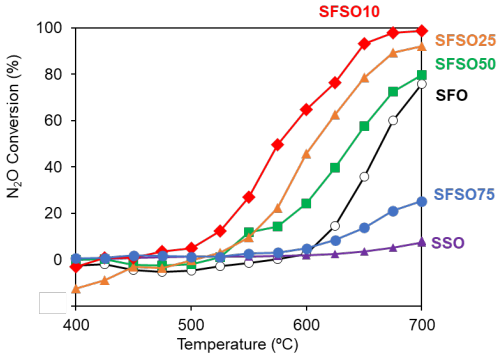


Fig. 1 Light-off curves for N_2O decomposition over $SrFe_{1-x}Sn_xO_3$ catalysts.

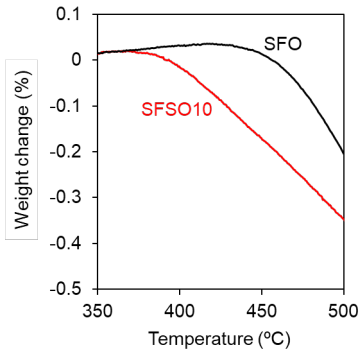


Fig. 2 Weight change of SFO and SFSO10 due to the release of lattice oxygen.

1) C Huang et al., *J. Catal.*, **2017**, *347*, 9.
2) K Hashimoto et al., *Catal. Sci. Technol.*, **2020**, *10*, 6342.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

LNT 触媒を用いた過剰酸素雰囲気下における電場 NO_x 還元

（早稲田大学*・いすゞ中央研究所**）○伊野田 優来*・重本 彩香*・鵜飼 千尋*・比護 拓馬*・岡 耕平**・関根 泰*

1. 緒言

トラックやバスなどの大型車にはリーンバーンエンジンが使用される。このエンジンはガソリンエンジンに比べて高出力化が可能で熱効率が 2–3 割ほど良い [1]。一方で、過剰酸素雰囲気下(リーン)での燃焼のために、従来の三元触媒(Three-Way Catalyst: TWC)では、有害成分である NO_x を還元することが困難である。よって、リーンバーンエンジンの NO_x 浄化には NO_x 吸蔵還元(NO_x Storage Reduction: NSR)触媒が使われている [2]。ところが、NSR 触媒は還元時に燃料を投下するので、燃費が悪くなる。また、燃料投下のタイミングがずれると、NO_x が大幅に増加してしまう。そこで我々は、燃料を投下せず、リーン雰囲気で吸蔵 NO_x を還元する方法を検討した。

また、当研究室では電場触媒プロセスの検討を進めている。電場触媒プロセスとは、触媒層の上下に電極を挿入して電場を印加することで、従来の触媒反応では実現できなかった低温での反応を促進する非在来型の触媒反応である。これまでの研究では、TWC 反応に電場触媒プロセスを適用することで、従来の触媒反応では発現しなかった低温域で三元触媒活性が発現し、高い NO_x 転化率と N_2 選択率が得られた [3]。

本研究では、NSR 触媒に吸蔵させた NO_x を還元する際に、この電場触媒プロセスを組み合わせることで過剰酸素雰囲気下においても NO_x 還元を促進させることを目指した。

2. 実験

NO_x 吸蔵・還元試験では、*X*wt%Pt–*Y*wt%BaO/CeO_2 (*X*: *Y* = 3: 16, 0.5: 16, 3: 8, 0.5: 8)で表される金属担持量の異なる 4 つの触媒を用いた。触媒活性評価は固定床常圧流通式反応器を用いて行い、反応器出口で四重極質量分析計を用いて出口ガス濃度を測定した。触媒量は 250 mg とした。まず前処理として 773 K において 5% H_2 + Ar を 100 mL min^{-1} で 30 分間供給した。その後 573 K において、NO と O_2 の混合ガス(700 ppm NO, 8% O_2, Ar balance (200 mL min^{-1}))を 60 分間供給し、NO_x を吸蔵させた。次に、423 K で混合ガス(8% O_2, 0.2% H_2, 10 vol% H_2O, Ar balance (200 mL min^{-1}))を供給し、60 分間還元試験を行った。さらに、15 K/min で 973 K まで昇温し、触媒に残っている NO_x を脱離させた。電場中で触媒活性を評価する場合には、6.0 mA の直流電流を印加し、応答電圧をオシロスコープで測定した。

3. 結果および考察

まず、NO_x 吸蔵量を比較すると、3wt%Pt–16wt%BaO/CeO_2 の吸蔵量が最も高かった。そのため NO_x 還元時の触媒性能の評価は、3wt%Pt–16wt%BaO/CeO_2 を用いて行った。

続いて、NO_x 吸蔵後の触媒に還元ガス(8% O_2, 0.2% H_2, 10 vol% H_2O, Ar balance (200 mL min^{-1}))を供給し、電場の印加・非印加の条件で還元試験を行なった。電場印加時と非印加時の還元試験の結果を比較すると、電場を印加することで NO_x 転化率は 2.9%から 13.1%に上昇した。これにより、リーン NO_x 還元反応に対する電場印加の優位性が確認できた。また、60 分の還元試験中の N_2, NO, NO_2 の経時的な分布を Figure 1 に示す。電場を印加することによって、より多くの N_2, NO が生成し、また N_2 が継続的に生成していくことがわかった。さらに、還元中の H_2 の出口濃度を測定したところ、電場を印加することで、より多くの H_2 が消費されていることがわかった。以上より N_2 と NO の生成について、次の H_2 を還元剤として用いた反応式(式 1, 2)を仮定する。

$Ba(NO_3)_2 + 5H_2 \rightarrow N_2 + BaO + 5H_2O$ (式 1)

$Ba(NO_3)_2 + 3H_2 \rightarrow 2NO + BaO + 3H_2O$ (式 2)

反応式(式 1, 2)の化学量論比に基づいて計算した結果、電場印加時に N_2 と NO の生成に使われた H_2 量は、余分に消費した H_2 量とほぼ一致した。

以上より、3wt%Pt–16wt%BaO/CeO_2 に電場を印加することで、リーン雰囲気下においても H_2 を用いて吸蔵 NO_x を高い選択率で N_2 に還元できることがわかった。

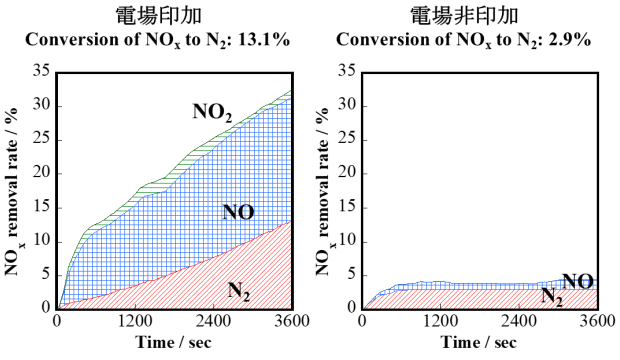


Figure 1 Lean NO_x reduction over 3wt%Pt–16wt%BaO/CeO_2 with and without the Electric Field.

謝辞 本研究の実施にあたり，評価触媒の合成に関して，ユミコア日本触媒殿多大なご協力をいただいた.ここに感謝の意を示す.

1) 大聖泰弘, *Journal of the JIME*, 2008, **5**(43), 658–665.

2) G. Liu *et al.*, *Catal. Sci. Techonol.*, 2011, **1**, 552–568.

3) A. Shigemoto *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, 2022, **12**, 4450–4455.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

酸素過剰条件での排ガス浄化活性向上を目指した白金–汎用金属複合触媒の開発（第 2 報）

（名古屋大）○森尻 康介，佐藤 勝俊，山田 博史，永岡 勝俊

1. 緒言

三元触媒は自動車排ガスに含まれる有害成分である窒素酸化物（NO_x），炭化水素（HC），一酸化炭素（CO）を同時に浄化する触媒である．今後の自動車需要の推計では，ハイブリッド車の占める割合が増加することが予測されているが，ハイブリッド車は排ガスの温度が低く，また，燃費の向上のために酸素過剰条件で運転されるため，NO_x の還元にとっては不利な条件となってしまう．現状ではこの問題に対応するために触媒に多量の貴金属が使用されている．この様な背景から本研究では，低温度域で高い排ガス浄化活性を示し，かつ酸素過剰条件下で高い NO_x 還元性能をもつ，貴金属使用量を削減した自動車排ガス浄化触媒の開発を目的とした．これまでに本研究室では少量の貴金属と汎用金属の複合化に注目した検討を行っており，Pt と Co を複合化することで，同担持量の Pt 触媒よりも高い触媒活性を示すことを見いだしている[1]．本研究ではさらなる活性向上を目指し，Pt と複合化させる第二，第三金属（汎用金属）の組み合わせについて検討を行った．

2. 実験方法

活性成分の硝酸塩水溶液（$[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ もしくは Fe, Ni, Zn, Cu, Co から選択した硝酸塩）に γ-Al_2O_3 を懸濁させ，撹拌した．その後，減圧により溶媒を蒸発，乾燥させ，450 ℃ で焼成することで目的の触媒を得た．Pt 担持量は 0.1 wt%，汎用金属の担持量が異なる触媒を調製した．活性測定には固定床流通式反応装置を用いた．反応ガスとして自動車排ガスを模した，NO: 500 ppm，C_3H_6: 400 ppm，CO: 5000 ppm，O_2: 1900~6200 ppm を含む He 混合ガス（総流量 200 cc/min）を流通させた．酸素濃度の指標として $\lambda = ([NO]+2[O_2])/([CO]+9[C_3H_6])$を用いた．$\lambda = 1$（$O_2$: 4050 ppm）において，50°C から 600°C まで 10°C/min で昇温する測定（λ 一定条件）を行った．

3. 結果および考察

Pt（0.1 wt%）に 2 種類の金属（それぞれ 0.5 wt%）を複合化させた触媒の λ 一定条件における排ガス浄化活性を測定した結果を Fig. 1 に示す．Pt 単独の担持に比べ，汎用金属を複合化させることで，NO_x の浄化曲線は低温側にシフトした．特に Cu と Co を含む複合触媒が，低温側で優れた NO_x 浄化特性を示すことがわかった．CO 転化率についてみると，ZnCoPt, CuCoPt 複合触媒は CO の酸化活性が大幅に向上し，NO_x よりも低い温度域でほぼ 100%転化することがわかった．CuNiPt はこれらの複合触媒に対して CO の酸化にやや高い温度を要した．C_3H_6 の酸化に対しても複合化の効果が発現しており，Pt よりも低い温度で酸化が開始されていた．NO_x の浄化には部分的に酸化された炭化水素が還元剤として作用することが知られており，複合触媒のすぐれた酸化特性が，NO_x の浄化活性向上に寄与したものと考えられる．

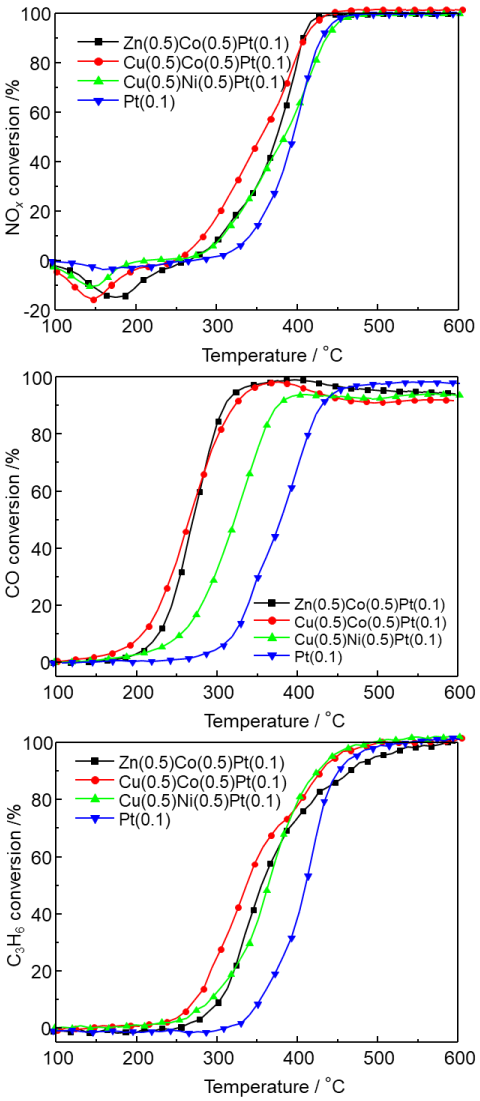


Fig. 1. λ 一定条件における複合触媒の排ガス浄化活性挙動の比較．

【参考文献】

[1] Sato, K. et al., *ChemPlusChem* **2019**, 447– 456

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

53rd

Effect of adding oxygenated additive on Sooting Propensity of Gasoline and Diesel Surrogate Fuels

(ADNOC Refining*,Khalifa University**)○Mariam Al Shebli *, Dr. Abhijeet Raj **

1. Introduction

This project emphasizes the importance of studying fuel components, specifically how diesel compression-ignition engine fuel blends affect soot emissions, a major source of pollution and health risks. Transportation drives worldwide energy use and pollution. Thus, fuel efficiency and pollution reduction are crucial. Oxygenated additions in traditional fuels may improve combustion and minimize hydrocarbon (HC), carbon monoxide (CO), and particulate matter (PM) emissions. Biofuel use is region-dependent, especially when biomass is abundant. Engine dynamics are crucial for oxygenated biodiesel mix use. When oxygenated additive methanol is burned, its CO bond remains unbroken, resulting in a linear reaction that doesn't produce soot. Laminar burning speed and ignition delay are crucial combustion factors. High viscosity causes incomplete combustion when using biodiesel directly, despite its environmental benefits. Blending with low-viscosity oxygenates may help. Lignin-derived oxygenated aromatic molecules like anisole may aid. Blending gasoline with oxygenated hydrocarbons like ETBE and ethanol reduces emissions, yet groundwater contamination remains. Research has shown that multi-fuel blends and additives can reduce soot emissions.

2. Experimental

The study aims to understand the effect of replacing a fraction of aromatics present in gasoline and diesel with structurally similar oxygenated counterparts on the soothing tendency of the fuel and the nanostructure properties of soot particles. For this, a gasoline and diesel surrogate, consisting of a mixture of isooctane, n-heptane, hexadecane, and toluene which emulating the chemical and physical properties of gasoline and diesel, will be formulated, and utilized for soot emission studies. Fuel surrogates are convenient for experimental research. Unlike real fuels, their composition is invariant with time and location. Thereafter, a fraction of toluene in the surrogate fuel will be replaced by oxygenated fuels, benzyl alcohol, and anisole that are structurally like toluene, and the shooting tendency of the new blends will be compared to the former surrogate fuel. Moreover, soot particles will be collected from all the fuel blends, and their physicochemical properties and oxidative reactivity will be compared using various characterization techniques such as thermogravimetric analyzer (TGA), X-ray diffraction (XRD), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), and elemental analysis to understand the experimental trends on soot emissions.

Surrogate Fuel Formulation using DHA-GC (ASTM D6730) analysis was conducted on commercial gasoline, ULG91, to decipher its composition. This informed the blending of TRFs, n-heptane, isooctane, and toluene to formulate a gasoline surrogate. Before choosing a diesel surrogate, multiple tests were done to understand its composition. N-paraffin's, isoparaffins, and aromatics were identified as the three major hydrocarbon groups. Using density, RON, molecular weight, and TSI values, composition of the blends were calculated. Out of several blends, Blend of 17% n-heptane, 47% isooctane, and 36% toluene was deemed the closest in properties to ULG91 and was subsequently labeled as the gasoline surrogate (GS fuel) for future studies. Diesel surrogate was prepared also (70% n-hexadecane and 30% toluene).

Then surrogate fuel component replaced with oxygenated component by 10%. The study focused on checking if replacing a fraction of aromatic hydrocarbon with oxygenated aromatics could lead to soot reduction. This was done by replacing part of the aromatic compound, toluene, in the GS and DS fuel with oxygenated aromatics (benzyl alcohol and anisole).Two new blends were prepared: benzyl alcohol-containing gasoline and diesel surrogate (BA-GS, BA-DS) and anisole-containing gasoline and diesel surrogate (A-GS, A-DS).The impact of oxygenated fuel on soot emission was observed to be less pronounced in the simple smoke point analyzer setup.

3. Results and Discussion

The sooting tendency of fuels was assessed using the ASTM D13221 standard smoke point apparatus. This instrument measures the flame height at which a fuel starts producing visible soot wings in the flame, known as the smoke point. The smoke point, along with the molecular weight of the fuel, was used to calculate the threshold sooting index (TSI) as shown in below graph. Also, soot particles were collected from each fuel/blend using a filter assembly connected to the apparatus for soot Characterization. Thermo gravimetric Analysis (TGA) was employed to observe soot oxidation in the air for all blends soot. The measured soot mass loss profiles, in terms of soot conversion, were depicted against temperature at varying heating rates. An activation energy for soot oxidation was calculated using the Friedman's method to infer the thermal stability of a soot sample. X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained to analyze the average stack length, thickness, and spacing between graphene layers in soot samples. High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images were acquired to study the nanostructure of soot particles. Elemental composition of soot particles, particularly oxygen content, was determined using a Thermo Scientific elemental analyzer (LECO CS 844). GS and DS soot showing higher reactivity during oxidation initiation but lower reactivity during the main part of soot conversion.

The study provides a proof-of-concept that oxygenating the sooting components (aromatics) of fuel can help in reducing soot emissions from the fuel and can help in improving the oxidative reactivity of soot particles to enhance their in-cylinder burning as data shown in below table

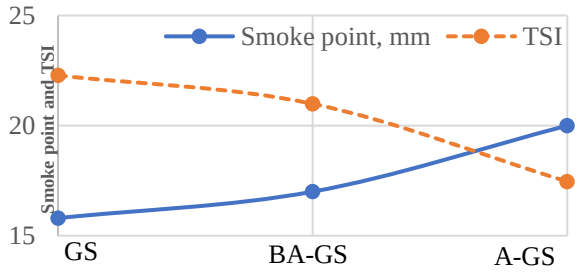


Figure 1:Smoke points (mm) and TSI values of GS, BA-GS, and A-GS fuels.

4. Reference

Mueller, C. J., Cannella, W. J., Bruno, T. J., Bunting, B., Dettman, H. D., Franz, J. A., Huber, M. L., Natarajan, M., Pitz, W. J., & Ratcliff, M. A. (2012). Methodology for formulating diesel surrogate fuels with accurate compositional, ignition-quality, and volatility characteristics. Energy & Fuels, 26(6), 3284-3303.

Soot Sample	GS	BA-GS	A-GS	DS	BA-DS	A-DS
Measured Density at 15° C (g/cm3)	0.8038	0.8176	0.8141	0.8038	0.8176	0.8141
Smoke Point (mm)	15.8	17.0	20.0	21	24	22
MW (g/mol)	101.93	103.98	103.95	101.93	103.98	103.95
TSI	22.28	20.99	17.46	22.28	20.99	17.46
RON	91.64	90.64	89.54	_	_	_
Cetane Index (Calculated)	_	_	_	52.9	47.7	47.2
Interplanar distance (d_{002}), Å	3.57	3.62	3.62	3.63	12.68	34.29
Nano-crystallite height (L_c), Å	12.30	12.53	11.75	3.74	13.51	33.5
Nano-crystallite length (L_a), Å	30.43	25.68	21.60	3.71	12.61	41.42
C (wt%)	95.21	94.84	95.82	90.61	94.86	94.67
O (wt%)	4.79	5.16	4.18	9.39	5.14	5.33
O/C ratio	0.050	0.054	0.044	0.104	0.054	0.056

Table 1:Soot sample parameters for Diesel and Gasoline surrogates and its oxygenated derivatives.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

ポリマー・オリゴマー

[2C01-2C05] ポリマー・オリゴマー (1)

座長:和田 透(北陸先端科学技術大学院大学)

2023年10月27日(金) 09:00 ～ 10:15 C会場 (7F-700号室)

[2C01] 新規フェノキシ配位ハーフチタノセン触媒によるエチレンとスチレンとの共重合

○黄 天天[1]、下山 大輔[1]、野村 琴広[1] （1. 東京都立大学）

09:00 ～ 09:15

[2C02] キレートアニオン性配位子を有するアダマンチルイミド配位ニオブ錯体の合成と触媒反応への適用

○森島 皐介[1]、野村 琴広[1] （1. 東京都立大学）

09:15 ～ 09:30

[2C03] 窒素上に嵩高いオレフィンを有するニッケル錯体の合成とオレフィン重合への応用

○原田 茄生[1]、田中 亮[1]、中山 祐正[1]、塩野 毅[1] （1. 広島大学）

09:30 ～ 09:45

[2C04] サステナブル材料としての新規エチレン系熱可塑性エラストマー

○高野 重永[1]、石上 淳一[1]、黒岩 智佳子[1]、会田 昭二郎[1] （1. 株式会社ブリヂストン）

09:45 ～ 10:00

[2C05] 主鎖に C=C結合を有するポリプロピレンランダムコポリマーの合成とその応用

○柳 雄太[1]、田中 亮[1]、中山 祐正[1]、塩野 毅[1] （1. 広島大学大学院先進理工）

10:00 ～ 10:15

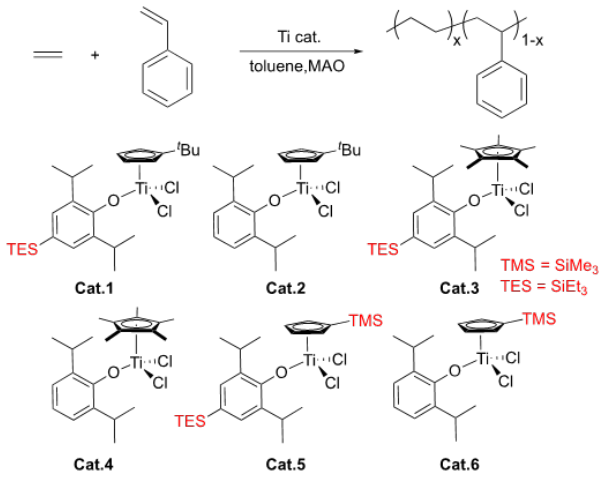
©公益社団法人 石油学会

新規フェノキシ配位ハーフチタノセン触媒による エチレンとスチレンとの共重合

(都立大院理) ○黄 天天・下山 大輔・野村 琴広

1. 緒言

重合反応を精密に制御する高性能分子触媒の設計・合成とその特徴を活かした高機能材料の創製は、高分子合成化学における重要・有用な課題である。結晶性のポリエチレン主鎖にスチレン等の芳香族ビニルモノマーを導入すると優れた非晶性の高分子機能材料になることが知られている [1]。この様な共重合体の合成はラジカル重合や Ziegler-Natta 触媒による配位重合では困難であった。本発表では，当研究室で設計・開発した非架橋ハーフチタノセン触媒、特にアルキルシリル置換 Cp 配位錯体を用いたエチレン-スチレン共重合を検討し [2]，触媒活性や共重合性能への配位子効果や得られるポリマーのミクロ構造解析を検討した **(Scheme 1)**。



Scheme 1

2. 実験

実験操作は窒素雰囲気下，グローブボックス内で行った。ハーフチタノセン触媒は既報により合成し，エチレン共重合は触媒や溶媒（トルエン），メチルアルミノキサン（d-MAO，東ソー・ファインケム TMAO より別途調製）存在下で行った。合成したポリマーは所定の精製操作の後，GPC で分子量・分子量分布を，示差走査熱量計（DSC）で熱物性を測定し，NMR スペクトルにより組成やミクロ構造を解析した。

3. 結果および考察

触媒 **1**−**6** によるエチレンとスチレンとの共重合の結果を **Table 1** にまとめた。既報の非架橋型ハーフチタノセン触媒（**Cat.2**）[2a] と比較し、$SiMe_3$(TMS)基を Cp 環に有する新規触媒（**Cat.5,6**）では、スチレンの仕込み濃度の増加により触媒活性が向上した。またスチレン含量の増加に伴い，ポリマーのガラス転移温度（T_g）が増加した。発表では結果の詳細を報告予定である。

Table 1. Ethylene (E) copolymerization with Styrene by Cp'$TiCl_2$(O-2,6-^{i}Pr$_2$-4-$SiEt_3$-C_6H_2) [Cp' = ^{t}BuC_5H_4 (**1**), Cp* (**3**), TMSC_5H_4 (**5**)] or Cp'$TiCl_2$(O-2,6-^{i}Pr$_2$-C_6H_3) [Cp' = ^{t}BuC_5H_4 (**2**), Cp* (**4**), TMSC_5H_4 (**6**)]–MAO catalysts.[a]

cat. (μmol)	styrene (mL)	activity[b]	M_n[c] ×10^{-4}	M_w /M_n[c]	styrene[d] / mol%	T_g[e] / °C
1 (0.5)	3	2370	14.7	1.81	11.4	35.1
1 (0.5)	5	2160	6.7	1.51	22.2	47.1
1 (0.5)	10	1850	5.2	2.05	29.5	60.9
2 (0.5)	3	5150	4.6	1.51	6.6	32.3
2 (0.5)	5	4870	1.9	1.48	27.6	45.5
2 (0.5)	10	4460	3.3	1.87	31.0	51.1
3 (0.5)	3	390	9.2	1.65	-15.3	20.6
3 (0.5)	5	280	9.9	1.41	-10.8	27.5
3 (0.5)	10	230	7.3	1.14	10.7	42.6
4 (0.5)	3	720	16.7	1.66	-18.5	18.8
4 (0.5)	5	610	13.5	1.32	-6.6	25.4
4 (0.5)	10	470	6.8	1.26	15.0	40.3
5 (0.5)	3	4330	10.9	1.80	15.3	36.6
5 (0.5)	5	4930	12.8	1.79	30.9	44.9
5 (0.5)	10	6070	8.7	1.71	41.3	52.5
6 (0.5)	3	3880	3.1	1.58	14.2	35.0
6 (0.5)	5	5400	1.6	1.76	23.2	49.0
6 (0.5)	10	8700	1.8	1.70	38.9	56.1

[a]Conditions: Styrene and toluene total 30 mL, MAO 3.0 mmol, 20 °C, 4 atm, 10 min. [b]Activity in kg-polymer/mol-Ti·h. [c] GPC data in *o*-dichlorobenzene vs PS stds. [d] Estimated by ^{1}H NMR spectra. [e] By DSC thermograms.

References

1 Nomura, K. In *Syndiotactic Polystyrene-Synthesis*, Characterization, Processing, and Applications; Schellenberg, J., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, **2010**; pp 60−91.

2 (a) Nomura, K.; Okumura, H.; Komatsu, T.; Naga, N. *Macromolecules* **2002**, 34, 5388-5395. (b) Aoki, H.; Nomura, K. *Macromolecules* **2021**, 54, 83-93.

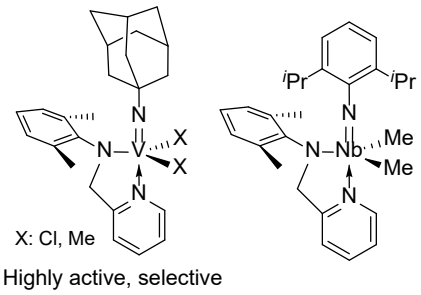
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

キレートアニオン性配位子を有するアダマンチルイミド配位ニオブ錯体の合成と触媒反応への適用

（都立大院理）○森島（もりしま） 皐介（こうすけ）・野村（のむら） 琴広（ことひろ）

1. 緒言

高酸化状態の有機前周期遷移金属錯体はオレフィン重合や低重合（オリゴマー化）における活性種として有用である。キレートアニオン性配位子を有するアダマンチルイミド配位バナジウム錯体はエチレンの二量化に顕著な触媒活性と極めて高い選択性を示す[1]。一方、類似のニオブ錯体では、特に 2,6-ジイソプロピルフェニルイミド配位錯体が良好な熱安定性を示したが、活性と選択性はさらなる改善が必要であった[2]。また、バナジウム触媒を用いた際はイミド配位子が小さいほど高活性を示したが、ニオブ触媒の場合は逆の配位子効果を示した。この原因は溶媒であるトルエンの配位が考えられる[2, 3]。本研究では、バナジウム錯体で最も良好な結果を示し、溶媒配位のない脂肪族溶媒への溶解が期待できるアダマンチルイミド配位ニオブ錯体の合成に取り組んだ。しかし、配位不飽和(イミド)ニオブ錯体の合成に関する報告は金属中心への溶媒配位のために限定的で[4]、新しい合成経路が必須条件であった。



Scheme 1

2. 実験

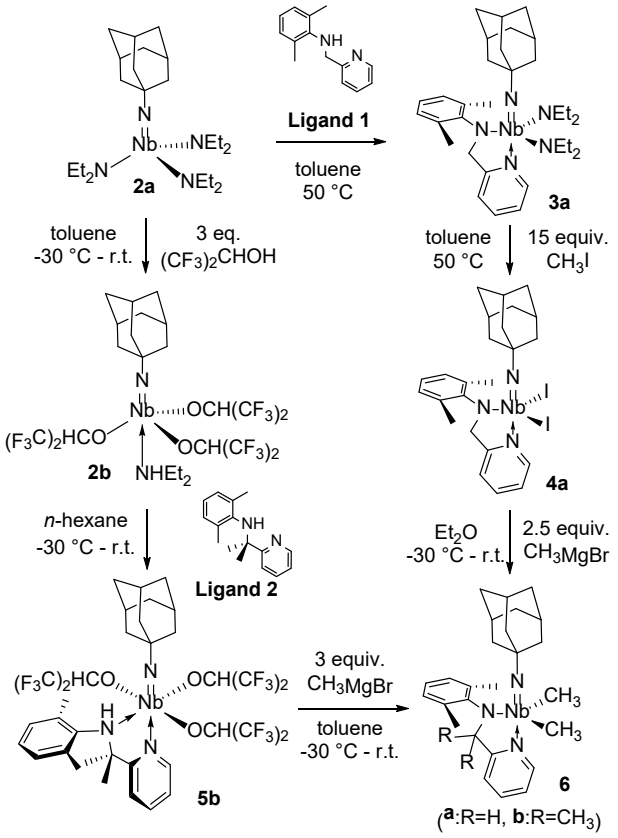
実験操作は窒素雰囲気下、グローブボックス内で行った。合成した錯体は NMR スペクトルや元素分析で同定し、一部の錯体の構造は単結晶 X 線構造解析で決定した。

3. 結果と考察

アダマンチルイミド配位トリクロリド錯体と $LiNEt_2$ との反応により、トリス（アミド）錯体 **2a** を合成した。得られた錯体 **2a** とキレートアニオン性配位子 **Lig 1** との反応により錯体 **3a** を得た。さらに **3a** と CH_3I との反応で錯体 **4a** を合成し、**4a** と CH_3MgBr との反応で目的のジメチル錯体 **6a** を得た。

一方、配位子のメチレン部位にメチル基を有する **Lig 2** を用いた場合、錯体 **2a** との反応は進行せず、反応時間や反応温度を変更しても目的錯体は得られなかった。そこで **2a** と $(CF_3)_2CHOH$ を反応させることで錯体 **2b** を合成し、得られた錯体 **2b** と **Lig 2** との反応により錯体 **5b** を得た。さらに錯体 **5b** と CH_3MgBr との反応で目的錯体 **6b** を得た。

本発表では各種新規錯体の合成･同定･構造決定や、得られた各種ジメチル錯体を用いたエチレンの二量化反応の詳細について発表予定である。



Scheme 2

References

1) Nomura, K. et al. *J. Am. Chem. Soc*., **2010**, *132*, 4960; *Organometallics*, **2012**, *31*, 3575; **2014**, *33*, 1053; **2017**, *36*, 530.

2) M. Kuboki, K. Nomura, *Organometallics*, **2019**, *38*, 1544-1559.

3) K. Koide, J. Yi, M. Kuboki, S. Yamazoe, N. Nakatani, K. Nomura, *Organometallics*, **2020**, *39*, 3742-3758.

4)(a) K. Wised, K. Nomura, *Organometallics*, **2016**, *35*, 2773-2777. (b) N. Srisupap, K. Nomura, *ACS Omega*, **2018**, *3*, 6166-6181.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

窒素上に嵩高いオレフィンを有する ニッケル錯体の合成とオレフィン重合への応用

（広島大院先進理工）○原田茄生・田中亮・中山祐正・塩野毅

1. 緒言

ニッケルやパラジウムなどの後周期遷移金属錯体は，エステルなどの極性官能基からの被毒を受けにくいため，官能基化ポリオレフィンを容易に合成することができる。一方，β-ヒドリド脱離が起きやすいため，高立体規則的ポリオレフィンや高分子量ポリオレフィンの合成には向かない。特に，プロピレンの立体特異的重合は極めて困難であり，多くの場合極低温条件や加圧条件を必要とする。前周期遷移金属錯体で簡単に達成できるような，常温常圧でプロピレンを立体特異的に重合させるニッケル触媒を開発することができれば，極性モノマーとの高い共重合性を活かして，様々に官能基化された高結晶性ポリプロピレンの合成が可能となると期待できる。

我々は以前に，ナフトキノンアニリドを配位子とするニッケル錯体が，エチレンの高重合を進行させる他，従来の触媒では困難なノルボルネンと共役モノマーとの共重合も比較的高い活性で進行させることを明らかにしている[1,2]。また，固体助触媒を用いることで，エチレンと極性モノマーとの共重合が非常に高活性で進行することも明らかにしている[3]。得られるポリエチレンの分岐度は，窒素上の置換基の構造に大きく影響を受けることが分かっている。

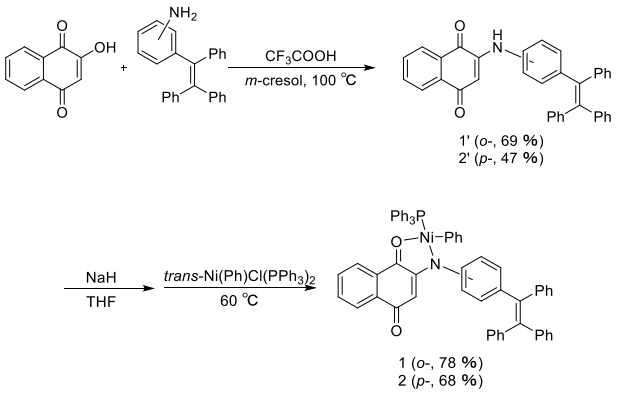
今回，我々はアニリノナフトキノンニッケル錯体の窒素上に嵩高いオレフィン置換基を導入することで，エチレン重合における分岐構造の生成を抑制したり，立体特異的なプロピレンの高重合を促進しようと試みたので，報告する。

2. 実験

アミノ基をオレフィン部分のパラ位またはオルト位に導入したテトラフェニルエチレンを2-ヒドロキシナフトキノンと縮合させて配位子 **1'**および **2'**を合成し，さらにこれらの配位子のナトリウム塩と *trans*-[Ni(PPh$_3$)$_2$PhCl]を反応させ，錯形成を 60 °C で加熱しながら行った(Scheme 1).

3. 実験結果および考察

反応を ^{31}P NMR で追跡したところ，従来の錯体と比べて錯形成が非常に遅く，60 °C まで加熱しないと反応がほとんど進行しなかった。このことから，窒素上の置換基の嵩高さはニッケル金属上に大きく影響していることが示唆された。但し，最終的に反応はほぼ定量的に進行し，錯体 **1** および **2** が高収率で得られた。発表では合成した錯体を用いた重合挙動の詳細について報告する。



Scheme 1. Synthesis of anilinonaphthoquinone-Ni complexes **1** and **2**.

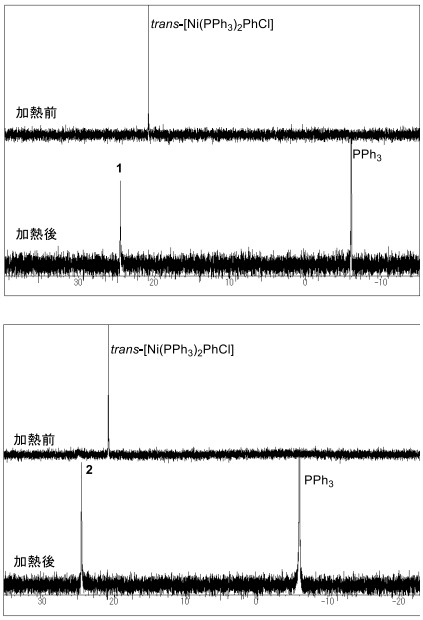


Figure 1. ^{31}P NMR spectra of complex **1**, **2** before and after heating (top: **1**, bottom: **2**)

1) M. Okada, Y. Nakayama, T. Shiono, *J. Organomet. Chem*., **2007**, *692*, 5183-5189.
2) S. I. Chowdhury, R. TanakaT., Y. Nakayama, T. Shiono, *Polymer*, **2020**, *187*, 122094.
3) X. Fu, L. Zhang, R. Tanaka, T. Shiono, Z. Cai, *Macromolecules* **2017**, *50*, 9216-9221.

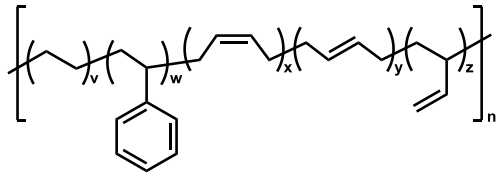
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

サステナブル材料としての新規エチレン系熱可塑性エラストマー

ブリヂストン　○高野 重永（たかの　しげなが）、石上 淳一（いしがみ　じゅんいち）、
黒岩　智佳子（くろいわ　ちかこ）、会田 昭二郎（かいた　しょうじろう）

＜緒言＞

2050 年カーボンニュートラルに向けて基礎化学品の製造においてもリサイクルや原料多様化への対応技術の確立が急務となっている。プラスチック製品の原料となるエチレンを代表とするオレフィンに対しては非化石及び再生原料など用いた製造技術が具現化しているものの、ゴム製品の原料となるブタジエン、イソプレンといった共役ジエンの製造技術は総じて遅れている。その原因としては、共役ジエンへの転化技術や製品リサイクルの難易度の高さが挙げられる。一方で、「熱可塑性エラストマー（Thermoplastic Elastomer: TPE）は、非架橋でもゴムの様な粘弾性を示すプラスチック材料の一つである。熱可塑性プラスチックと同様に溶融成形が可能であり、簡便に、且つ高速で製造できることから、省資源・省エネルギーの観点で優れたソフトマテリアルとなり得る。ブリヂストンではサステナビリティおよびサーキュラーエコノミーを念頭においた新素材開発の一環として、新規 TPE であるエチレン/スチレン/ブタジエン３元共重合体（ESB）の開発を進めている。ESB は一次構造や高次構造を精密に制御することにより、エラストマー材料としての様々な特性が発現する。本研究では、精密に構造設計された ESB が極めて特異的な破壊強度を示すことや、解重合といった点においても優れた性能を発揮することが見出されたので報告する。



Scheme 1. Ethylene/Styrene/Butadiene terpolymer

＜実験結果と考察＞

Scheme 1 に ESB の分子構造モデルを示す。希土類金属錯体触媒を使用することでエチレンユニット（v）やブタジエンユニット（x+y+z）等、任意に制御することが可能となった。Table 1 に各モノマーの仕込み比や反応条件を適切に選択することにより得られた結果を示す。

Table 1. Ethylene/Styrene/Butadiene terpolymerization results by using various Gd-complexes.

Run	Polymer composition			M_w (k)	M_n (k)	M_w/M_n
	Et (v)	St (w)	Bd (x+y+z)			
1	87.6	4.9	7.5	420	160	2.31
2	87.5	5.6	6.9	330	150	2.20
3	70.6	3.2	26.2	350	180	1.98
4	62.5	2.2	35.3	340	170	1.95
5	56.8	4.4	38.8	300	140	2.14

Conditions of Run 1: Gd-complex: 75 μmol; $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$: 75 μmol; $Al(^iBu)_3$: 750 μmol 700 mL of toluene, Ethylene pressure: 1.0 MPa, Styrene: 70 g, Butadiene: 18 g, for 220 min at 75 ℃.

Table 1 で示した ESB を用いた Stress-strain 試験の結果を Fig. 1 に示す。いずれの場合も、低ひずみ領域において応力が立ち上がるプラスチック特有の特徴を示しているが、その応力の強さはポリマー組成中のエチレン含有率の減少とともに低下していることがわかる。その後、降伏点を経ずに伸びに転じ、再び応力が急激に立ち上がったのちに破断することになるが、破断時の伸びはブタジエン含有率の増加とともに大きくなっている。これらの力学特性はプラスチックとゴムの中間的な性質を如実に表しているとともに、分子構造をデザインすることにより、ある程度の狙った材料物性を発現させることが可能であることを示している。本編では ESB 特有の解重合性についても併せて報告する。

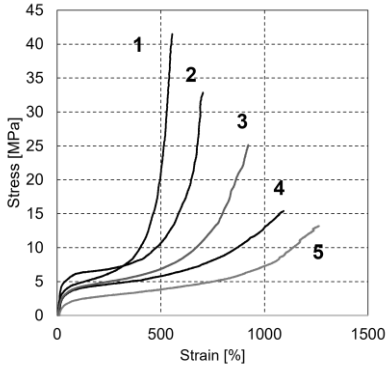


Fig. 1 Stress-strain curves for ESBs measured at room temperature. Samples for Runs 1-5 in Table 1.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

主鎖に C=C 結合を有するポリプロピレンランダムコポリマーの合成とその応用

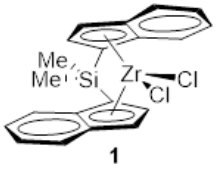
（広島大院先進理工 [1]）○柳雄太[1]・田中亮[1]・中山祐正[1]・塩野毅[1]

1.緒言

ポリエチレン（PE）やポリプロピレン（PP）に代表されるポリオレフィン（PO）は，成型加工性に優れた強靭な軽量材料として，省エネルギーが要求される現代社会において必要不可欠な材料である．その一方で，プラスチックの大量使用による廃棄物処理が問題となっている．リサイクルの観点から，単一の素材あるいは類似の素材により環境負荷の大きな既存の材料を置き換えていくことが求められている．オレフィンブロック共重合体は単体として，また，ポリマーブレンドの添加剤として PO の高性能化・高機能化の鍵となる材料であるとともに，廃 PO のアップグレードリサイクルに有効な添加剤として期待される[1].

リビング重合によるイソタクチック PP（*i*PP）連鎖を有するオレフィンブロック共重合体の合成は，リビング性と立体特異性を同時に制御する必要があることから長年の課題であったが，最近，Hf 触媒系により *i*PP と PE やエチレンプロピレンゴム（EPM）からなるブロック共重合体の合成が可能となった [1]．しかし，リビング重合ではブロックの数に応じてモノマーの逐次添加を繰り返す必要があり，PP と PE のブロック共重合体では，モノマーを完全に消費してから次のモノマーを導入しなければならない．また，リビング重合ではポリマー鎖と当量の触媒を必要とする．そこで，より簡便なオレフィンブロック共重合体の合成法として主鎖に C=C 結合を有するポリオレフィン同士の高分子クロスメタセシスに着目した．

我々は，以前，*iso* 特異的 C_2 対称ジルコノセン *rac*-$Me_2Si[1\text{-}Ind]_2ZrCl_2$（**1**）を修飾メチルアルミノキサン（MMAO）で活性化した触媒系を用いて 1,4-選択的にブタジエンが挿入した *i*PP（融点（T_m）：約 147 ˚C）の合成に成功している[2]．しかし，ブタジエンの添加により，触媒活性は 19～56 kg-polymer mol-Zr^{-1} h^{-1} まで著しく低下した．最近，LaPointe と Coates らが新規 Hf 触媒を用いてブタジエンが 1,4-選択的に挿入した *i*PP を 35～359 kg-polymer mol-Zr^{-1} h^{-1} で得ることに成功したが，T_m は 110 ˚C 程度である [3]．筆者らは，先に **1**–MMAO 触媒系を用いてエチレン/プロピレン/ブタジエン三元共重合を行い，主鎖に C=C 結合を有するエチレンプロピレンゴム（EPM）の合成を報告したが，触媒活性の低下はプロピレン/ブタジエン共重合ほど顕著ではなかった[4]．そこで本研究では，同触媒系を用いて少量のエチレン共存下でプロピレン/ブタジエン共重合を行い，主鎖に C=C 結合を有するポリプロピレンランダムコポリマー（*i*PP-R）の合成について検討した．



1

2.結果および考察

所定量の触媒とブタジエンを溶解させたトルエン溶液に 1 atm のエチレン/プロピレン混合ガスを流通させ，三元共重合を行った．エチレン/プロピレン流量比とブタジエン仕込み量を制御することで，エチレンを数 mol%含み，ブタジエンが 1,4-選択的に 0.32～0.68 mol%挿入した *i*PP-R の合成に成功した．触媒活性はブタジエンの添加量が増えるに従い低下したが，519～2059 kg-polymer mol-Zr^{-1} h^{-1} であった．また，生成ポリマーの T_m はエチレンとブタジエンの挿入により低下するが，T_m 125 ˚C 以上の *i*PP-R が得られた．エチレン/プロピレン/ブタジエン三元共重合により得られた *i*PP-R と同三元共重合 EPM との高分子クロスメタセシスを Hoveyda- Grubbs 2nd 触媒を用いてトルエン溶液中，90 ˚C で行った．メタセシス生成物とブレンドポリマーの ^{1}H NMR，GPC，DSC 測定結果を比較検討することにより，クロスメタセシス反応の進行を確認した．

[1] J. M. Eagan, J. Xu, R. D. Girolamo, C. M. Thurber, C. W. Macosko, A. M. LaPointe, F. S. Bates, and G. W. Coates, *Science*, **2017**, *355*, 814-816
[2] T. Ishihara, and T. Shiono, *Journal of Polymer Science: Part A*, **2007**, *45*, 5731-5740
[3] A. L. Kocen, S. Cui, T. Lin A. M. LaPointe, and G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*, 12613-12618
[4] 柳雄太，田中亮，中山祐正，塩野毅，第 71 回高分子討論会 1Pe011, **2022**

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

ポリマー・オリゴマー

[2C06-2C10] ポリマー・オリゴマー (2)

座長:塩野 毅(広島大学)

2023年10月27日(金) 10:30 ～ 11:45 C会場 (7F-700号室)

[2C06] Effect of donors on supported Ziegler-Natta catalyst: internal donor-induced support reconstruction and its effects on $TiCl_4$ distribution

○João Marcos da Silveira[1], Hiroki Chikuma[1], Gentoku Takasao[2], Toshiaki Taniike[1] （1. Japan Advanced Institute of Science and Technology, 2. Division of Physical Science and Engineering, King Abdullah University of Science and Technology）

10:30 ～ 10:45

[2C07] X線全散乱を用いたメチルアルミノオキサンの分子構造解析

○和田 透[1]、Chammingkwan Patchanee[1]、谷池 俊明[1] （1. 北陸先端科学技術大学院大学）

10:45 ～ 11:00

[2C08] 芳香族イミド配位ニオブ-アルキリデン錯体触媒による環状オレフィンの開環メタセシス重合

○濱川 菜央[1]、Chatchaipaiboon Kanchana[1]、野村 琴広[1] （1. 東京都立大学）

11:00 ～ 11:15

[2C09] 高粘度指数ポリアルキレングリコール変性体

○相田 冬樹[1] （1. ENEOS株式会社）

11:15 ～ 11:30

[2C10] 非環式ジエンメタセシス重合によるバイオベースポリエステルの合成と特性解析：モノマー繰り返し単位の効果

○勇 かのこ[1]、Abdellatif Mehawed M.[1]、野村 琴広[1] （1. 東京都立大学）

11:30 ～ 11:45

©公益社団法人 石油学会

Effect of donors on supported Ziegler-Natta catalyst: internal donor-induced support reconstruction and its effects on $TiCl_4$ distribution

(JAIST*, King Abdullah University**) ○ João Marcos da Silveira*, Hiroki Chikuma*, Gentoku Takasao**, Toshiaki Taniike*

1. Introduction

The heterogeneous Ziegler-Natta (ZN) catalyst is responsible for almost the entire polypropylene (PP) production worldwide. Despite this importance, understanding of how Lewis bases, called internal donors (IDs), form active and stereospecific nanostructures during catalyst preparation is still lacking. In this work, we combined DFT with a genetic algorithm (GA) for the structure determination of nanoplates of the catalyst's primary particle ($MgCl_2$ as the support, capped with $TiCl_4$ and ID molecules) with the objective of finding how IDs shape the structure of the support and consequently promote the creation of stereospecific active sites.

2. Methodology

The GA algorithm utilized in our previous structure determination[1] was updated to accommodate ID adsorption and global search for the lowest energy structures was performed. The chosen composition for the nanoplates was $19MgCl_2/4TiCl_4/5ID$, considering the size limitations due to computational feasibility and experimental surface coverage. The IDs chosen were a phthalate, diethyl phthalate (DEP), and a 1,3-diether, 9,9-bis(methoxymethyl)fluorene (DE), due to their industrial relevance and distinct effects on the catalyst and produced PP. For comparison, the $19MgCl_2/9TiCl_4$ system was also determined.

3. Results and Discussion

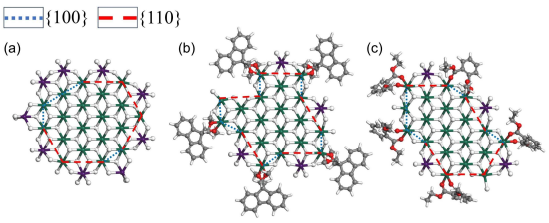


Figure 1. Most stable structures obtained for a) $19MgCl_2/9TiCl_4$, b) $19MgCl_2/4TiCl_4/5DE$, and c) $19MgCl_2/4TiCl_4/5DEP$.

The nanoplates' shape changed significantly in the presence of donors, becoming more angular (Figure 1). The chelating capability of IDs was the main responsible for this, as it more easily stabilizes the 3-fold Mg^{2+} sites created by acute surface transitions, thus allowing this motif to become very frequent. The presence of the IDs also increased the surface irregularity, which was related to the dominance of chelate adsorption type by both IDs, where only 22% of DEP adsorbed as a bridge on the {100}.

Metastable structures obtained in the course of GA were collected and weighted by a Boltzmann factor at 350 K and classified according to adsorption type ({100} mononuclear, {100} dinuclear and {110} mononuclear) and number of stereo-controlling ligands in neighboring sites to {110} mononuclear (mono_0, mono_1 and mono_2), in order to analyze the distribution and stereo-controlling local environment of Ti species.

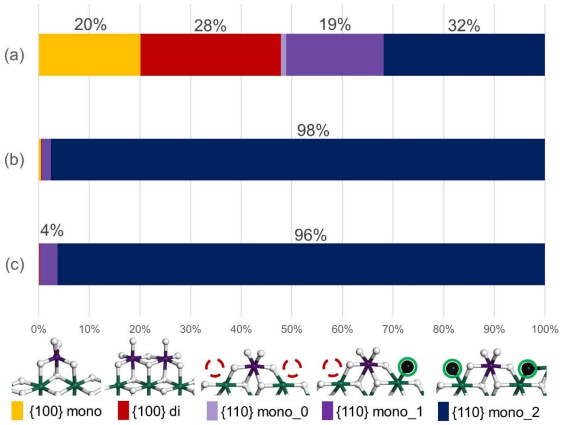


Figure 2. Distribution of $TiCl_4$ species in a) $19MgCl_2/9TiCl_4$, b) $19MgCl_2/4TiCl_4/5DE$, and c) $19MgCl_2/4TiCl_4/5DEP$.

Absence of IDs resulted in a large population of the undesirable {100} mononuclear. In ID presence, preference for {110} mononuclear was rather promoted. More importantly, the fraction of mono_2 significantly increased from 32% without IDs to more than 96% in both ID containing compositions (Figure 2). The presence of both ligands is considered essential for stereospecific polymerization of propylene[2], and this stark increase in ID-containing systems is consistent with the known improvements to PP stereoregularity when IDs are present.

1) Takasao, G. et al. *ACS Catal.*, **9**, (3), 2599 (2019).
2) Busico, V. et al. *Macromolecules*, **32**, (13), 4173 (1999).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

X線全散乱を用いたメチルアルミノオキサンの分子構造解析

(JAIST) ○和田（わだ） 透（とおる）・CHAMMINGKWAN Patchanee・谷池（たにいけ） 俊明（としあき）

1. 緒言

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重要な活性化剤であるが，その構造は明らかにされておらず，活性化等の重要な機構の理解が妨げられている．$AlMe_3$ と酸素を含む化合物の反応によって得られるため，Al-O-Al 骨格に基づく様々なモチーフがこれまでに提案されてきたが，それらも今なお議論の渦中にある（Fig. 1）．本研究では，ナノ構造体の解析に有用な X 線全散乱を用いることで，いずれのモチーフが MAO の分子構造の形態としてもっともらしいのかを検討した．

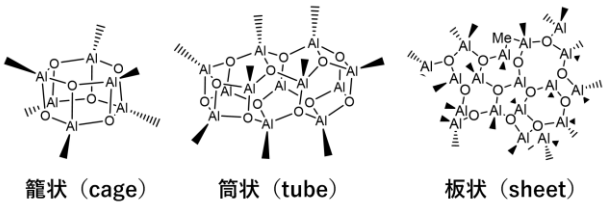


Fig. 1. Typical motifs for the MAO molecule.

2. 実験

MAO の X 線全散乱実験を SPring-8 BL04B2 にて実施した（61 keV, Q_{max} = 25 Å^{-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．既報の文献 [1-3]から，DFT 計算によって構造最適化された，参照試料を含む 172 種の分子構造モデルを収集し，分子の形態に応じて籠状（cage），筒状（tube），板状（sheet），籠状と板状の中間（cage/sheet），小分子（small molecules）に分類した．X 線散乱パターンに対しては DISCUS [4]を，PDF に対しては Diffpy-CMI [5]を用いてフィッティングを実施した．

3. 結果・考察

Fig. 2 に X 線散乱パターン，PDF それぞれに対する代表的なフィッティングカーブを示すと共に，172 種の分子モデルのフィッティング結果を散布図で示した．縦軸は実験値と分子構造モデルから計算したシミュレーション結果の残差（R_w）であり，値が小さいほど実験結果との一致が良いことを示している．横軸は分子構造モデルの分子量である．X 線散乱パターンの結果に着目すると，分子量 800 程度の cage が，また分子量 1,100 以上の sheet が良い一致を示した．一方 PDF では，分子量 800 以上の cage と sheet がいずれも良い一致を示した．これは，PDF が原子対の相対量と原子間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ために，分子の形態的な特徴を反映しやすいためであると考えられる．また，small molecule，tube は X 散乱パターン，PDF のいずれにおいても高い R_w を示し，重要なモチーフではないことが明らかになった．sheet はいずれの結果においても分子量 800 を境に R_w が大きく変動したが，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．以上の発見を統合し，本研究では板状モデルが最も重要なモチーフであると結論した．

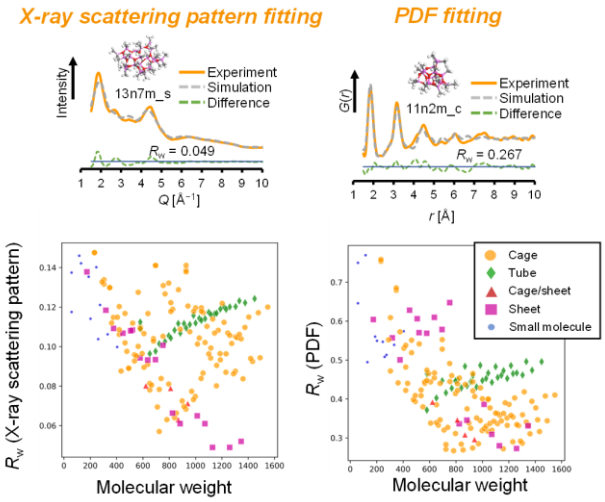


Fig. 2. Summary of fitting for X-ray scattering pattern and PDF. Top: Typical fitting curves. Bottom: Scatter plots for the residual parameter (R_w) and the molecular weight of the molecular model.

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).
4) TH. Proffen and R. B. Neder, *J. Appl. Cryst.*, **30**, 171–175 (1997).
5) P. Juhas et al., *Acta Cryst. A*, **71**, 562–568 (2015).

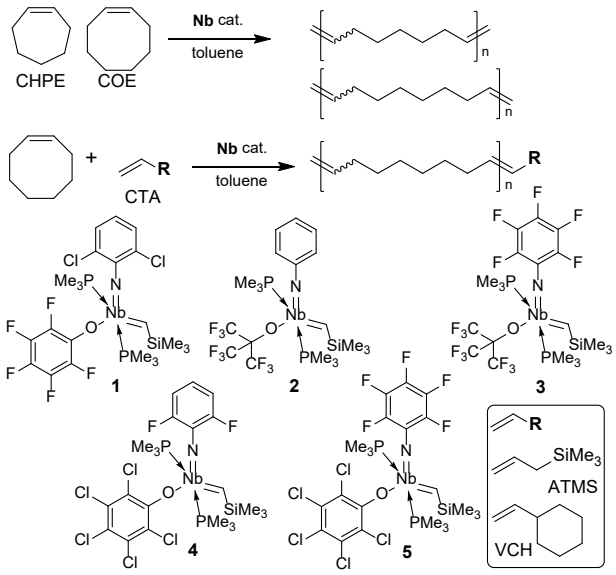
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

芳香族イミド配位ニオブ(V)−アルキリデン錯体触媒による環状オレフィンの開環メタセシス重合

（都立大院理）○濱川（はまかわ） 菜央（なお）・Chatchaipaiboon Kanchana・野村（のむら） 琴広（ことひろ）

1. 緒言

高酸化状態の前周期遷移金属アルキリデン錯体はオレフィンメタセシス反応に有用な触媒である。特にペルハロゲン化フェノキシド配位子やフッ素化アルコキシド配位子を有する芳香族イミド配位バナジウム・ニオブ錯体触媒は、環状オレフィンの開環メタセシス重合（ROMP）[1-4] に高活性を示し、ニオブ錯体では、他の遷移金属触媒では報告例のない２置換アセチレンのリビング重合が進行する [5]。当研究室では最近、様々な芳香族イミド配位ニオブ-アルキリデン錯体 [6] の合成が可能になったので、本研究では、低歪み環状オレフィン［シクロヘプテン(CHPE)、*cis*-シクロオクテン（COE)］の ROMP 、末端オレフィンの存在下での連鎖移動 ROMP [3] を検討した結果を紹介する（**Scheme 1**）。



Scheme 1

2. 実験

ニオブ-アルキリデン錯体（**1-5**）は既報 [6] に従い合成した。重合は窒素雰囲気下グローブボックス内で行い、所定時間経過後にアルデヒドを加えて反応を停止させた。得られたポリマーは所定の精製操作の後、^{1}HNMR スペクトルによる同定・解析、GPC による分子量・分子量分布測定を行った。

3. 結果および考察

COE の ROMP の結果の一部を **Table 1** に示す。フェノキシド配位錯体(**1**,**4**,**5**)は COE の ROMP に高活性を示した。特に、錯体 **5** は、80 ℃でも高活性を示し、高分子量の開環ポリマー(*cis/trans* 混合体)を与えた。フッ素化アルコキシド錯体(**2,3**)では対応するフェノキシド錯体より活性は低下するものの、高い *cis* 選択性を有するポリマーを与えた。 特にフェニルイミド錯体(**2**)は、COE の ROMP に極めて高い *cis* 特異性を示した。 全ての触媒において 80 ℃での活性は 50 ℃よりも高く、ニオブ錯体触媒の優れた特徴である。

連鎖移動剤（CTA）としてのアリルトリメチルシラン（ATMS）やビニルシクロヘキサン（VCH）存在下、錯体 **2,3** による COE の ROMP を検討した。得られたポリマーは高 *cis* 選択性で、^{1}H NMR スペクトルよりポリマー鎖末端に $SiMe_3$ とビニル基を有することが強く示唆された。また、フェノキシド錯体(**4,5**)による ROMP では、連鎖移動剤の量による分子量制御が可能となった。発表ではこれらの結果の詳細を報告する予定である。

Table 1. ROMP of COE by (arylimido)-niobium(V)−alkylidene catalysts (**1-4**) in the presence of chain transfer agents.[a]

cat. (μmol)	CTA[b] / mol%	time / min	TOF[c] / h^{-1}	M_n[d] $\times10^{-4}$	M_w/M_n[d]	*cis*[e] / %
1 (1.0)	-	15	5,770	10.3	2.06	48
2 (20.0)	-	15	174	8.26	2.35	>99(98)
2 (20.0)	0.5[f]	15	18	0.25	1.67	>99(98)
3 (20.0)	-	15	88	1.20	2.21	88(92)
3 (20.0)	0.5[f]	15	40	3.23 /0.20	1.45 /1.24	86(92)
3 (20.0)	0.5[g]	15	55	2.38 /0.13	1.70 /1.44	86(92)
4 (20.0)	-	5	1,990	11.3	2.77	47
4 (10.0)	1.0[f]	30	103	0.29	2.31	
4 (10.0)	3.0[f]	30	49	0.23	1.60	
4 (10.0)	5.0[f]	30	29	0.19	1.56	
5 (20.0)	-	1	12,000	10.4	3.23	46(54)
5 (10.0)	1.0[g]	30	171	0.38	2.42	49(57)
5 (10.0)	5.0[g]	30	68	0.23	1.73	48(58)
5 (10.0)	10[g]	30	35	0.19	1.54	50(57)

[a]Conditions: COE 10.0 mmol, toluene 0.50 ml, 80°C. [b]In mol% to *cis*-COE. [c]TON(turnover) = [COE reacted(mmol)]/[Nb(mmol)], TOF = [COE reacted(mmol)/Nb(mmol)]/time). [d]GPC data in THF vs polystyrene standards. [e]Estimated by ^{1}H (^{13}C) NMR spectra. [f]Allyltrimethylsilane (ATMS). [g]Vinylcyclohexane (VCH).

References

1) (a) K. Nomura, X. Hou, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 12.
(b) K. Nomura, S. Mekcham, *Adv. Organomet. Chem.* **2023**, *79*, 1.
2) X. Hou, K. Nomura, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11840.
3) K. Nomura, X. Hou *Organometallics* **2017**, *36*, 410.
4) K. Wised, K. Nomura, *Organometallics* **2016**, *35*, 2773
5) I. Izawa, K. Nomura, *Macromolecules* **2020**, *53*, 5266.
6) K. Chatchaipaiboon, K. Nomura, *Organometallics* **2023**, *42*, 1052.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

高粘度指数ポリアルキレングリコール変性体

（ENEOS） 相田（あいだ） 冬樹（ふゆき）

１．緒言

潤滑油は機械のあらゆる部分に使われており、その種類は原油から製造される鉱油系炭化水素油の他、化学的に合成された炭化水素系油、エステル系油、エーテル系油も使用されている。潤滑油はベースとなる基油に、様々な特性を発現させる添加剤を添加して構成される。

潤滑油の使用温度は機械によっても変わるが、大まかに0℃～100℃の温度範囲で使用され、その温度範囲で様々な性能を維持しなければならない。

潤滑性能は粘度に影響を受け、粘度は温度によって変化する。高温でも潤滑性能を維持させる粘度である必要があるが、特に粘度の温度変化が大きな場合には、低温では不必要な粘性抵抗となり、機械の稼働エネルギーを浪費する。そのため温度による粘度変化の少ない油、すなわち高粘度指数（Viscosity Index、VI）油が求められている。

ポリアルキレングリコール（PAG）は基油として潤滑油に広く使われており、数平均分子量（M_n）1000程度のポリプロピレングリコール（PPG）において、約150のVIを示している（Table 1、エントリー6）。ただし、低温では末端の水酸基が主骨格のエーテル結合と強力に水素結合し、その結果として粘度が高くなっていると考えられる。一方、高温域においては水素結合の効果が薄れるため、もともとの分子そのものが持つ粘度が発現すると考えられる。それ故に低温での水素結合切断することで、PAGの高VIという特性をさらに改善できると考えた。発表者らはPAGの水酸基をシリルエーテルに変性して水素結合の切断し、その結果VIを大幅に改善できたので報告する。[1)]

２．実験

窒素雰囲気下で、両末端OH型のPAG（M_n 200、10.00グラム、50ミリモル）を脱水テトラヒドロフラン（50ml）に溶解し、ここにトリエチルアミン（200ミリモル）を加えた。氷冷下でクロロトリメチルシラン（101ミリモル）を1時間かけて滴下し、さらに1時間攪拌を継続した。反応終了後に20 mlの水をゆっくり加えて、ヘキサン抽出、ブライン洗浄、溶媒の減圧下留去により生成物を単離した。得られた生成物は、NMRにてシリルエーテルの導入を確認、GPCにて分子量を測定し（ポリスチレン換算、40℃、テトラヒドロフラン溶離液、カラムAPC XT45A（ゲル粒径1.7μm、4.6 mmΦ、150 mmを2本直列接続）、JIS K2283-2000準拠して40℃および100℃粘度を測定してVIを求めた。

３．実験結果および考察

結果を表1に示した。

PPGを使用した場合、いずれの分子量（M_n 200～2110、エントリー1～8）、いずれのシリコーン置換基においても、未変性PPGのVIを大きく改善できることが分かった。特に低分子量体において、その傾向が顕著に現れた。ポリエチレングリコールにおいても、トリメチルシリル（TMS）エーテル変性体でVI改善効果を確認した（エントリー9, 10）。当初の目論見通り、水素結合の切断により40℃粘度を低下させたため、さらなる高VI化に成功したと考えている。また特にTMSよりも嵩高いとされるシリコーン誘導体については、その嵩高さ故に40℃動粘度の効果的な低減につながらず、VI改善効果は低位にとどまったものと考える（エントリー11, 12, 13）。また同時にそのような嵩高い置換基においては、100℃動粘度を低粘度化する効果も低いことが分かった。水素結合による高分子鎖の相互作用が消失しても、嵩高い置換基による分子間の絡み合いが新たに発生するため、動粘度の低減には至らなかったものと考える。

1） Aida, F., Manabe, Y., WO 2022/186276.

Table 1. Kinematic Viscosity and Viscosity Index of PPG, PEG, their Silyl Ether Derivatives

Entry	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
PPG[1)] M_n	200	200	750	750	1120	1120	2110	2110	810[2)]	810[2)]	1120	1120	1120
Silyl Group	TMS[3)]	—	TMS[3)]	—	TMS[3)]	—	TMS[3)]	—	TMS[3)]	—	DMPS[4)]	TBDMS[5)]	TIPS[6)]
KV[7)] (40°C) mm^2/s	3.7	23.7	19.1	47.1	24.3	67.5	102.6	144.3	17.1	58.6	32.1	42.1	51.5
KV[7)] (100°C) mm^2/s	1.5	3.3	5.0	7.3	7.4	10.6	19.8	22.8	5.0	10.2	8.0	9.0	10.5
VI[8)]	182	-154	213	117	299	146	217	188	245	162	237	202	199

1) Polypropylene glycol. 2) Polyethylene glycol. 3) Me_3Si-. 4) Me_2PhSi-. 5) t-$BuMe_2Si$-. 6) i-Pr_3Si-. 7) Kinematic Viscosity. 8) Viscosity Index.

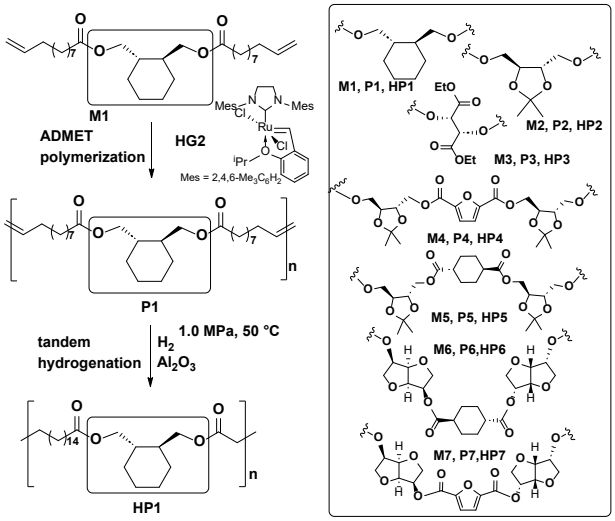
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

非環式ジエンメタセシス重合によるバイオベース脂肪族ポリエステルの合成—モノマー繰り返し単位の効果—

（都立大院理）○勇（いさみ） かのこ・Abdellatif Mehawed M・野村（のむら） 琴広（ことひろ）

1. 緒言

豊富な非可食の植物資源から分解・再利用可能な高分子機能材料の創製は、従来の化石燃料から得られる高分子材料における懸案事項を払拭する重要課題と認識されている [1]。本発表では植物油由来の長鎖不飽和脂肪酸と光学活性ジオール、さらにジカルボン酸と二つの光学活性ジオールからなる対称型の各種 α,ω-ジエンモノマー（**M1**-**M7**）を合成し、ADMET 重合 [2-3]によるポリマーの合成とつづく tandem 水素化を検討した、得られるポリマーの熱物性やフィルムの機械特性への中間部位の効果を検討した結果を紹介する（**Scheme 1**）。



Scheme 1

2. 実験

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

3. 結果および考察

植物由来のジオールと長鎖不飽和脂肪酸クロリドから 7 種類のモノマー（**M1**-**7**）を合成・同定した。Ru 触媒（HG2）存在下、モノマー **M1**-**7** の ADMET 重合により、単峰性の分子量分布を有するポリマーが得られた（**Table 1**）。ポリマーの ^{1}H-NMR スペクトルより、反応前後で末端オレフィンに相当するシグナルが内部オレフィンに変化したこと、他のシグナルには大きな変化がみられないことから、ADMET 重合のみが進行したことを確認した。得られるポリマーの分子量は、重合時間や触媒量の影響を受けた。

さらに、得られたポリマーはいったん単離することなく、少量の Al_2O_3 を添加して 50 ºC で水素化することで、飽和ポリマーを与えた。得られるポリマーの熱物性やフィルムの機械特性は中間部位の影響を強く受けた。発表ではその詳細を報告する。

Table 1. ADMET Polymerization of **M1**-**7**.[a]

monomer	cat / mol%	solvent /ml	M_n[b]	M_w/M_n[b]
M1	0.5	0.18	19400	1.81
M2	0.5	0.18	34700	2.06
M3	2.0	0.18	20100	1.88
M4	0.5	0.18*	21700	2.08
M5	0.5	0.18*	19300	1.73
M6	1.0	0.18*	39300	2.13
M7	0.5	0.18*	19800	1.76

[a]Conditions: Ru cat. 2.0-0.5 mol%, monomer 0.65 mol in $CHCl_3$ 0.18 mL , 50 ºC, H_2 1.0 MPa. [b]GPC data in THF *vs* polystyrene standards. *Solvent was evaporated during the polymerization (under bulk conditions).

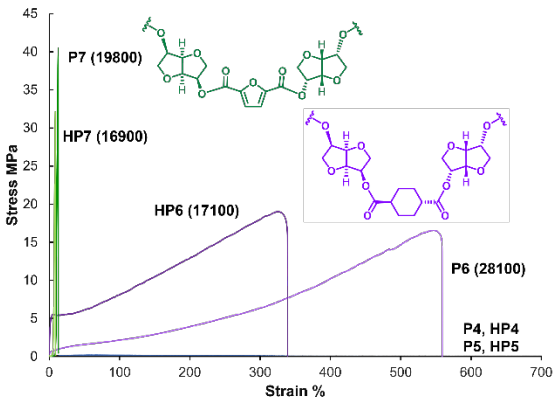


Figure 1. Tensile properties of the polymer film before/after hydrogenation.

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

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

ポリマー・オリゴマー

[2C11-2C12] ポリマー・オリゴマー (3)

座長:野村 琴広(東京都立大学)

2023年10月27日(金) 13:00 〜 14:45 C会場 (7F-700号室)

[2C11] バイオプラスチックの新潮流

○宇山 浩[1]（1. 大阪大学大学院工学研究科）

13:00 〜　13:45

[2C12] 分子設計による新しい分解性高分子の創製

○網代 広治[1]（1. 奈良先端科学技術大学院大学）

14:00 〜　14:45

©公益社団法人 石油学会

バイオプラスチックの新潮流

（阪大院工）宇山（うやま）　浩（ひろし）

現在のプラスチックの多くは石油から作られており、これらのポリマーの一部については、工業レベルでのリサイクル技術が発達しているが、最終的には破棄され、焼却により二酸化炭素が発生する。地球温暖化防止に向け、材料の観点からもカーボンニュートラルのプラスチックが社会的に求められている。そこで、地球環境に優しいプラスチック材料として、自然界の物質循環に組み込まれるバイオマスプラスチックが注目されている。

環境に優しいプラスチックとして位置づけられるバイオプラスチックは、再生が可能な有機資源を原料に社会的に有用なプラスチックを持続的に作ることにより枯渇性の化石資源の使用縮減に貢献するバイオマスプラスチック（入口原料の有意性）と微生物により分解するという機能の特長から主には廃棄時の環境負荷低減が期待される生分解性プラスチック（出口機能が鍵）に大別される。近年の海洋プラスチックごみの社会問題化から生分解性プラスチックへの関心が高まっている。生分解性プラスチックの多くは脂肪族ポリエステルであり、ポリ[(*R*)-ヒドロキシアルカノエート]（ポリヒドロキシアルカン酸、PHA）は海洋中の微生物で分解する。

プラスチックの大半が石油由来であり、非生分解性である。わが国では1970年頃からの廃棄プラスチックの環境への悪影響の問題から、生分解性プラスチックの開発研究がスタートした。当時は炭素循環という考えが一般的で無かったため、開発・上市された生分解性プラスチックは石油由来のものと植物由来（バイオベース）のものに分かれる。バイオマスプラスチックは樹脂原料に関わる分類であり、樹脂の物性・機能は問われない。ポリ乳酸（PLA）をはじめとしてバイオマスプラスチックの多くは生分解性を示すが、後述するバイオポリエチレン（PE）やバイオポリエチレンテレフタレート（PET）のように非生分解性のものもある。一方、生分解性は樹脂の機能に関するものであり、生分解性プラスチックではその構成成分が全て生分解性であることが必要である。本講演ではバイオプラスチックの開発動向を紹介する。

バイオマスプラスチックの種類は構造や製造方法により分類される。製造工程の観点からは、①バイオマスを産出する植物中で生産されるもの（一段階合成）、②バイオマスを原料として微生物が生産するもの（二段階合成）、③バイオマスを原料として発酵生産したケミカルをモノマーとして生産するもの（三段階合成）に分類される。①は植物にプラスチックを直接生産させるものであり、天然ゴムやトチュウエラストマーが代表例である。PHAを遺伝子組換え植物中で合成する研究が行われているが、現時点では生産性が低いために実用性は乏しい。②の代表例としてPHAのような微生物産生ポリエステルが挙げられ、糖や植物油を原料として微生物中でプラスチックが生産される。③の代表例はPLAであり、バイオマスの発酵により乳酸を生産し、これを化学プロセスで変換・重合してPLAを製造する。

PLAは最も代表的なバイオプラスチックである。光合成により二酸化炭素を固定化したバイオマスを原料に製造されるため、PLAの燃焼や生分解により二酸化炭素が大気中に放出されても、二酸化炭素量は増えない。このようにPLAはカーボンニュートラルな物質循環型プラスチックである。乳酸はその化学構造からL体とD体があり、現在、L体乳酸からなるPLAが工業化されている。米国ではトウモロコシ由来のデンプンを原料に14万トンのプラントで生産されている。最近、タイで大規模プラントが稼働し、中国でも同規模のプラントが稼働しつつあり、今後、世界的に生産量が増大すると予想されている。

微生物産生ポリエステル（PHA）は、ある種の微生物が細胞内にエネルギー貯蔵物質と

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

して蓄積する物質である。1980年代に(*R*)-3-ヒドロキシブチレートと(R)-3-ヒドロキバレエートの共重合体（P(3HB-*co*-3HV)、PHBV）が生分解性プラスチックとして上市されたが、高価格と物性の問題から販売量が伸びず、1999年に事業が凍結された。現在、側鎖の炭素鎖長をさらに一つ長くした(*R*)-3-ヒドロキシヘキサノエートユニットを導入したポリエステル共重合体（P(3HB-*co*-3HH)、PHBH）を生産する技術が実用化されている。PHBVは糖類を原料とし、PHBHは植物油から製造され、PHBVより柔軟性に富む。

コハク酸とアジピン酸から製造されるPBSは生分解性プラスチックとして実用化されているが、最近、コハク酸の発酵合成が工業化され、バイオマスプラスチックとしても位置付けられるようになった。生分解性ポリブチレンアジペートテレフタレート（PBAT）が古くから工業化されている。PBATの原料は石油由来のため、バイオマスプラスチックには分類されない。最近、中国や台湾でも製造され、今後、PBATの生産量の増大が予想される。

プラスチックのバイオ化に関する技術開発が急速に進んでいる。バイオエタノールを原料とするバイオPEは石油由来のPEと同等の取り扱いができるため、その普及が期待されている。現在、20万トンのプラントがブラジルで稼働している。芳香族系ポリエステルについては、1,3-プロパンジオールをバイオマス原料から発酵生産する技術が開発され、この1,3-プロパンジオールを用いたバイオPTTが上市されている。PLAやPHAと異なり、モノマーの一方（テレフタル酸）が石油由来であるため、バイオマス度は37％である。バイオPETはバイオエチレンから誘導化されたバイオエチレングリコールを用いて生産される。

グルコースから誘導されるイソソルバイドを主モノマーとするバイオポリカーボネートが実用化された。ビスフェノールAを原料とする従来のポリカーボネートと比較し、含酸素脂環式骨格（非芳香族骨格）に基づく高い透明性、優れた光学特性を示す。光による黄変が少なく、耐光性を必要とする用途に適している。従来のポリカーボネートに匹敵する耐衝撃特性を有し、耐傷付き性にも優れる。これらの特性から、最先端の光学・エネルギー関連部材や高機能ガラスの代替部材、電子機器・自動車の筐体・内外装材等の幅広い用途が想定されている。

バイオポリウレタン用原料として、1,5-ペンタメチレンジイソシアネート系ポリイソシアネートが実用化されている。リジンの発酵合成を利用して製造され、バイオマス度70％を有するため、環境対応型製品への適用が期待される。既存の1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート系より反応性が高く、塗料や接着剤製品の耐薬品性の向上、塗膜の耐傷つき性の向上、高光沢が達成されている。

バイオベースナイロンは古くから知られており、ヒマシ油からモノマーを製造している。ヒマシ油は構成脂肪酸の約90％が二級水酸基を有するリシノール酸である特異な構造の油脂である。セバシン酸はヒマシ油の構成成分であるリシノール酸のアルカリ処理による酸化的加水分解により製造されており、1,6-ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸から得られるナイロン610は優れた柔軟性、低温衝撃性を示し、工業化されている。セバシン酸から誘導化される1,10-ジアミノデカンを用いるナイロン10Tや、リシノール酸から誘導化される11-アミノウンデカン酸の重合により得られるナイロン11も実用化されている。

バイオマスプラスチックの開発が活発に行われる以前より人類は自然界が生み出すバイオ由来のポリマーを利用してきた。その代表例が天然ゴムであり、バイオエラストマーに分類される。天然ゴムはゴムの樹液に含まれるシス体ポリイソプレンであり、インドネシア、マレーシアが主要生産国である。シス体構造がゴム弾性の発現に重要であり、トランス体のグッタペルカはゴム弾性を示さない。天然ゴムに実用的なゴム弾性を付与するため、硫黄で架橋（加硫）して利用される。ポリマー中の二重結合のごく一部の間に硫黄による橋かけ構造を導入することで弾性が大幅に向上する。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

分子設計による新しい分解性高分子の創製

あじろ　ひろはる
奈良先端大物質　網代　広治

1．緒言

世の中には高分子材料があふれており、様々な高性能高分子材料、機能性高分子材料が人々の生活を豊かにしている。新しい高分子創製技術は石油化学の発展を礎にして、分子レベルでモノマー構造を設計し、重合触媒や共重合体を考えながら、得られる高分子材料の構造を分析する、これがまずは基本であった。分子量分布、高次構造、および高分子間相互作用などという、低分子化合物にはない様々な因子を制御しながら、新しい材料が創られてきた。

近年、環境問題を解決するために新しい高分子材料開発の要請が高まっている。前述したように、複雑な要素を同時に考える必要があり、とくに「分解性」がキーワードとなっている。現在知られている膨大な高性能高分子材料や機能性高分子材料に比べて、既存の分解性高分子の種類はまだまだ少ない。このような背景の下、筆者も分解することを前提として、高分子に種々の機能性や高性能性を付与する試みを行なってきた。本講演では、筆者がこれまでに発表してきた分子設計による新しい分解性高分子について紹介したい。

2．末端修飾ポリ乳酸ステレオコンプレックス

ポリ乳酸(PLA)は最もよく知られている分解性高分子の一つである。高分子主鎖にはキラル炭素が存在し、ポリ(L,L-ラクチド)（PLLA)とポリ(D,D-ラクチド)（PDLA)は、ステレオコンプレックス(SC)を形成することが知られ、単独 PLLA および PDLA と比較するとの融点は 160℃から 230℃程度まで向上することが報告されている [1]。

筆者は、PLA の SC の高い融点を保ちながら種々の機能性を付与させることを考えた。SC 化させるためにはどうしても高分子主鎖の高分子間相互作用が必要であるため、モノマー側鎖や高分子主鎖を化学修飾することはできない。そこで、機能性置換基を末端に導入するアプローチを選択した。

2-1．カフェ酸誘導体による耐熱性の改良

ポリ乳酸の停止末端をカフェ酸誘導体でキャッピングすると、熱分解性が約 250℃から約 350℃まで向上することが報告されている [2]。そこでこれらを SC 化させることで、熱分解性(T_{10})と同時に融点(T_m)も向上させることができないかと考え、実験した。開始剤にベンジルアルコールを用いて PLLA および PDLA を合成したのち、各高分子末端の水酸基を、ジアセチルカフェ酸をアシル化して結合させたところ、SC 形成で融点が向上したとともに、熱分解温度も同時に向上した [3]。結果を Figure 1 に示す。

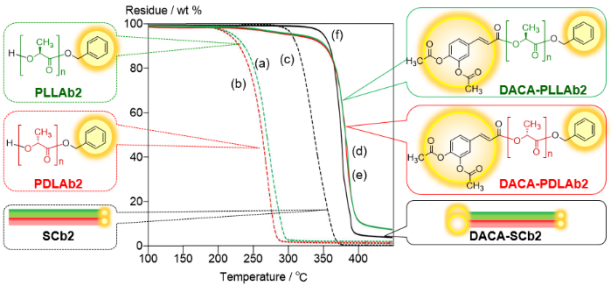


Figure 1. TGA analyses of PLLAb2 (T_{10} = 237℃) (a), PDLAb2 (T_{10} = 230℃) (b), SCb2 (T_{10} = 313℃) (c), DACA-PLLAb2 (T_{10} = 355℃) (d), DACA-PDLAb2 (T_{10} = 353℃) (e), and DACA-SCb2 (T_{10} = 359℃) (f) under nitrogen flow at 10 ℃/min heating. T_{10} indicates the 10% weight loss temperature.

2-2．バニリンによる pH 応答性の付与

バニリンは植物由来化合物であり、芳香族水酸基とアルデヒド基を有する。ここでは、バニリンの水酸基をラクチドの重合開始剤として用い、PLA 末端にアルデヒド基を導入した。一般的に、アルデヒド基は一級アミン化合物とイミン形成をし、この

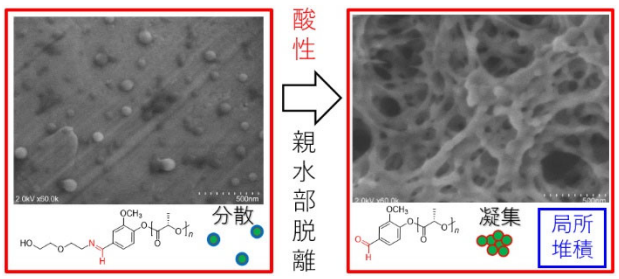


Figure 2. SEM images of polylactides particles bearing hydrophilic moiety with imine group, and their aggregation under acidic condition.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

結合は pH が酸性側に傾くと再び結合が切断される。これを利用してポリ乳酸末端に親水性部位をイミン結合で接続すると、まずは自己集合によってナノ粒子が形成される。この粒子は pH を酸性へ変化させることで親水性部位の表面が外れるため、疎水性凝集を起こす [4]。これらは、外部の酸性環境を認識して凝集する薬物送達システムなどへの利用を検討している(Figure 2)。

2-3. カテキンによる抗菌性の付与

カテキンはポリフェノールの一種で、フラボノイド系の化合物であり、芳香族性水酸基が抗菌性を示すことが知られている。カテキンは同時に第二級水酸基を有しており、この部分をラクチドの開始部位に活用することで、PLA 末端にカテキンを抗菌性部位として導入した(Figure 3)。得られたカテキン末端修飾 PLA について SC 化して薄膜化し、黄色ブドウ球菌の繁殖を調べたところ、単独のカテキンと同等の効果を示すことが明らかとなった [5]。

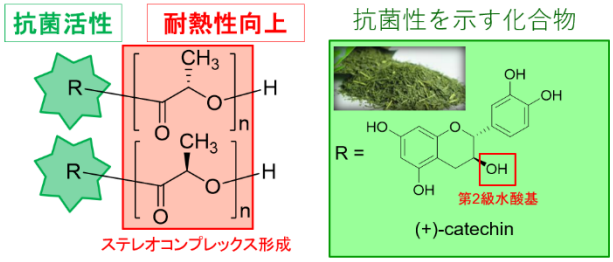


Figure 3. Schematic illusion of PLA SC bearing catechin moiety at chain end.

3. エステルフリー型ポリトリメチレンカーボネート誘導体

トリメチレンカーボネート(TMC)は環状六員環化合物で開環重合によりポリトリメチレンカーボネート(PTMC)を与える。有機化合物による重合触媒が報告されて以降、様々な新しい TMC 誘導体が報告されている [6]。種々の TMC 誘導体のうち、機能性モノマーは側鎖にエステル基を介して置換基をされているものが多い。これに対して筆者は、PTMC は加水分解を受けると二酸化炭素とジオールに分解され、酸性有機化合物を生成しないという特徴に着目した。そこで、機能性置換基を TMC 側鎖に導入する際に敢えてエステル構造を避けることで、PTMC 誘導体が加水分解しても中性を保つことを考え、一連の新規モノマーを設計してきたので紹介する。

3-1. OEG による感熱応答性の付与

オリゴエチレングリコール(OEG)鎖を結合すると感熱応答性を与えることが知られているため、TMC 側鎖にエーテル結合を介して 1 ユニット、3 ユニット、4 ユニットの OEG 鎖を結合した種々の新規モノマーをそれぞれ合成した。その結果、OEG が 3 ユニットのものから得られたポリマーは、感熱応答性を約 32℃に示した [7]。また、側鎖にエチル基と 4 ユニットの OEG 基が付いたポリマーは 37℃に感熱応答性を示した(Figure 4)。これらのポリマーは分解挙動を調べると、側鎖の置換基が無い PTMC と比較して、リパーゼによる加水分解速度は遅くなり、アルカリ条件による加水分解速度は速くなることが分かった [8]。これは、側鎖の親水性置換基の効果と考えられる。

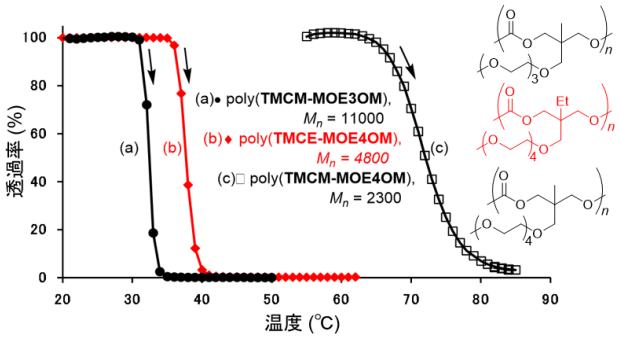


Figure 4. Temperature *vs* transmittance of thermosensitive PTMC derivatives.

3-2. 新しい合成経路の開拓

エステル構造を避けて機能性置換基を TMC 側鎖に導入した、エステルフリー型 TMC 誘導体は、通常トリメチロールエタンを開始剤として、保護反応と脱保護反応を繰り返し、5 段階の有機合成が必要であった。そこで、新しい合成経路を探索した。ベンズアルデヒドがトリメチロールエタンの二つの水酸基を保護する反応を参考にして、アルデヒド基を有する化合物で 2 つの水酸基を保護した後に、DIBAL によって一つだけの水酸基を脱保護する反応を利用することにした(Figure 5)。その結果 3 ステップの合成反応により、アルデヒド化合物由来の置換基を導入することが可能となった [9]。

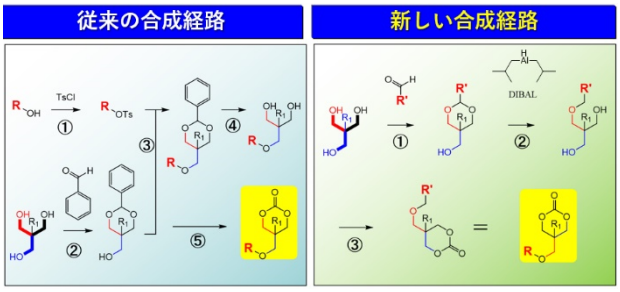


Figure 5. Synthetic route of ester free type of TMC derivatives with conventional methods and novel route with DIBAL.

3-3. 汎用樹脂代替を目指したモノマー設計

ポリスチレンは非分解性高分子であるが、汎用五大樹脂の一つであり、多くに利用されている。そこで、PTMC 骨格を有しながらポリスチレンと類似

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

構造を有するエステルフリー型の新規 TMC 誘導体を分子設計した。これを様々な割合で TMC と共重合させることで、熱的特性を制御することを試みた[10]。側鎖にトリフェニルメチル基を導入した新規モノマーTrTMC と通常の TMC との共重合組成比を 10:0 から 0:10 まで変化させたときの熱的特性を TGA および DSC で測定した結果から、仕込みの比率によって熱分解温度およびガラス転移点を自在に制御できることが分かった(Figure 6)。

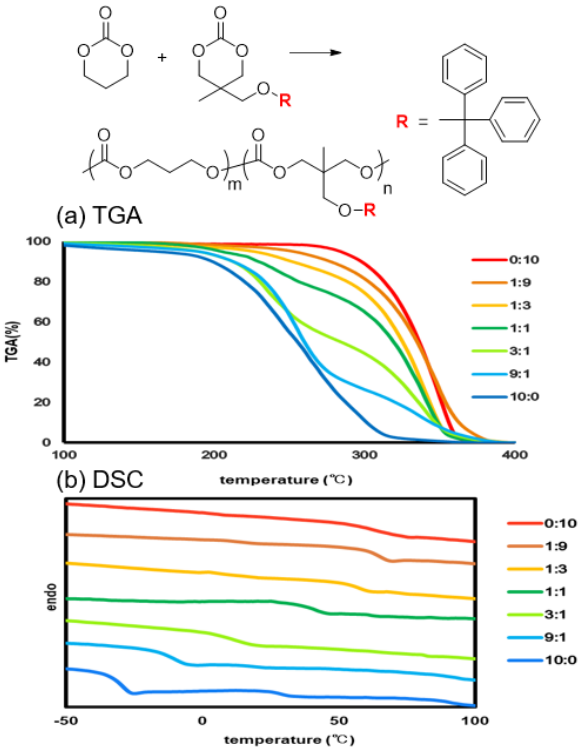


Figure 6. TGA and DSC analyses of copolymers with TMC and TrTMC.

4．パイプライン閉塞防止剤

天然ガスと水が共結晶を形成するガスハイドレードや塩などの堆積物は、パイプラインの中で生成してしまうとパイプラインが閉塞し、石油や天然ガスの輸送ができず危険である。そこで閉塞を防ぐ防止剤が開発されている。このような防止剤は環境中に使用後に拡散してしまう可能性が高いために分解生成物を考慮に入れることは重要と言える。ここでは筆者が関与したガスハイドレート生成防止剤とスケール防止剤について、分解生成物の観点から分子設計した高分子について紹介する。

4-1. *N*-ビニルアミド共重合体

ガスハイドレードは、低温高圧下においてメタンやエタンなどの低分子化合物と水とが共結晶を形成することで生成する。このガスハイドレード生成を防ぐために、水にも油にもなじむ両親媒性高分子が、結晶成長を抑制する Kinetic Hydrate Inhibitor (KHI)として多くの企業が開発してきた[11]。例えばポリ(*N*-ビニルカプロラクタム)やポリ(*N*-ビニルピロリドン)などがある。これらは環状アミド構造がビニル基に結合したモノマーから合成され、分子設計の余地がそれほどない。一方で、ポリ(*N*-ビニルアセトアミド) (NVA)やポリ(*N*-ビニルホルムアミド) (NVF)など、*N*-位に分子設計した置換基を導入できる構造では、様々な構造を設計可能であり、側鎖のアミド構造が加水分解した後、毒性の高い低分子アミン化合物を放出することはない。

そこで、筆者らは *N*-位に種々の置換基を導入した新規 *N*-ビニルアミド化合物を合成し(Figure 7)、それらの多様な共重合体を合成してきた。これらは、共同研究者の Prof. Malcolm Kelland 研究グループにガスハイドレード生成防止剤としての効果を評価してもらった[12]。評価方法は、まず各高分子を天然ガスと水と一緒に密閉セル中に封入する。その後これを揺らしながらゆっくりと温度を冷やしてゆくと、セル内部でガスハイドレード生成が生じたときに理論値から外れて低い圧力値を示す温度(T_o)およびもっとも急激に圧力が減少する温度(T_a)を記録する。この T_o と T_a が低い温度であればあるほど、その高分子のガスハイドレード生成防止性能は高い、と判断できる。例えば、NVF と 6 の共重合体を評価し

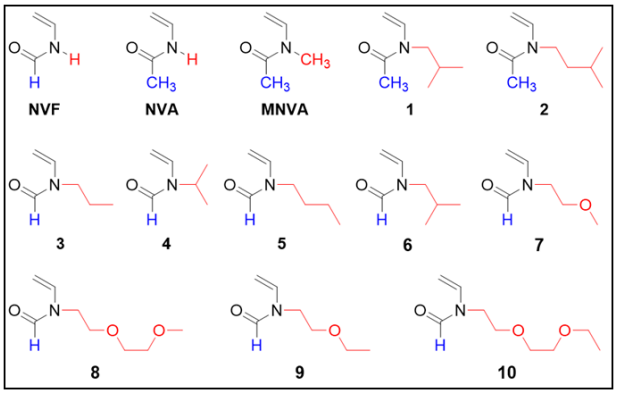


Figure 7. Chemical structures of acyclic *N*-vinylamide derivatives for KHI.



Table. Anayltical data of polymers with/without 10000ppm synagists and KHI evaluation.[a]

Entry	Polymer	In copolymer (Nvinyl:R-NVF)[a]	M_n[b]	PDI[b]	Cloud point (°C)	Synergist	T_o (C)	T_a (av.) (C)
1	-	- : -	-	-	-	-	16	15.8
2	**3**	74:26	9700	3.35	41	-	8.6	8.4
3	**3**	74:26	9700	3.35	41	nBGE	6.3	5.9
4	**3**	74:26	9700	3.35	41	ethoxy ethanol	9.5	9.2
5	**3**	51:49	7400	3.13	20	-	8.2	8
6	**3**	51:49	7400	3.13	20	nBGE	4.7	3.9
7	**Luvicap 55W**	- : -	-	-	-	-	7.1	6.3

[a]Concentration=2500ppm. [b]Determined by ^{1}H NMR. [c]Determined by SEC.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

た結果を Table に示す。ポリマー無しの場合 T_o=16℃, T_a=15.8℃ (Table, entry 1)であるのに対して、市販品の Luvicap 55W が T_o=7.1℃, T_a=6.3℃ (Table, entry 7)と、効果を示すことが分かる。一方、Poly(NVF-*co*-**6**)は条件を最適化すると、T_o=4.7℃, T_a=3.9℃(Table, entry 6)を示し、さらに高い効果を示すことが分かった。一般的に感熱応答性（Cloud point）が低い温度を示すポリマーは効果が高い傾向にある。モノマー分子設計と共重合体の組成制御というアプローチであれば、感熱応答性を制御可能であり、多様な高分子から最適なものを創り出すことができる。

4-2. TMC 誘導体

ガスハイドレード生成と同様に、パイプライン閉塞の問題となりうるのが、炭酸塩や硫酸塩などであり、カルサイトやバリウム塩がパイプライン中で堆積するのを防ぐ防止剤が開発されている。しかし、環境保護の観点から用いる防止剤の構造に制限がかかる地域では、高い性能の防止剤を利用することができないため、環境負荷が低く効果の高い、新しい防止剤の開発は重要である。

ここでは、炭酸カルシウムやバリウム塩をターゲットとして、カルボン酸構造およびリン酸構造を高分子骨格に導入し、高分子主鎖が加水分解性を有する TMC 骨格を有する高分子を新たに分子設計した[13]。これを共同研究者の Prof. Malcolm Kelland 研究グループに評価していただいた。

カルボン酸を有する PCA-COOH は、カルサイトスケールとバリウムスケールの両方に対して性能が低かったのに対し、リン酸構造を有する共重合体 PCA-PO_3H_2-COOH は、特にカルサイトスケールに対して優れた性能を示した。PCA-PO_3H_2-COOH は熱安定性に優れており、130°C,1 週間無酸素条件下で劣化させた場合でも、スケール防止性能のわずかな低下しか見られなかった。また分解試験(OECD 306 試験)の結果、海水中 28 日間で 36%の適度な生分解性を示しました。今後はさらに、スルホン酸などの他の官能基を取り入れることで改善できる可能性が期待される。

５．結言

これまで筆者は分子設計を基盤として分解性高分子を提供する新規モノマー合成、という手法で新しい高分子を創出してきた。中でも TMC 誘導体は、得られる高分子が分解しても中性を保つように機能性置換基を導入する観点に立って設計してきた。また、*N*-ビニルアミド誘導体では、側鎖が分解しても低分子アミンを放出しないという特徴を活かしながら、*N*-位に様々な置換基を導入してきた。これらは、当初設定した医用材料や環境低負荷型材料という目的をもって設計したものであるが、実際に合成された高分子の物性を評価すると、独自の高分子特性がより明確となり、その特性を基にどんな応用先に使えるだろうかと、他の用途を探索するという新しい考え方を持って展開してきた。新しい素材を生み出す研究の場合、もちろん応用先を念頭に置きながら進めるのだが、広く展開する可能性を常に忘れないようにしたいと心がけ、これからも一層精進したいと思っている。

６．文献

1) (a) Y. Ikada, K. Jamshidi, H. Tsuji, S.H. Hyon, *Macromolecules* **1987**, *20*, 904. (b) H. Tsuji, *Macromol. Biosci*. **2005**, *5*, 569. (c) K. Tashiro, N. Kouno, H. Wang, H. Tsuji, *Macromolecles* **2017**, *50*, 8048.
2) (a) T.H. Thi, M. Matsusaki, M. Akashi, *Chem. Commun.* **2008**, 3918. (b) T.H. Thi, M. Matsusaki, H. Hirano, H. Kawano, Y. Agari, M. Akashi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 3152.
3) (a) H. Ajiro, Y.J. Hsiao, T.H. Thi, T. Fujiwara, M. Akashi, *Chem. Commun*. **2012**, 8445. (b) H. Ajiro, Y.J. Hsiao, H.T. Tran, T. Fujiwara, M. Akashi, *Macromolecules* **2013**, *46*, 5150.
4) (a) K. Kan, M. Akashi, H. Ajiro, *Macromol. Chem. Phys.* **2016**, *217*, 2679. (b) K. Kan, M. Akashi, H. Ajiro, *ACS Applied Polym. Mater.* **2019**, *1*, 267. (c) K. Sarisuta, M. Iwami, B. Martin-Vaca, N. Chanthaset, H. Ajiro, *Langmuir*, **2023**, *39*, 3994.
5) H. Ajiro, S. Ito, K. Kan, M. Akashi, *Macromol. Biosci*. **2016**, *16*, 694.
6) (a) F. Nederberg, B.G.G. Lohmeijer, F. Leibfarth, R.C. Pratt, J. Choi, A.T. Dove, R.M. Waymouth, J.L. Hedrick, *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 153. (b) S. Tempelaar, L. Mespouille, O. Coulembier, P. Dubois, A.P. Dove, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1312. (c) W. Yu, E. Maynard, V. Chiradia, M.C. Arno, A.P. Dove, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 10865.
7) H. Ajiro, Y. Takahashi, M. Akashi, *Macromolecules* **2012**, *45*, 2668.
8) Y. Haramiishi, N. Chanthaset, K. Kan, M. Akashi, H. Ajiro, *Polym. Degrad. Stab*. **2016**, *130*, 78.
9) H. Nobuoka, H. Ajiro, Tetrahedron Lett. 2019, 60, 164.
10) R. Miyake, A. Maehara, N. Chanthaset, H. Ajiro, *ChemistrySelect* **2022**, *7*, e202104326.
11) M. Kelland, *Energy Fuels*, **2006**, *20*, 826.
12) (a) H. Ajiro, Y. Takemoto, M. Akashi, P.C. Chua, M.A. Kelland, *Energy Fuels*, **2010**, *24*, 6400. (b) P.C. Chua, M.A. Kelland, H. Ajiro, F. Sugihara, M. Akashi, *Energy Fuels*, **2013**, *27*, 183. (c) Q. Zhang, R. Kawatani, H. Ajiro, M.A. Kelland, *Energy Fuels*, **2018**, *32*, 4925. (d) R. Kawatani, Y. Kawata, S. Yusa, M.A. Kelland, H. Ajiro, *Macromolecules* **2018**, *51*, 7845. (e) R. Kawatani, M.A. Kelland, H. Ajiro, *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *137*, 49154.
13)M. Mady, P. Charoensumran, H. Ajiro, M.A. Kelland, *Energy Fuels*, **2018**, *32*, 6746.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

環境化学

[2E10-2E14] 環境化学

座長:織田 晃(名古屋大学)

2023年10月27日(金) 13:00 〜 14:15 E会場 (7F-702号室)

[2E10] Fe 内包 CHA 型ゼオライトの合成とメタン部分酸化反応への応用

○諏訪 修平[1]、大須賀 遼太[2]、二宮 翔[1]、西堀 麻衣子[1]、蟹江 澄志[1]、村松 淳司[1] （1. 東北大学、2. 北海道大学）

13:00 〜 13:15

[2E11] MFI型アルミノシリケートを用いた酸化的メタン改質反応

○道信 亮真[1]、大須賀 遼太[2]、二宮 翔[1]、藪下 瑞帆[1]、西堀 麻衣子[1]、蟹江 澄志[1]、横井 俊之[3]、村松 淳司[1] （1. 東北大、2. 北海道大、3. 東工大）

13:15 〜 13:30

[2E12] Fe含有ゼオライト触媒を用いたメタン転換反応における反応活性種の分光学的解析

○中村 研吾[1]、Peipei Xiao[1]、野村 淳子[1]、横井 俊之[1] （1. 東京工業大学）

13:30 〜 13:45

[2E13] データ駆動型メタン酸化カップリング触媒開発の実験検証に基づく洞察

○西村 俊[1]、LI Xinyue[1]、大山 順也[2]、髙橋 啓介[3] （1. 北陸先端科学技術大学院大学、2. 熊本大学、3. 北海道大学）

13:45 〜 14:00

[2E14] 量子インスパイアードアニーリングを用いた触媒表面における吸着構造の検討

○水口 哲也[1]、三瓶 大志[1]、七種 紘規[1]、千島 健伸[1]、比護 拓馬[1]、矢山 由洋[2]、中村 誠[3]、木村 浩一[3]、田中 宗[4]、関根 泰[1] （1. 早稲田大学、2. ENEOS、3. 富士通、4. 慶應義塾）

14:00 〜 14:15

©公益社団法人 石油学会

Fe 内包 CHA 型ゼオライトの合成とメタン部分酸化反応への応用

（東北大*・北海道大**）○諏訪　修平*・大須賀　遼太**・二宮　翔*・西堀　麻衣子*・蟹江　澄志*・村松　淳司*

1. 緒 言

金属内包ゼオライトは、内包された金属種が活性種となり、不均一触媒として様々な用途で用いられている。先行研究において、クラスター状の貴金属元素 (Pt,、Pd など) をゼオライト細孔内に内包させたことが報告されている [1]。一方で、金属クラスターを内包したゼオライトの合成は複雑な手法が必要となるため、簡便な合成手法の開発が課題となる。そこで、本研究では、骨格から脱離した金属種が細孔から抜けることを防ぐため、酸素 8 員環の小さな細孔と大きなケージから成る CHA 型ゼオライトに着目した。Fe 置換 CHA 型ゼオライトに対して酸処理を施し、生成した Fe 種を細孔内に内包させる手法を試みた。また、ゼオライト細孔内の Fe が CH_4 酸化反応に対して有効であることが知られているため [2]、本手法で合成した Fe 内包 CHA 型ゼオライト（Fe-CHA）の触媒特性評価を行った。

2. 実 験

Fe-CHA の合成は以下の手順で行った。 *N,N,N*-trimethyl-1-adamantylammonium hydroxide (TMAdaOH) と NaOH の水溶液中に SiO_2 (Cab-o-sil M5) とα-FeOOH を混合、撹拌することで合成ゲルを調製した (合成ゲルのモル比: 1.0 Si: 0.10 Fe: 0.20 TMAdaOH: 0.20 NaOH: 40 H_2O) 。調製したゲルを室温で 2 時間撹拌後、オートクレーブに移し、170 °C で 7 日間の水熱処理を行った。水熱処理後、吸引ろ過・洗浄により試料を回収し、一晩乾燥後、600 °C で 6 時間焼成を行った。その後、焼成後試料を 6 M HCl 水溶液に加え 80 °C で 24 時間酸処理を行った。合成した試料のキャラクタリゼーションは XRD、UV-vis、ICP、NH_3-TPD、XAFS などを行った。

活性試験は、30 mL の耐圧容器に触媒 50 mg とスルホラン 2.95 mL、30 % H_2O_2 0.046 mL を加え、CH_4 3 MPa、50 °C、1 時間の条件で実施した。生成物の定量は、^{1}H-NMR により行った。

3. 結果と考察

合成した酸処理前の Fe-CHA の XRD パターンを確認したところ、CHA 型構造に帰属されるピーク以外に、CHA 骨格内に充分に入れることができなかった Fe 由来と考えられるヘマタイトに帰属されるピークが観測された。一方、酸処理を行うことでヘマタイトを主とする骨格外 Fe が除去され、CHA 型ゼオライトのみが得られた。また、酸処理前後の Fe-CHA について NH_3-TPD 測定を行った結果、骨格内 Fe 種に由来する酸点が酸処理後に減少が確認されたため、酸処理により骨格から Fe 種が除去されたことが示唆された。仕込みの Si/Fe 比が 10 で合成した試料の場合には、酸処理の時間を延ばしても Si/Fe が約 40 程度で頭打ちとなった。この結果は、酸処理により生成した Fe 種が CHA 型構造の小細孔を通過できず、ケージ内に閉じ込められたことを示唆している。内包した Fe について XAFS による局所構造解析を行った結果、酸処理前後試料で pre-edge ピークの上昇が確認された。また、XRF 測定により酸処理由来の Cl は検出されなかったため、細孔内に Fe のオキサイドクラスターが内包されたと推測された。得られた Fe-CHA の MTM 反応への触媒活性について、異なる Si/Fe 比の CHA 型ゼオライト及び Fe-MFI と比較を行った (Fig. 1)。Fe を多く含有する試料は、比較的高いメタノール生成量を示した。また、同程度の Si/Fe 比の Fe-MFI と比較したところ、Fe-CHA がより高いメタノール生成量を示した。発表では、本触媒の詳細なキャラクタリゼーションや触媒活性比較について報告する。

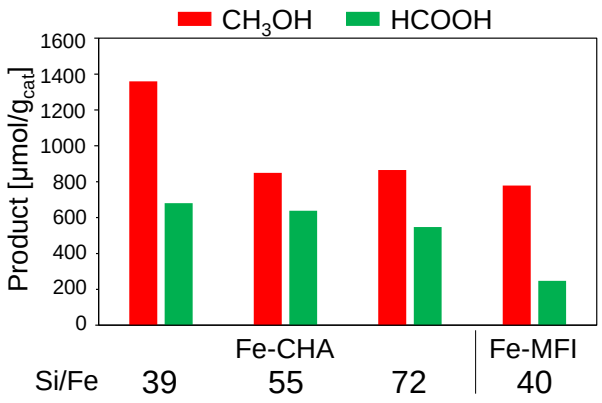


Fig. 1. Catalytic activity for methane oxidation reaction using H_2O_2 as oxidant.

1) L. Liu, U. Diaz, R. Arenal, G. Agostini, P. Concepcion, A. Corma, *Nature Materials*, **16**, 132-138 (2016).
2) M. Dusselier, M. E. Davis, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 7371 (2015).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

MFI 型アルミノシリケートを用いた酸化的メタン改質反応

（東北大[*1]・北海道大[**]・東工大[***]）○道信 亮真[*]・大須賀 遼太[**]・二宮 翔[*1]・藪下 瑞帆[*1]・西堀 麻衣子[*1]・蟹江 澄志[*1]・横井 俊之[***]・村松 淳司[*1]

1. 緒 言

天然ガスの主成分であるメタンを基幹化学品原料である合成ガス（CO, H_2）に改質する触媒の開発は、古くから盛んに研究されている [1]。現在、合成ガスの製造には、金属担持触媒が主に用いられている一方で、近年ではゼオライト触媒も本反応系に有効であることが見出されている [2]。我々は，Ga 含有 MFI 型ゼオライト（[Ga]-MFI）がメタン改質反応において高い CO 選択性を示すことを報告した [3]。一般的に、ゼオライトの触媒活性は、結晶中の金属種や酸点に起因する。そこで本研究では、本反応系に対する活性点としてブレンステッド酸性質に着目し、代表的な固体酸触媒であるアルミノシリケートの触媒応用を検討した。酸化的メタン改質反応に対する種々のアルミノシリケートの触媒活性を比較し、各種構造解析を行うことで、触媒活性点および反応経路について考察した。

2. 実 験

アルミノシリケートは、MFI 型（東ソー製: [Al]-MFI-12）、MOR 型（東ソー製: [Al]-MOR-7.5）、FAU 型（東ソー製: [Al]-FAU-7.5）を用いた。また、比較として、Al を含まない MFI 型ゼオライトである Silicalite-1（S-1）を合成した。サンプル名の数字は Si/Al 比を示している。[Al]-MFI-12 を Na イオン交換することで、Na 体の試料（Na IE）を調製した。得られた試料のキャラクタリゼーションには、XRD, NH_3-TPD などを用いた。

メタン改質反応活性評価は、固定床流通式反応装置を用いて実施した。石英製の反応管に触媒 50 mg を充填し、500 ºC, Ar 流通下で 30 分前処理を行った。その後、500–700 ºC で 50 ºC ずつ昇温させ、各温度で 1 分間 CH_4，O_2，Ar の混合ガスを流通させた。反応後ガスは GC-TCD と、メタナイザーを接続した GC-FID を用いて分析した。

3. 結果および考察

各触媒のメタン改質反応に対する触媒活性を比較した結果を図 1 に示す。まず、骨格構造の違いに着目すると、いずれの構造でも CH_4 転換が確認された。MFI 型は 9%のメタン転化率と 86%の CO 選択率を示した一方で、MOR 型および FAU 型の触媒活性は MFI 型と比較して有意に低い値であった。同じ MFI 型構造を有しているが Al を含まない S-1 は、触媒活性を示さなかったことから、触媒活性の発現には Al 種が必要であることがわかった。さらに、Na イオン交換によりブレンステッド酸点量を減少させた試料では、CH_4 転化率が 5%程度まで減少したことから、ブレンステッド酸点が活性に寄与していることが示唆された。

一般的な酸化的メタン改質反応では、CH_4 の燃焼に次いで、CH_4 の水蒸気改質および逆シフト反応が進行することで合成ガスが得られる。本研究では、いずれの試料を用いた反応においても、80–90%程度の CO 選択性を示したにもかかわらず H_2 生成は僅かであったため、逆シフト反応の寄与が大きいことが示唆された。

発表では、各種触媒の構造解析結果や、ブレンステッド酸点量や反応条件の違いが触媒活性に及ぼす影響についても議論する。

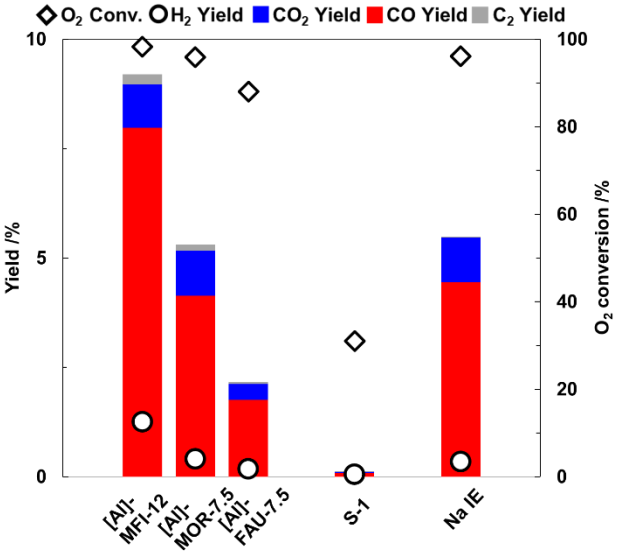


図 1. 700 ºC におけるメタン改質反応に対する触媒活性評価．触媒量 = 50 mg，Ar = 7.5 mL/min，CH_4 = 4 mL/min, O_2 = 1 mL/min.

1) Andrew P. E. Y.; Tiancun X.; Malcom L. H. G., *Top Catal*, **2003**, *22*, 345-358

2) Y. Hou, S. Ogasawara, A. Fukuoka, H. Kobayashi, *Catal. Sci. Technol.*, **2017**, 7, 6132

3) Yabushita M.; Yoshida M.; Muto F.; Horie M.; Kunitake Y.; Nishitoba T.; Maki S.; Kanie K.; Yokoi T.; Muramatsu A., *Mol. Catal.* **2019**, *478*, 110579.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

Fe 含有ゼオライト触媒を用いたメタン転換反応における反応活性種の分光学的解析

（東京工業大）○中村（なかむら） 研吾（けんご）・Xiao Peipei・野村（のむら） 淳子（じゅんこ）・横井（よこい） 俊之（としゆき）

1. 緒 言

メタンは安定的に供給される炭素資源であり，幅広い使用用途が模索されている．我々の研究室ではメタンからメタノールを経由した低級オレフィン生成反応プロセスを報告している．[1]このプロセスでは高 Al 含有量の Cu イオン交換 **CHA** 型ゼオライトを触媒として用い, Cu 種によって生成されたメタノールが酸点により低級オレフィンへと転換している．本研究では金属種として Fe を用いた場合の検討を行った．さらに in-situ FT-IR 測定により反応活性種及び反応機構を検討した．

2. 実 験

CHA 型ゼオライトは **FAU** 型ゼオライト（Si/Al = 15）を原料として有機構造規定剤を用いずに合成された．その後，イオン交換法によって金属カチオンを導入し，触媒として反応に用いた（Fe/CHA，Cu/CHA）．

CH_4 の部分酸化反応は，固定床流通式反応装置を用いて行った．触媒を反応管に 100 mg 詰め，Ar 流通下 500˚C で 1 時間前処理を行った後, 反応温度 350 ˚C にて CH_4, N_2O, H_2O 混合ガス（P_{CH4}= 0.08 atm, P_{N2O}= 0.08 atm , P_{H2O}= 0.08 atm, P_{Ar}= balance）を 25 ml min^{-1} で供給し，反応を行った．

反応活性種解析のため，メタンをプローブとして用いた in-situ FT-IR 測定を行った．真空下 500 ˚C で 1 時間前処理を行った後，温度を-120 ˚C まで落として 500Pa のメタンを導入し，少しずつ温度を上げながら連続してスペクトル測定を行った．次に反応と同じ 350˚C まで昇温し, N_2O を 500Pa で導入して 30 分間サンプルを活性化させた．その後，再度-120˚C まで降温し，同様の IR 測定を行った．

3. 結果と考察

X 線回折パターンより，得られた試料は単相で **CHA** 型構造を有していた．元素分析の結果から調製された **CHA** の Si/Al 比は 4.6 であった．また，金属含有量は Fe/CHA が Fe/Al = 0.007, Cu/CHA は Cu/Al = 0.032 と非常に少量であることが確認された．

Fig.1 には得られた Fe/CHA 及び Cu/CHA をそれぞれ触媒として用いたメタン転換反応結果を示す．Fe/CHA ではメタン初期転換率約 5%を示し，Cu/CHA を用いた場合（約 2%）よりも大幅に向上した．また，流通時間 70 分以降の生成物分布が金属種によらずほぼ同じことから，金属種は MTM 反応に大きな影響を与えていると考察された．

メタン吸着 FT-IR 測定を行った結果，吸着したメタンの C-H 結合に由来するピークが確認でき，さらにその強度が温度の上昇に伴い減少した．また，測定した触媒および N_2O 処理の有無によってピークが消える温度に違いがみられた．そこでピークの強度と温度の関係を Fig.2 に示す．Fe/CHA は Cu/CHA よりも高い温度でメタンを吸着している．反応結果においてメタン転化率に大きな差がみられたのはこのメタン吸着能に由来していると考察された．また，N_2O による活性化によってグラフが高温側にシフトすることが確認された．これは N_2O によって金属種が活性酸素を持ち，メタンとより強く吸着できるようになったからと考えられる．

発表ではメタン以外のプローブを用いた FT-IR の結果も示し，より多角的な視点で本反応の活性種や反応機構について議論する．

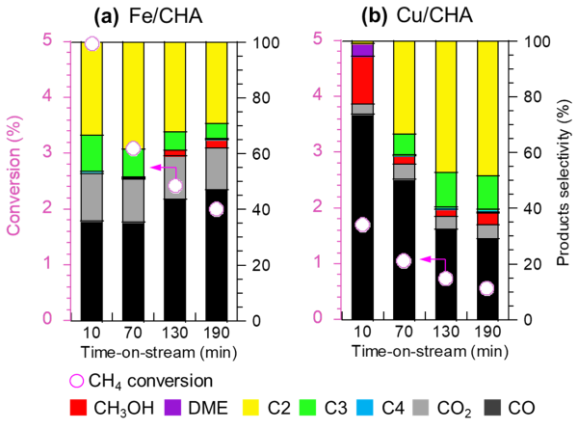


Fig. 1 Catalytic conversion of CH_4 with N_2O over (a) Fe/CHA and (b) Cu/CHA

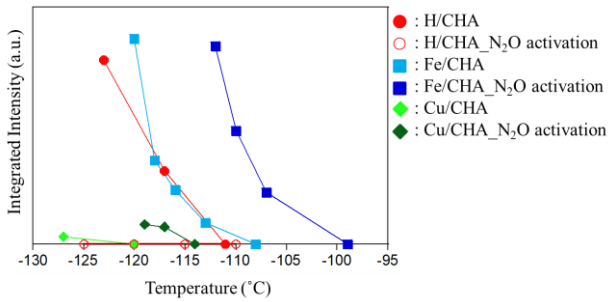


Fig.2 Changes in the peak areas of C-H bond in CH_4 adsorbed FT-IR spectra of various zeolite catalysts before and after N_2O activation

1) K. Nakamura, T. Yokoi et al., *Catal. Sci. & Tech.*, 13, 2648 (2023).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

データ駆動型メタン酸化カップリング触媒開発の実験検証に基づく洞察

（北陸先端大*・熊大**・北大***）○西村 俊(にしむら しゅん)*・LI Xinyue(り しんえつ)*・大山 順也(おおやま じゅんや)**・髙橋 啓介(たかはし けいすけ)***

1. 緒言

データ駆動による新たな触媒開発：触媒インフォマティクスの手法開拓に大きな関心が寄せられている.[1] 特に人知では捉えきれない高次元の相関関係から, 従来の研究スタイルでは発見できなかった未探索空間での機能性材料を開拓することが期待されている. 本研究では, その発見から 40 年を経ても経済性を担保した工業プロセスの実現に至っていない「メタンの酸化的カップリング (OCM)」をターゲットとした. 公知の実験データに基づき機械学習を展開し, データ駆動型 OCM 触媒探索の実践から現状と課題を検証した.

2. 実験

ハイスループット実験（HTS）により同一の触媒調製法・反応器・反応評価プロトコルにより取得された高温 OCM データ（359 触媒）[2], および 2020 年以前の論文/特許から収集された文献データ（4759 点）[3]を, OCM 触媒探索のための基礎データとして用いた. データ前処理として, i) HTS データでは各触媒の最大 C_2 値のみを抽出し, ii) データ点の中で反応条件・触媒組成および反応結果に不明瞭な点があるデータを除外することで, 2842 点の実験データを得た. 触媒情報の記述には one-hot encoding を適用し, 触媒の元素種と反応条件および対応する C_2 収率に基づき回帰モデルを作成した. なお, 実験は CH_4+O_2 ガス濃度 80%以上の条件を検証条件とし, 塩の入手が難しい Th は除外した. サポートベクター回帰（SVR）および獲得関数（EI）を軸としたベイズ最適化による予測について, 実験検証し結果を比較した. プロセス検証の視点として, 従来型の研究者の予測検証・探索精錬のスタンスと同様に実験実証で得られたデータを再学習に適用し, 予測触媒の性能がどのように変化するのかを検証した.

触媒は各金属成分（0.2 mmol）を 1.0 g の担体に含侵・蒸発乾固後, 900ºC で焼成し調製した. 活性評価は常圧固定相流通式反応装置を使用し, 触媒 50 mg を酸素酸化後, $CH_4/O_2/N_2$ = 21.0/7.0/3.0 mL min^{-1} 流通下で昇温し OCM 反応活性を評価した.

3. 結果および考察

SVR（交差検証精度：R^2 = 0.54）に基づき高 C_2 収率触媒を予測し, C_2 収率 18.00%以上が期待される高スコア 36 触媒の OCM 性能を評価した. その結果, 実際の C_2 収率で 15.0%以上を示す触媒が 8 触媒（$LiMnW/SiO_2$, $MnRbW/SiO_2$, $KMnW/SiO_2$, $NaMnW/SiO_2$, $LiBa/La_2O_3$, $SrLa/La_2O_3$, $NaCeW/SiO_2$, $LiSr/La_2O_3$）確認できた. 次いで, 実験結果を追加したデータセットから SVR により再度 C_2 収率を予測した（交差検証精度：R^2 = 0.54）. その結果, C_2 収率 18.00%以上の予測スコアを示す 3 触媒（$NaCeW/TiO_2$, $NaMnW/SiO_2$, LiMn/MgO）が提案されたが, いずれも 1 回目の検証で確認した触媒であり, SVR による実験検証・予測の繰り返しでは予測空間が委縮し触媒予測の改善は認められないことが分かった.[4]

精査された 2842 点の実験データ, SVR の 1 回目の検証結果, さらに未発表の当該装置で収集された 264 点の実験データを追加し, 3335 点からなる新たなデータセットを作成した. EI を指標としたベイズ最適化に基づく予測と実験検証を 3 回繰り返した結果を Fig. 1 に示す. 興味深いことに, SVR とは異なり予測と検証を繰り返すことで徐々に最大 C_2 収率が改善される傾向が認められた. しかし, 元素の偏り（特に La_2O_3 担体）が顕著であり, 元素の許容性能（C_2 収率としての閾値, 現条件で 16-17%付近と推定される）以上の高活性触媒は提案できなかった.[4]

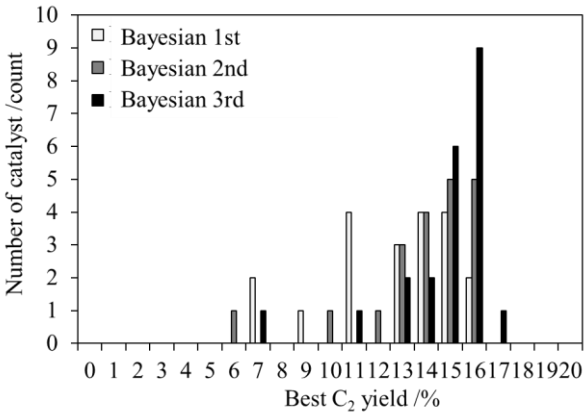


図 1 ベイズ最適化に基づく予測・実証の繰り返し実験において確認された最大 C_2 収率の分布変化

4. 謝辞

JST-CREST（17H04966）の支援に謝意を表す.

1) K. Takahashi *et al.*, *ChemCatChem* **11**, 1146 (2019); *Chem. Commun.* **59**, 2222 (2023).
2) T. Taniike *et al.*, *ACS Catal.* **10**, 921 (2020); *ibid.* **11**, 1797 (2021).
3) K. Shimizu *et al.*, *ChemCatChem.* **13**, 3636 (2021).
4) S. Nishimura *et al.*, *Catal. Sci. Technol.* **13**, 4646 (2023).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

量子インスパイアードアニーリングを用いた触媒表面における吸着構造の検討

（早稲田大学*・ENEOS**・富士通***・慶應義塾大学****）
○水口 哲也*・三瓶 大志*・七種 紘規*・千島 健伸*・比護 拓馬*・
矢山 由洋**・中村 誠***・木村 浩一***・田中 宗****・関根 泰*

1. 緒言

固体表面における分子吸着は不均一触媒反応[1]やガス分離・精製[2]などの様々な分野において重要である。吸着分子の配置は表面状態の解明や材料設計に活用できるが、より現実的な系を考慮するために分子が吸着するサイトや吸着する分子の数を増加させると、指数関数的にその候補が増えていく。しかし、従来の古典コンピュータでの配置探索は、吸着分子の配置の候補が膨大に存在するものに対しては計算コストと精度の間にトレードオフの関係が存在する。量子コンピュータの一種である量子アニーリングは組合せ最適化問題に対して正確かつ低コストに解を得ることができる[3]。そこで、分子の吸着配置の決定を組合せ最適化問題と捉え、量子アニーリングを用いることを着想した。

今研究では、モデル系として PdZn 上での CO 吸着を考えた。PdZn 上の CO は H_2 と反応して水素キャリアの 1 つであるメタノールを生成するため、水素を貯蔵, 輸送するための反応でも現れる系である。このような系に対して、分子の吸着構造をアニーリングに適する式で表現した。この式に対してアニーリングを行い、そのコストと精度を従来手法と比較した。結果として、アニーリング型の量子コンピュータを用いた方法により従来の手法に比べて安定な分子の吸着構造を、低いコストで探索できる可能性が示された。

2. シミュレーション

吸着エネルギーの算出は以下の式により量子化学計算シミュレータである Matlantis を用いて算出した。

$$E_{ad} = E(\mathrm{CO/PdZn}) - \{M \times E(\mathrm{CO}) + E(\mathrm{PdZn})\} \quad (1)$$

ここで、E_{ad}, E(CO/PdZn), E(CO), E(PdZn)は順に吸着エネルギー、PdZn スラブに CO 分子を吸着させた際の系のエネルギー、CO 分子のエネルギー、PdZn スラブのエネルギーであり、M は吸着した CO 分子の数である。構造最適化後にエネルギーを算出した。構造最適化時に CO は PdZn(111)表面に対して垂直にのみ移動する事とし、表面緩和は考慮しなかった。

組合せ最適化問題として固体表面における吸着分子の配置の予測を行うために、量子アニーリングのシミュレータであるデジタルアニーラを用いた。アニーリングの際に吸着する最大の CO の分子数について制約条件を以下のように課すことで、吸着分子数を変化させた際の分子配置をシミュレートした。

$$\sum_{i=1}^{N} \sigma_i \leq m \quad (2)$$

ここで、σ_i は吸着サイト i に分子が吸着するか否かを表す変数、m は吸着分子の最大数、N は吸着サイトの数である。

3. 結果及び考察

分子配置の予測精度の検討のため、アニーリングと従来手法において各吸着分子数で予測された配置の吸着エネルギーを計算した。その結果、アニーリングは従来の手法よりも安定な分子吸着の配置を求められた。これは、アニーリングは従来手法よりも広い探索空間を持つためである。

また、分子配置の予測コストの検討のため、アニーリングと従来手法で必要な計算回数を測定した(Fig. 1)。Fig. 1 よりアニーリングによる計算は中程度以上の被覆率においてすべての計算方法の中で最小の計算回数であった。これは、3 分子以上ではアニーリングの試行回数が一定になるためである。

これより、分子の傾きや表面緩和を無視した系において量子アニーリングを用いることで、従来の手法よりも低いコストかつ高い精度で分子吸着の配置を予測できる可能性が示された[4]。

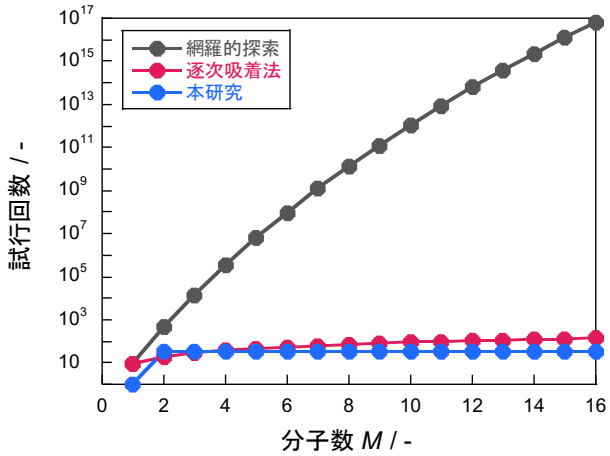


Fig. 1 様々な手法の計算試行回数

Reference
1) Yang, Z. Z. *et al*., *Coord. Chem. Rev.*, **154** ,386 (2019).
2) Lin, R. B. *et al*., *Chem*, **6**, 337 (2020).
3) Arute, F. *et al*., *Nature*, **574**, 505 (2019).
4) Sampei, H., Saegusa, K. *et al*., *JACS Au*, **3**, 991 (2023).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

水素・エネルギーキャリア・CCU/カーボンリサイクル

[2A01-2A05] 水素・エネルギーキャリア・ CCU/カーボンリサイクル (2)

座長:三宅 浩史(大阪大学)

2023年10月27日(金) 09:00 〜 10:15 A会場 (4F-401号室)

[2A01] 水素キャリア触媒の寿命-活性トレードオフ関係からの脱却と省貴金属化に資する Pt単原子合金触媒の設計

○市橋 晃生[1]、織田 晃[1]、山本 悠太[1]、沢邊 恭一[1]、薩摩 篤[1] （1. 名古屋大学）

09:00 〜 09:15

[2A02] 大気圧低温プラズマによる還元剤生成・供給方法が Pt系触媒を用いた NOから NH_3への変換反応挙動に及ぼす影響

○松本 秀行[1]、眞中 雄一[2]、難波 哲哉[2] （1. 東京工業大学、2. 産業技術総合研究所）

09:15 〜 09:30

[2A03] CO_2と NH_3からの CH_4合成を目指した高活性 Ru系触媒の開発

○石川 広樹[1]、山田 博史[1]、永岡 勝俊[1]、佐藤 勝俊[1] （1. 名古屋大学）

09:30 〜 09:45

[2A04] 低温・低圧条件下でのアンモニア合成を目指した MgO担持鉄触媒の開発

○惠良 康平[1]、宮原 伸一郎[1]、内藤 剛大[1]、カニシュカ デ シルヴァ[1]、 アクラミ サイード[1]、山田 博史[1]、佐藤 勝俊[1]、稲津 晃司[2]、永岡 勝俊[1] （1. 名古屋大学、2. 沼津工業高等専門学校）

09:45 〜 10:00

[2A05] リン化鉄担持触媒を用いた電場印加により切替可能な低温アンモニア合成

○中山 怜香[1]、前田 竜駒[1]、三瓶 大志[1]、津田 智広[2]、水谷 優太[1]、比護 拓馬[1]、常木 英昭[1]、満留 敬人[2]、関根 泰[1] （1. 早稲田大学、2. 大阪大学）

10:00 〜 10:15

©公益社団法人 石油学会

水素キャリア触媒の寿命-活性トレードオフ関係からの脱却と省貴金属化に資する Pt 単原子合金触媒の設計

（名大院工[*1]）○市橋　晃生[*1]・織田　晃[*1]・山本　悠太[*1]・沢邊　恭一[*1]・薩摩　篤[*1]

1. 緒 言

水素社会実現には水素貯蔵/輸送技術の確立が不可欠である．水素キャリアの一つ，メチルシクロヘキサン(MCH)−トルエン(TOL)系は優れた水素 貯蔵/輸送効率を有し，低毒性であり，インフラ整備を必要としないため， 近年注目を浴びている． しかし，MCH から水素を取り出す際のエネルギーコストが高い． 高機能な脱水素触媒の利用が不可欠であるが，その設計には高価な Pt を多く要する．[1] 高い活性/選択性/耐久性を兼ねそろえた省貴金属触媒の設計が望まれている． 我々は単原子合金触媒(SAA)に着目した．[2] SAA は母体金属表面に第二金属を原子状で合金化して得られる． 反応に関与する表面にのみ貴金属を固定することで貴金属利用効率を最大化できる．母体金属の種類によって貴金属原子サイトを活性化できるだけでなく，母体金属物性を利用した触媒機能も創出できる． 本研究では， Pt 単原子の脱水素活性を向上する Cu,[3] コーク析出を抑制する Fe[4]を混合した卑金属合金ナノ粒子表面に Pt 単原子を合金化させて SAA を設計し， MCH 脱水素反応における Pt 使用効率の最大化と高活性/高選択性/高耐久性の創出を狙った．

2. 実 験

r-TiO_2 担体に Cu と Fe の硝酸塩を含浸し，500 ℃で大気焼成した．水素還元後， $Pt(NO_3)_2$ 水溶 液を滴下し，ガルバニック置換を誘起し，Pt 単原 子合金触媒を得た．常圧固定床流通反応装置により MCH 脱水素反応試験を行った．触媒 50 mg を 300 ℃, 1 時間, 100 %H_2 で前処理し，300 ℃, 1.6% MCH/Ar 気流中 (GHSV = 120 L/g/h)， にて MCH 脱水素反応を行った．オンライン GC により生成物を分析した．

3. 結果と考察

HAADF-STEM 観察, Pt L_{III}端 XAFS, 及び CO-FTIR により，粒子径が約 4 nm の卑金属ナノ粒子表面に Pt 単原子が合金化されたことを確認した. (Fig1)

Fig 2 に各触媒の初期活性 (反応開始 5 分後の MCH 転化率) 及び耐久性 (30 分毎の活性減少率の平均) を Cu/Cu+Fe 比に対してプロットした図を示す．Cu/Cu+Fe 比が大きいほど高い MCH 転化率が観測された．これは Pt 単原子に Cu を隣接させることで脱水素活性が向上したことを意味する．[3] 一方，活性減少率は Cu/Cu+Fe が 0.3〜0.6 の範囲で最小となった．触媒表面の Fe サイトによって反応場からの生成物脱離とコーク析出抑制が実現し，耐久性が向上したことを示唆する．[4] 結果として, Cu/(Cu+Fe)= 0.6 で活性と耐久性を最大化できた．組成が最適化された SAA はメタン副生を〜300 ppm に抑え, 98%以上の TOL 選択率を示した．水素添加時の反応速度は 42.8 $mol_{H2}/mol_{Pt}/s$ (GHSV = 1800 L/g/h) となり，既報最大値 [4]を 17 倍上回った．これら結果は, SAA 触媒に複数の卑金属の物性を付与できること，それにより高い活性/選択性/耐久性を創出できることを意味する．本講演では上記の触媒設計戦略と触媒性能に加え，その高性能発現機構も議論する．

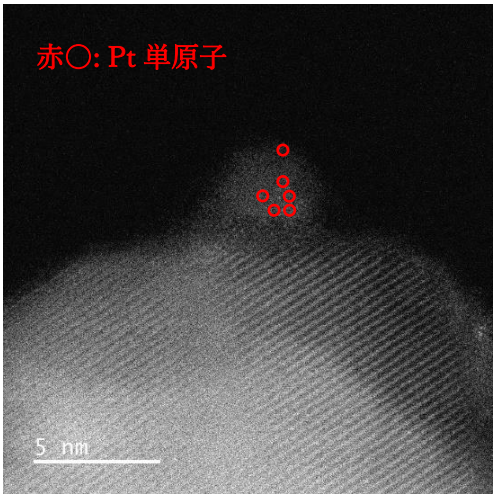


Fig. 1. Pt 単原子 CuFe 合金触媒の HAADF-STEM 像.

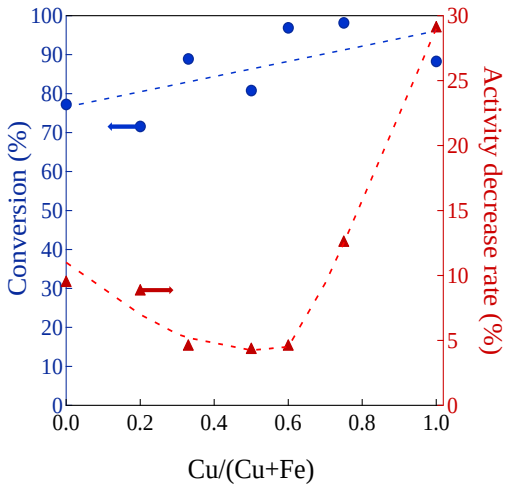


Fig. 2. Pt 単原子 CuFe 合金触媒の MCH 転化率と活性減少率を Cu/(Cu+Fe)に対してプロットした図.

1) A. Rochefort. , *J Catal*. **138**, 482 (1992).
2) X. Zhang et al., *Nat Commun*. **1**, 10, 5812 (2019)
3) S. Guodong et al., *Nat Commun.* **9**, 1, 4454 (2018).
4) Y. Nakaya et al., *ACS Catal.* **10**, 5163 (2020).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

大気圧低温プラズマによる還元剤生成・供給方法が Pt 系触媒を用いた NO から NH_3への変換反応挙動に及ぼす影響

(東工大*1・産総研*2) ○ 松本 秀行*1, 眞中 雄一*2, 難波 哲哉*2

1. 緒言

燃焼機関から排出される反応性窒素は環境汚染や気候変動の原因となるため、近年、新たな窒素循環プロセス技術として、排ガス中の NO を NH_3へ変換させて資源化するプロセス（NOx to Ammonia, NTA）が注目されている。著者らの研究グループは、比較的低温でNH_3収率を最大化しうる、Pt/TiO_2触媒を用いた NO-CO-H_2O-H_2反応プロセスを構築し、反応温度と還元剤供給量がプロセス挙動に及ぼす影響を明らかにしてきた[1]。

前述の NTA プロセスの還元剤である CO や H_2の供給方法は CH_4の改質反応や水性ガスシフト反応などの組合せが考えられるが、本研究では、常温・大気圧下で利用可能な誘電体バリア放電（DBD）による CO_2分解反応を用いた還元剤生成・供給方法を検討した。

2. 実験方法

DBD 反応器を用いた CO_2分解反応プロセス実験

本研究で使用した同軸型DBD反応器については、内径10mm の石英管に幅100 mm のアルミホイルの外側接地電極が巻かれ、内側には白金コーティングされた外径8.5 mm のステンレス棒が高電圧内部電極として設置されている。石英管と内部電極の間に、5% CO_2 /Ar の混合ガスを流量150 ml/min で流通させた。プラズマを発生させるための電源には出力電圧10±1 kV、出力電流 30±5 mV、発振周波数 30±2 kHz の高電圧電源を使用した。

NTA プロセス実験

内径10.7mm の石英管に Pt/TiO_2触媒（Rutile 型）を0.25g 充填した固定床流通式反応器を用いて、NO-CO-H_2O反応実験を行った。反応操作条件は NO 0.15 %、CO 0.45 %、H_2O 5 %、キャリアガス Ar、全体流量 250ml/min、触媒温度300℃を基準条件に設定した。

また、上記2つの実験における反応器出口ガスの組成分析には、FT-IR（島津製作所，IR Tracer-100）とガスクロマトグラフ（アジレント・テクノロジー，990 Micro GC）を使用した。

3. 結果と考察

DBD 反応器に CO_2 /Ar の混合ガスを流通させた場合、反応器出口ガス中の CO と O_2の濃度はそれぞれ0.72%と0.33%であった。本CO_2分解反応は、他の熱化学反応に比べて転化率が低いが、後段の NTA プロセスに供給される希薄な NO を NH_3に変換するに十分な CO が得られると考えられた。一方、Pt/TiO_2を用いた NO-CO-H_2O 反応において O_2の存在が活性低下をもたらすことが考えられ、本研究では未反応物 CO_2と副生成物 O_2の影響を実験的に検討した。NTA プロセス実験の結果、CO_2の供給の、NO の転化率と NH_3への選択率に及ぼす影響が極めて小さい挙動が見られた。一方、図1に示すように、O_2供給濃度が0.15%を超えると NO の転化率が低下する挙動が見られた。また、O_2の供給は NH_3への選択率を著しく低下させ、N_2の生成に加えて、N_2OやNO_2の生成挙動も確認された。

そこで、プラズマ発生中に生成する O_2の補足剤として DBD 反応器に CH_4を供給する方式を提案し、その適用方法を検討した。DBD 反応器に CH_4（濃度: 0－5%）を供給した場合、CH_4供給濃度の増加に伴い O_2 生成量の単調減少挙動が見られた一方で、CH_4供給濃度3%付近まで CO 生成量の増加挙動も見られた。また、H_2、H_2O および微量なアルデヒドや C2以上の炭化水素の生成も観察された。

さらに、CO_2と CH_4の混合ガスのプラズマ反応における未反応物 CH_4と副生成物 H_2の影響が NO-CO-H_2O 反応へ及ぼす影響を検討した。、CH_4の供給の、NO の転化率と NH_3への選択率に及ぼす影響は極めて小さい挙動が見られた。一方、H_2の供給によって CO の転化率が低下する挙動が見られた。以上の実験データに基づく物質収支計算によって、DBD 反応器を用いた CO_2分解反応プロセスと NTA プロセスの合成を検討し、NO の転化率が100%、NH_3への選択率70%以上を達成しうるプロセス構造を見い出した。

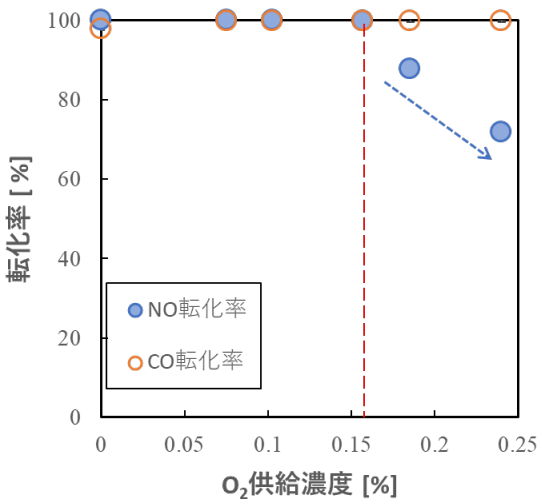


図 1　NO-CO-H_2O 反応における O_2供給濃度の影響

参考文献

[1] Hwang ら; 化学工学会第 54 回秋季大会, A108 (2023)

謝辞

本研究の成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託業務（JPNP18016）の結果得られたものです。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

CO_2 と NH_3 からの CH_4 合成を目指した高活性 Ru 系触媒の開発

(名古屋大工*)○石川 広樹*・山田 博史*・永岡 勝俊*・佐藤 勝俊*

1. 緒言

近年，地球温暖化が問題となっており，CO_2 を資源化する化学プロセスが求められている．本研究では H_2 ではなく NH_3 を水素源として用いたメタネーション（NH_3 によるメタネーション）に着目した．H_2 によるメタネーション（$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$, $\Delta H = -163$ kJ）は大きな発熱反応であり，反応温度の上昇とともに平衡制約による CH_4 の収率の低下や，CO の副生成などの問題が生じる．NH_3 によるメタネーション($CO_2 + 8/3NH_3 \rightarrow CH_4 + 4/3N_2 + 3/8H_2O$, $\Delta H = -41$ kJ)では反応熱が H_2 によるメタネーションに比べ小さく CH_4 発生量あたりの発熱が抑えられる．また，NH_3 分解反応は($NH_3 \rightarrow 0.5N_2 + 1.5H_2$, $\Delta H = 46$ kJ)は吸熱反応であり，平衡的にアンモニアを 100 % 分解するためには 400 °C が必要だが，メタネーションと組み合わせることで，平衡シフトの効果より 400 °C 以下での NH_3 分解も促進することが期待出来る．本研究ではメタネーション，アンモニア分解の両方に高い活性を示すことが知られている Ru に注目し，高活性触媒の開発を目指して酸化物の担体効果を検討した．

2. 実験

含浸法によって触媒を調製した．担持量は全て 5 wt%とした．金属前駆体には $Ru_3(CO)_{12}$ を用いた．担体には Pr_6O_{11}，Al_2O_3，TiO_2 を用いた．反応実験は H_2 によるメタネーション（HM, $H_2/CO_2/Ar = 20/5/62$ ml min^{-1}），NH_3 メタネーション（NH，$NH_3/CO_2/Ar = 13/5/69$ ml min^{-1}），NH_3 分解（ND，$NH_3/Ar = 13/74$ ml min^{-1}）をそれぞれ行った．いずれの反応にも固定床流通式反応装置を使用した．触媒量は 0.15 g，前処理として H_2 (50 cc/min)流通下で 500 °C，1 h 還元をした．生成ガスは GC-TCD によって分析した．

3. 結果と考察

Ru/Al_2O_3 を用いて各反応の活性測定を行った(Fig. 1)．この結果から，NH_3 によるメタネーションでは CH_4 収率，NH_3 転化率が H_2 によるメタネーション，NH_3 分解反応それぞれの場合よりも低下していることがわかる．CH_4 収率が低下した原因としては NH_3 の分解が十分進んでおらず，H_2 が不足しているためと考えられる．また，NH_3 転化率が低下した原因として CO_2 や CO などの副生成物が被毒物質として作用している可能性がある．

次に担体に TiO_2，Al_2O_3，Pr_6O_{11} を用いた触媒を調製して NH_3 メタネーションの活性測定を行った(Fig. 2)．$TiO_2 > Al_2O_3 > Pr_6O_{11}$ の順となり，中庸な酸塩基性を有する酸化物担体が比較的高い活性を示すことがわかった．当日の発表では原料ガス比の影響やキャラクタリゼーションの結果についても議論する．

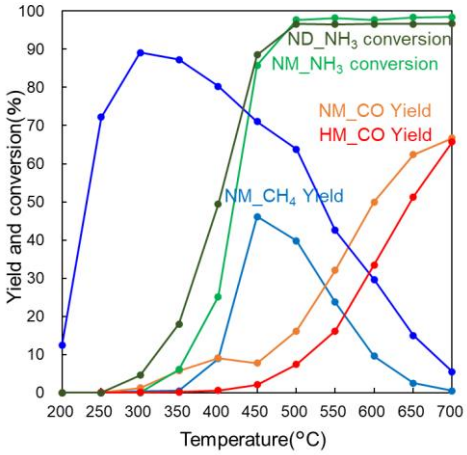


Fig. 1. Catalytic activity of Ru/Al_2O_3 for reach reactions. (HM: H_2 Methanation, NM: NH_3 Methanation, ND: NH_3 Decomposition)

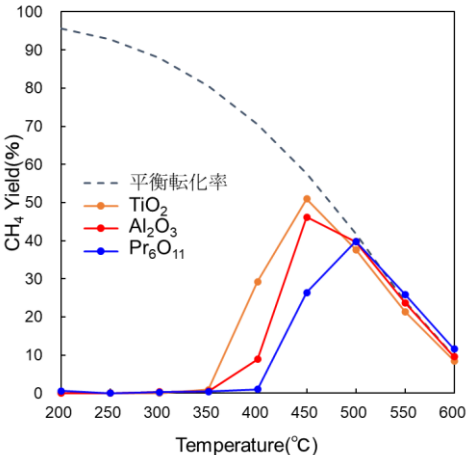


Fig. 2. CH_4 Yield of NH_3 Methanation.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

低温・低圧条件下でのアンモニア合成を目指したMgO担持鉄触媒の開発

(名古屋大*・沼津高専**) ○恵良 康平*, 宮原 伸一郎*, 内藤剛大*, Silva, K. D.*, Akrami, S.*, 山田博史*, 佐藤勝俊*, 稲津晃司**, 永岡 勝俊*

1. 緒言

近年，地球温暖化に対する世界的な懸念から，アンモニア(NH_3)が水素キャリアや脱炭素燃料として注目されている．現在流通しているほとんどのNH_3はハーバー・ボッシュ(HB)法によって製造されている．HB法は非常に洗練されたプロセスだが，使用されるH_2は化石燃料の改質で製造されるため，CO_2の排出量は多い．したがって，アンモニア製造の脱炭素化は持続可能な社会の実現における重要な課題である．

再生可能エネルギー由来のH_2を原料にNH_3を製造する場合，従来のHB法の過酷な反応条件(>450 °C, >20 MPa)は適しておらず，温和な条件(<400 °C, <10 MPa)で高い活性を示す安価な触媒の開発が望まれている．HB法ではA. Mittaschらによる発見以来溶融鉄系触媒が使用されてきた．一方，我々はFeをナノ粒子化し，活性点数を増加させることで，溶融鉄系触媒以上の活性を実現できると考えた．本研究では，Kドープ MgO上に担持したFeナノ粒子が温和な反応条件下で高活性を示すことを見出したため，その触媒挙動について詳細に検討した結果を報告する．

2. 実験

KドープMgO担持鉄触媒(Fe/K/MgO)は逐次含浸して調製した．まず，KOH水溶液にMgO担体を投入，撹拌，乾燥し，得られた粉末を静止空気中で500 °C, 5 h焼成した．次に，この担体に20 wt%のFeを含浸し，その後Ar流通下500 °C, 5 hで加熱することでFe/K/MgOを得た．

NH_3合成には固定床流通式の反応装置を用いた．触媒を0.1 g充填し，還元条件は500 °C, 2 °C min^{-1}, 12 hとして，$H_2 : N_2 = 180 : 60$ mL min^{-1}の混合ガス流で触媒を活性化した．その後，$H_2 : N_2 = 90 : 30$ mL min^{-1}の混合ガスを触媒層へ空間速度72 L h^{-1} g_{cat}^{-1}, 反応圧力1.0 MPaで導入した．生成したNH_3は硫酸水溶液でトラップし，水溶液の電気伝導率の変化によって各反応温度における生成速度を定量した．

3. 結果および考察

Fig. 1は，Fe/K(3)/MgO [K/(K+Mg)=0.03 mol/mol], Fe/MgO，および市販溶融鉄触媒のNH_3合成速度の温度依存性を示している．Fe/K(3)/MgOのNH_3合成速度は，検討した温度範囲(200-400 °C)でFe/MgOおよび市販溶融鉄触媒よりも高い値を示した．350 °Cにおいて，Fe/K(3)/MgOのNH_3合成速度(17.5 mmol h^{-1} g_{cat}^{-1})はFe/MgOの約6.6倍，市販溶融鉄触媒の約2.0倍であった．Table 1は，Fe/K(3)/MgOとFe/MgOの物理化学的特性と触媒性能を示している．Fe/K(3)/MgOはFe/MgOと比べて，CO化学吸着容量は約2.9倍，触媒回転頻度は約2.3倍の値を示した．このことから，KがFeナノ粒子と構造的・化学的に相互作用し，高分散かつ高活性なFe^0の活性サイトを形成していることがわかった．

当日は，Fe/K(3)/MgOのNH_3合成速度の圧力依存性や速度解析の結果についても報告する．

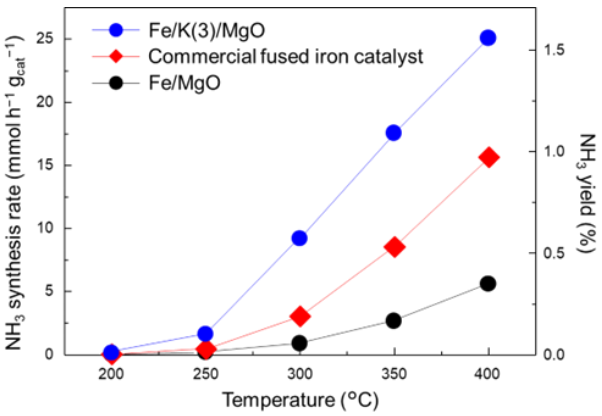


Fig. 1. NH_3合成速度の温度依存性．

本研究の成果の一部は，NEDOグリーンイノベーション基金事業の支援によるものである．

Table 1. 担持鉄触媒の物理化学特性と触媒性能．

Entry	Catalyst	SSA[a] [m^2 g_{cat}^{-1}]	CO-chemisorption[b] [μmol g_{cat}^{-1}]	Rate[c] [mmol h^{-1} g_{cat}^{-1}]	TOF[d] [s^{-1}]
1	Fe/K(3)/MgO	115	49.5	17.5	0.098
2	Fe/MgO	123	17.0	2.7	0.043
3	Commercial fused iron catalyst	-	-	8.6	-

[a] Specific surface area. [b] Measured by CO-chemisorption capacity. [c] Ammonia synthesis rate at 350 °C and 1.0 MPa. [d] Turnover frequency. Calculated from the CO-chemisorption value and the NH_3 synthesis rate indicated in Table 1.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

リン化鉄担持触媒を用いた電場印加により切替可能な低温アンモニア合成

(早稲田大*・大阪大**) ○中山怜香*・前田 竜 駒*・三瓶大志*・津田智広**・水谷優太*・比護拓馬*・常木英昭*・満留敬人**・関根 泰*

1. 緒言

アンモニア(NH_3)は肥料や基礎化学品の原料として需要の大きい物質である．また，近年 NH_3 は水素キャリアとしても注目されており，NH_3 の需要は年々高まると予想される．既往研究より，NH_3 合成反応において Ru，Fe はいずれも高い活性を示すことが分かっている[1),2)]．中でも Fe は地球上に潤沢かつ安価な金属であり，電場印加時に低温域で高い NH_3 合成活性を示すので活用が望まれている[3)]．本検討では，特異的な性質を持つリン化鉄と電場 NH_3 合成反応を組み合わせた低温かつオンサイト・オンデマンド駆動可能な NH_3 合成プロセスの開発を目指した．FeP を活性金属に用いて電場 NH_3 合成反応を行い，理論計算により FeP 触媒における電場 NH_3 合成反応のメカニズムについて検討を行った．

2. 実験

全ての理論計算は Neural Network Potential の一種である PEP の v2.0.0 を用いて行った．BFGSLinesearch による構造最適化で収束閾値は 0.01 eV/Å とした．FeP はソルボサーマル法を用いて合成を行い，担体は $Sr_{0.875}Ba_{0.125}ZrO_3$(SBZ)を錯体重合法で調製した．FeP を SBZ と共にクロロホルム中で撹拌することで担持を行った．活性試験は常圧固定床流通式反応器に触媒 0.1 g を充填して全流量 240 mL min^{-1}(N_2:H_2=1:3)の条件下で行った．触媒層上下に電極を接触させ，高圧電源装置を使用して印加電流 6 mA を流して電場を発現させた．生成したガスを蒸留水でトラップし，イオンクロマトグラフを用いて定量した．キャラクタリゼーションは XRD，TEM，XPS，XAFS 測定を行った．

3. 結果及び考察

CI-NEB 法により各反応の律速段階のエネルギーダイアグラムを作成した．結果より，加熱による触媒反応の律速段階である N_2 分子の解離吸着において FeP 上では Fe 上よりも高いエネルギー障壁を示すことが明らかになった(図 1(a))．また，電場反応の律速段階に関与する N_2H 中間体の活性化エネルギーは FeP 上の方が Fe 上よりも高いが，N_2H 中間体の生成エネルギーは小さく安定であることが分かった．

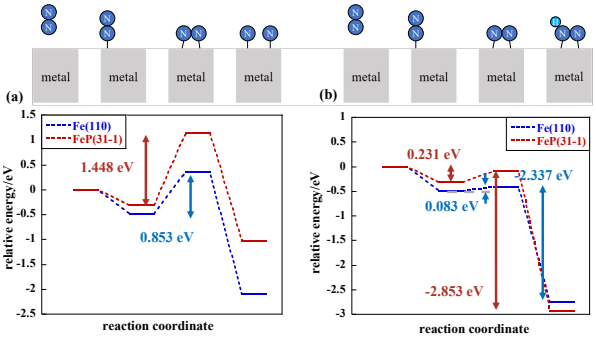


図 1 N_2 解離のエネルギーダイアグラム
((a) N_2H 形成，(b) NH_3 合成の律速段階)

また活性試験の結果，今回検討した温度域における既報の値を上回る高い NH_3 合成活性(0.965 mmol g^{-1} h^{-1})を示した．さらに熱-電場サイクル試験の結果，加熱による触媒反応では活性を示さず，電場印加時にのみ活性が発現した．この結果より，加熱での触媒反応が進行せず，電場印加により活性のオン-オフ切り替えが可能であることが明らかになった．

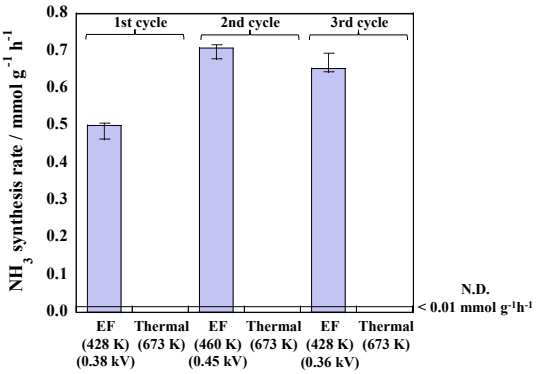


図 2 加熱-電場サイクル試験

1) R. Manabe *et al., Chem. Sci.*, **8**, 5434-5439, 2018.
2) K. Murakami *et al., J. Chem. Phys.*, **151**, 064708, 2019.
3) R. Sakai *et al., ACS Omega*, **5**, 6846-6851, 2020.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

水素・エネルギーキャリア・CCU/カーボンリサイクル

[2A06-2A09] 水素・エネルギーキャリア・ CCU/カーボンリサイクル (3)

座長:眞中 雄一(（国研）産業技術総合研究所)

2023年10月27日(金) 10:30 〜 11:30 A会場 (4F-401号室)

[2A06] 電場触媒反応による低温域アンモニア分解のメカニズム解明

○林 美桜[1]、大淵 ゆきの[1]、土井 咲英[1]、御手洗 健太[2]、川邊 研[2]、関根 泰[1] （1. 早稲田大学、2. ヤンマー）

10:30 〜 10:45

[2A07] CO_2水素化反応用 Co/CeO_2触媒への Ge添加効果

○新家 康弘[1]、佐藤 勝俊[1]、山田 博史[1]、永岡 勝俊[1] （1. 名古屋大学）

10:45 〜 11:00

[2A08] CeO_2(111)への異種カチオンドープによる H_2O吸着特性の変化

○服部 朔弥[1]、千島 健伸[1]、三瓶 大志[1]、比護 拓馬[1]、常木 英昭[1]、中井 浩巳[1]、関根 泰[1] （1. 早稲田大学）

11:00 〜 11:15

[2A09] 電場中での低温メタンドライ改質における合金効果の in-situ解析

○Sampson Clarence[1]、本村 彩香[1]、稲垣 万貴[2]、古川 森也[3]、関根 泰[1] （1. 早稲田大学、2. 理化学研究所、3. 大阪大学）

11:15 〜 11:30

©公益社団法人 石油学会

電場触媒反応による低温域アンモニア分解のメカニズム解明

(早稲田大学*・ヤンマーHD**) ○林 美桜*・大淵 ゆきの*・
土井 咲英*・御手洗 健太**・川邊 研**・関根 泰*

1. 緒言

水素燃料の実用化に向け，水素キャリアの有力な候補としてアンモニアが注目されている．アンモニアはカーボンフリーな化合物であり，水素含有率が17.8wt%と高く，圧縮により容易に液化するため輸送・貯蔵に適している．また，体積エネルギー密度も大きく，アンモニア自体を燃料として利用することも検討されている．しかし，アンモニアは難燃性のため，アンモニア分解により得られる易燃性の水素との混焼技術の開発が進められている．

上記のいずれの用途においても，アンモニア分解により水素を取り出す反応が重要となる．我々は，触媒への電場印加により低温域でアンモニア合成 [1]，メタン水蒸気改質 [2]・乾式改質 [3]，MCH 脱水素反応 [4]等の様々な反応を促進する電場触媒反応に着目し，これをアンモニア分解反応に適用した．その結果，低温域においてアンモニア分解反応を促進することに成功した．この新規触媒プロセスについて，速度論的解析，キャラクタリゼーション，DFT 計算の結果から提案された新たな反応メカニズムについて報告する．

2. 実験

含浸法(蒸発乾固法)により *x*wt% Ru/CeO_2(*x*=0.5, 5)を調製し，その粒径を 355-500 μm に整粒したものを触媒として使用した．活性試験には常圧固定床流通式反応器を用い，出口ガスを GC-TCD(GC-8A, Shimadzu)により分析してアンモニア分解速度を評価した．活性試験の前には水素還元処理を行った．原料ガスには 5%NH_3/Ar を用い，反応管には触媒 0.1 g を充填した．電極と熱電対は触媒層へ直接挿入し，電場印加時には 6.0 mA(0.21 mA mm^{-2})の直流電流を印加した．この時の応答電圧は約 0.1 kV であった．

3. 結果及び考察

0.5wt% $RuCeO_2$ を用いた活性試験の結果を Fig.1 に示す．電場印加時(with EF)には，低温域において温度低下に伴い活性が向上するという特異な結果が見られた．これより，低温ほど多く存在するプロトンや NH 種等の表面吸着種が反応の促進に大きく関わる，非従来型の反応メカニズムの進行が示唆された．また，分圧変化試験や ND_3 同位体交換試験の結果(Fig.2)から，電場印加により低温域において反応の律速段階が窒素脱離から水素またはプロトンが関与する反応過程に変化することが明らかとなった．以上の結果より，吸着種の多い低温ほど反応が促進され，窒素脱離が起こりやすく，NH 被覆率が高いほど進行しやすい N_2H_2 中間体経由機構が提案された．併せて DFT 計算を行ったところ，表面水素の多い電場反応場においては従来の反応機構よりも新規反応メカニズムによるアンモニア分解反応のほうが進行しやすいことが分かった．この他の多くの試験結果からも N_2H_2 中間体経由機構が支持されており，電場アンモニア分解反応の反応機構として有力であるといえる．

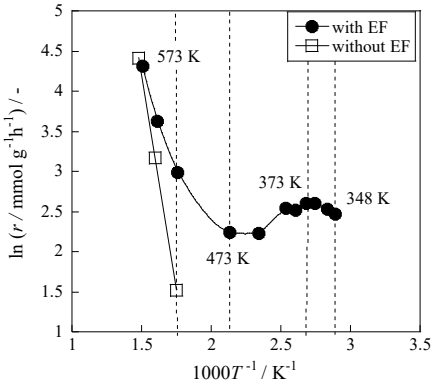


Fig.1 Arrhenius plots for NH_3 decomposition rates over 0.5wt%Ru/CeO_2.

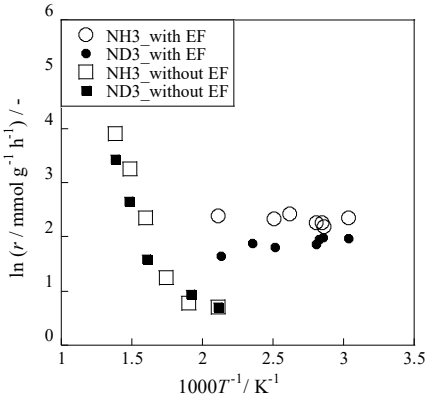


Fig.2 NH_3 and ND_3 decomposition reaction over 0.5wt%Ru/CeO_2.

1) Y. Sekine, *Faraday Discuss.*, **243**, (2023) 179-197.
2) A. Takahashi *et al.*, *RSC Adv.*, **10**, (2020) 14487-14492.
3) A. Motomura *et al.*, *RSC Adv.*, **12**, (2022) 28359-28363.
4) K. Takise *et al.*, *RSC Adv.*, **9**, (2019) 27743-27748.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

CO_2 水素化反応用 Co/CeO_2 触媒への Ge 添加効果

(名古屋大工*)○新家 康弘*・佐藤 勝俊*・山田 博史*・永岡 勝俊*

1. 緒言

CO_2 を水素化し，液体燃料などの有価物を生産する技術は，脱炭素社会の実現に大きく貢献すると考えられている．CO は多くの有価物を生産するための原料であることから，逆水性ガスシフト反応($CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$)により CO_2 を CO に変換するステップは特に重要である．したがって，この反応に対して高い活性を示す触媒の開発が望まれている．また，逆水性ガスシフト反応では副生成物としてメタンが生成する可能性があるため，高い活性とともに高い CO 選択性を示すことが重要である．

CO_2 水素化反応用触媒の中でも，Co 系触媒は非貴金属ながら低温域から高い CO_2 水素化活性を示すが，CH_4 生成が起きやすいことが知られている．したがって，Co 系触媒の生成物選択性を制御することができれば，低温域から高い CO_2 水素化活性と高い CO 選択性を示す触媒が実現できるのではないかと考えられる．

本研究ではCoへの異元素の添加に注目した検討を行い，Co/CeO_2 触媒に Ge を添加することで，生成物の選択性を制御できることを見出した．

2. 実験

担体の CeO_2 は逆均一沈殿法にて調製した．Co および Ge の担持は含浸法で行った．Co 担持量を 20 wt%に固定し，Ge 担持量を変化させてサンプルを調製した．Co と Ge の前駆体には，$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ と GeO_2 を用いた．

活性測定には固定床流通式反応装置を使用した．触媒量は 150 mg とし，前処理として H_2(50 cc/min)流通下で 500 °C, 1 h 還元を行った．反応ガス流量は H_2 20 cc/min, CO_2 5 cc/min, N_2 2 cc/min とした．また，反応温度は 150 °C から 450 °C とし，50 °C 毎に GC-TCD によって生成ガスを分析した．

3. 結果と考察

Co/CeO_2 に Ge を添加した触媒について，Ge の担持量が異なるサンプルの活性測定結果を比較した．Fig. 1 より，CO_2 転化率は Ge 担持量の増加に伴って低下することが分かった．特に，Ge 担持量を 0.2 wt%から 0.5 wt%に増加させると，300 °C 以上での値が大幅に低下した．Fig. 2 に各サンプルの CO 選択率を示す．CO 以外に検出された生成物は CH_4 のみであったため，CO 選択率が低い場合，CH_4 が多く生成していたことを意味する．Ge 担持量が 0.2 wt%以下の場合，CO 選択率は非常に低かった．しかし，Ge 担持量が 0.5 wt%に増えると急激に上昇し，10 wt%となると 400 °C まで 100 %を示した．したがって，Ge 担持量を増加させると，主たる生成物が CH_4 から CO に変化することが分かる．これは，Ge の添加により CO の水素化が阻害されたことによると考えられる．

当日の発表では，Co/CeO_2 へ Ge を添加することで生成物の選択性が変化する要因について，キャラクタリゼーションの結果を用いて議論する．

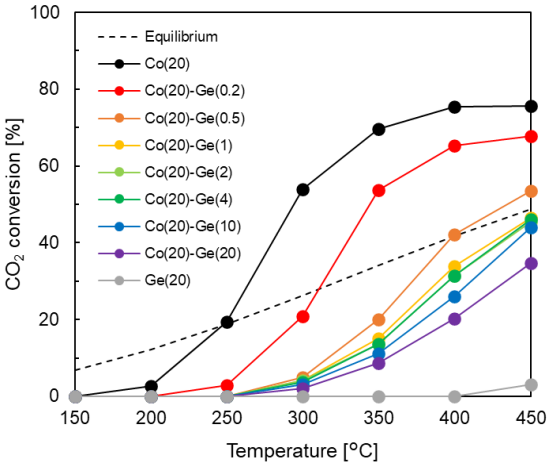


Fig. 1. Effect of Ge loading on CO_2 conversion.

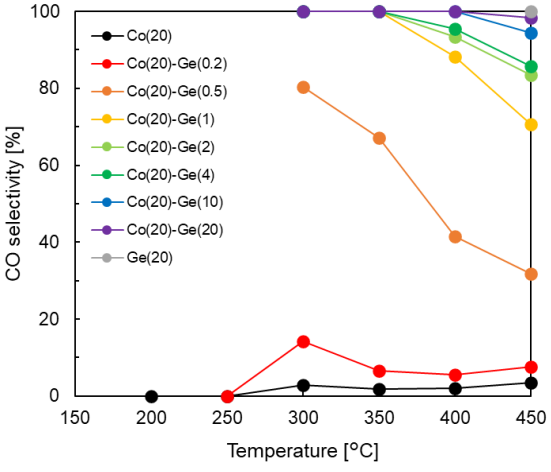


Fig. 2. Effect of Ge loading on CO selectivity.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

CeO_2(111)への異種カチオンドープによる H_2O 吸着特性の変化

(早稲田大) ○服部 朔弥・千島 健伸・三瓶 大志・比護 拓馬・常木 英昭・中井 浩巳・関根 泰

1. 緒 言

酸化セリウム(IV)(CeO_2)は三元触媒反応や水性ガスシフト反応、水蒸気改質反応などに用いられる触媒担体であり、それらの反応中に生じる H_2O 分子と CeO_2 表面の相互作用を解明することは、触媒の活性向上を図る上で極めて重要である。CeO_2 の性能を制御する手法として異種カチオンのドーピングが広く知られているが、ドーピングを施した CeO_2 表面と H_2O 分子との相互作用は明らかになっていない。そこで本研究では、異種カチオンをドープした CeO_2(111)表面への H_2O 分子吸着を密度汎関数理論(DFT)計算によって検討した[1]。

2. 実 験

DFT 計算には VASP 5.4.4 を用いた。CeO_2 バルクとスラブモデルに対して(5×5×5)と(1×1×1)の k 点サンプリングを用い、構造最適化計算の収束閾値は 10^{-5} eV とした。また、ファンデルワールス分散力については DFT-D3 法により補正し、Ce 4f 電子については DFT+U 法を適用し、U = 5 eV とした。CeO_2(111)スラブモデルは(4×4)のスーパーセルと O-Ce-O 層を 3 層で構築された。なお真空層は 20 Å とした。ドープモデルは CeO_2 スラブモデル表面の Ce を 2 原子、異種カチオンと置換した(4価, Ti、Zr、3 価, Al、Ga、Sc、Y、La、2 価, Ca、Sr、Ba)。

3. 結果および考察

まず異種カチオンをドープした際の表面構造を決定するために各ドーパントについて最安定な配置を検討したところ、イオン半径が大きな場合(Sr、Ba、La)はドーパントが相互に分離する傾向があるのに対して、イオン半径が小さな場合(Al、Ga、Sc、Y、Ti)は、ドーパント同士が隣接した際に構造が安定化することが分かった。このことからイオン半径の小さなドーパントは表面で凝集する傾向があることが示唆された。次に、Ce と価数の異なる異種カチオンをドープした際の電荷補償により生じる酸素空孔(O_{vac})形成のしやすさを評価した。その結果、2 価と 3 価の異種カチオン(Al 除く)をドープした場合には O_{vac} が熱力学的に有利に形成されることが示された。また表面に生じた O_{vac} が H_2O 分子で埋め戻された表面では H_2O の吸着が安定化する傾向が示された。したがって、H_2O 雰囲気において、2 価および 3 価の異種カチオン(Al 除く)をドープした CeO_2 表面では、H_2O 解離吸着による O_{vac} の埋め戻しを考慮すべきだと考えた。

続いて、ドーピングによる H_2O 吸着エネルギー変化 $\Delta E(H_2O$ ad)を評価したところ、ドーパントのイオン半径が小さな場合(Ga、Sc、Zr、Ti)においてドーパント近傍でのみ H_2O 分子の自発的な解離が確認されたものの、多くのサイトではドーパントの有無や種類によらず、$\Delta E(H_2O$ ad)の絶対値は微小であった。H_2O 吸着では表面カチオンと、H_2O 分子中の O 原子との相互作用が重要であるため、この結果から表面カチオンの性質に対するドーピング効果は大きくないことが示唆された。

次に、ドーピングによる H_2O 解離吸着エネルギー変化 $\Delta E(H_2O$ dis)を評価した。その結果、$\Delta E(H_2O$ ad)に比べて $\Delta E(H_2O$ dis)は負に大きな値を示す傾向が見られ、異種カチオンのドープによって H_2O 解離吸着が促進されることが分かった。前述の通り H_2O 解離吸着では表面カチオンに対するドーピング効果は大きくないと考えられるため、ドーパント効果は表面 O 原子に対して強く作用していると考えられる。さらに、ドーパントからの距離による $\Delta E(H_2O$ dis)の違いを整理するために、ドーパント(dopant)、最近接 Ce(nnce)、次最近接 Ce(nnnce)ごとに $\Delta E(H_2O$ dis)をプロットした(Fig. 1)。その結果、ドーパントからの距離によらずドーパントのイオン半径が小さいほど $\Delta E(H_2O$ dis)が負に大きくなり、H_2O 解離吸着の安定化が示唆された。

以上より、イオン半径の小さなドーパントは CeO_2 表面で凝集する可能性が高いが、ドーパント近傍の H_2O 解離吸着を強く促進することが期待される。

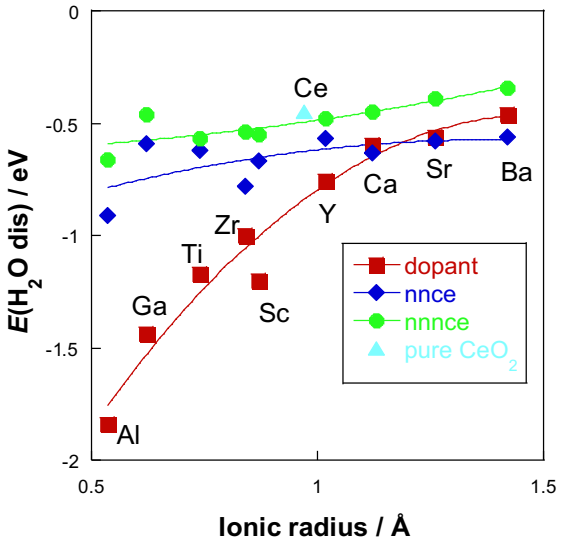


Fig. 1. Correlation between dopant ion radius and $E(H_2O$ dis). The legends (dopant, nnce, nnnce) mean the H_2O adsorption sites over each model. The “nnce” shows nearest neighbor cerium, and the “nnnce” means next nearest neighbor cerium.

1)K. Murakami *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **152** (2020) 014707.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

In-situ analysis of alloy effects in low-temperature methane dry reforming in an electric field

(Waseda University*, RIKEN**, Osaka University***) ○Clarence Sampson*, Ayaka Motomura*, Maki Inagaki**, Shinya Furukawa***, Yasushi Sekine*

1. Introduction

Methane dry reforming (DRM) (Eq.1) has emerged as an attractive carbon recycling technology, as it converts two prominent greenhouse gases (CH_4 and CO_2) into syngas – a versatile feedstock for the synthesis of Fischer-Tropsch products and other value-added downstream chemicals.

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2 \quad \Delta H_{298} = +247 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad (1)$$

Nevertheless, industrial-scale DRM remains challenging, predominantly due to catalyst deactivation from severe coking tendencies, and high reaction temperatures (>1000 K) required to achieve sufficient conversion.[1] By applying a weak current through the catalyst bed however, our laboratory has developed an electric field (EF)-assisted DRM reaction that proceeds at low temperatures (<500 K) by virtue of an unconventional mechanism.[2] Alloy-based catalysts, moreover, are known to suppress coking by diluting metal-metal ensembles, but also suffer from compromised activity due to the lessened active sites. Our recent studies revealed that Ni-Fe bimetallic catalysts demonstrate remarkable activity at low temperatures in an EF.[3] In this investigation, we elucidate this positive synergy between low-temperature DRM and alloying.

2. Experimental

CeO_2 (JRC-CEO-1) was used as the catalyst support, onto which Ni and Fe were loaded via the coprecipitation method (urea) to prepare 10wt%Ni and 10wt%$Ni_{0.8}Fe_{0.2}$. Catalytic activity tests were conducted using a fixed-bed flow reactor at atmospheric pressure, with 100 mg of catalyst sieved to particle size 350~500μm. A 10 mA DC current was imposed with two SUS304 electrodes inserted directly above and below the catalyst layer. The catalyst temperature was set at 373 K or 473 K, while the reaction gas composition was CH_4:CO_2:Ar = 1:1:1 (total flow rate 30 SCCM). Cold trapping was used for water removal, and GC-TCD and GC-FID were used for outlet gas analysis. In addition, X-ray absorption fine structure (XAFS) measurements were performed on the Ni and Fe *K*-edge to clarify the fine structures of the catalysts. *In-situ*-DRIFT measurements were performed with an FT-IR spectrometer (FT/IR-4600, JASCO Corp.) to investigate surface-adsorbed species during electric field application.

3. Results and Discussion

Ni and Ni-Fe catalysts differ greatly in their catalytic activity at 373 K, as indicated by Figure 1. Ni activity was initially low and gradually deteriorated over time, and carbon deposition was prevalent. Contrarily, Ni-Fe activity was initially high and nearly doubled over the time period. In follow-up findings from *in-situ*-DRIFT measurements shown by Figure 2 (left), Ni showed an overall decrease in carbonate species adsorption, with an increase in the proportion of bidentate carbonate species. Likely that CH_4 oxidation by the support lattice oxygen was subdued, the subsequent lack of lattice oxygen defects formed resulted in carbon deposition and lowered CO_2 adsorption. Inversely, the activity improvement observed with Ni-Fe catalysts is attributable to a change in electronic state (due to the ligand effect). Illustrated by XAFS measurements in Figure 2 (right), the absorption edge shift for Ni-Fe to a lower energy corresponds to electronic enrichment of its Ni atoms, which stabilizes of the transition state intermediate in the EF-assisted reaction, promoting CH_4 dissociative adsorption.

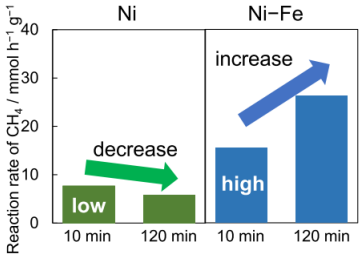


Fig. 1 Changes in DRM activity with time course

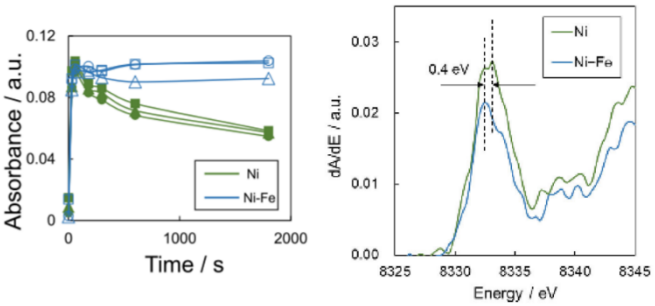


Fig. 2 (Left) Absorbance intensity with time course (monodentate:●, bidentate carbonate:▲, bicarbonate: ■) (Right) First derivative of XANES spectra

1) J. Zhang *et al., J. Catal.*, **249** 300–310 (2007)
2) T. Yabe *et al., Fuel Process. Technol.*, **158** 96-103 (2017)
3) A. Motomura *et al.*, *RSC Adv.*, **12**, 28359 (2022)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

水素・エネルギーキャリア・CCU/カーボンリサイクル

[2A10-2A13] 水素・エネルギーキャリア・ CCU/カーボンリサイクル (4)

座長:佐藤 勝俊(名古屋大学)

2023年10月27日(金) 13:00 〜 14:00 A会場 (4F-401号室)

[2A10] MGa_2O_x（ M= Ni、 Cu、 Co）上のケミカルルーピングによる CO_2への高効率変換

○Keke Kang[1]、柿原 聡太[1]、比護 拓馬[1]、三瓶 大志[1]、七種 紘規[1]、関根 泰[1] （1. 早稲田大学）

13:00 〜 13:15

[2A11] Co-In_2O_3の酸化還元を用いたケミカルループによる逆水性ガスシフト反応

○石﨑 柊平[1]、柿原 聡太[1]、牧浦 淳一郎[1]、比護 拓馬[1]、伊藤 直樹[2]、平野 佑一朗[2]、関根 泰[1] （1. 早稲田大学、2. ENEOS）

13:15 〜 13:30

[2A12] ナノ結晶 CeO_2担持触媒を用いた電場印加反応場による低温域での CO_2メタネーション

○岩崎 花[1]、山野 遼太[1]、茂木 暁[2]、中原 祐之輔[2]、関根 泰[1] （1. 早稲田大学、2. 三井金属鉱業）

13:30 〜 13:45

[2A13] 酸素還元反応に向けた窒素およびリンを導入した非金属炭素触媒の開発

○高田 龍司[1]、三宅 浩史[1]、内田 幸明[1]、西山 憲和[1] （1. 大阪大学）

13:45 〜 14:00

©公益社団法人 石油学会

Efficient CO_2 conversion to CO by chemical looping over MGa_2O_x (M = Ni, Cu, Co)

(*Waseda University) ○Keke Kang*, Sota Kakihara*, Takuma Higo*, Hiroshi Sampei*, Koki Saegusa*,Yasushi Sekine*

1. Introduction

The reverse water gas shift (RWGS) reaction is a promising catalytic method to achieve "CO_2 to CO" using renewable H_2. However, conventional RWGS is an endothermic and reversible reaction, associated with shortcomings such as high operation temperature, equilibrium limitation, unwanted side reactions of methanation and complicated separation of gaseous products[1].

In this work, we found that RWGS can be carried out at low temperatures without equilibrium constraints using a redox method called chemical looping (CL), which uses oxygen and its vacancies on the surface of oxide solids. Our developed doped-gallium oxides can proceed with almost 100% CO_2 conversion even at temperatures as low as 673 K. Ni is the best dopant and the redox mechanism of $NiGaO_x$ is a phase change due to the redox of Ga during RWGS-CL processing.

2. Experimental

Ga_2O_3, $NiGa_2O_4$, $CuGa_2O_4$ and $CoGa_2O_4$ used in this study were prepared by a complex polymerization method. The performance was evaluated on a thermogravimetric analyzer (TG-50A; Shimadzu Corp.). The maximum CO_2 conversion is defined as the maximum CO/CO_2 introducing ratio in which the weight of the material increases due to oxidation reaction. Regard to the RWGS-CL cycle test, the oxides were firstly reduced by 40% H_2 for 30 min and then re-oxidized by 90% CO-10% CO_2 until stable (total flow rate is100 mL min^{-1}). A set of reduction and oxidation step was defined as one cycle. The redox amounts were defined as the amounts of oxygen atoms released or restored in each step. The average CO_2 splitting rate was defined as how fast or slow the oxidation amount changes over a fixed time interval.

3. Results and Discussion

In Fig. 1A, the maximum CO_2 conversion of doped gallium oxides by RWGS-CL reaches 99% even as low as 673 K, which is much higher than the equilibrium conversion of conventional RWGS and the previously reported RWGS-CL material[2,3]. This allows RWGS to proceed without equilibrium constraints at low temperatures, and greatly decreases the cost for the separation of unreacted CO_2 and produced CO. In Fig. 1B, $NiGa_2O_x$ shows the high average CO_2 splitting rates of 0.12, 0.19, 0.27, 0.38, and 0.39 mmol min^{-1} g^{-1}, respectively, at 873, 923, 973, 1023, and 1073 K, even under 90% concentration of CO, which is markedly higher than those of $CoGa_2O_x$ and $CuGa_2O_x$. Besides, Ni is also a better dopant than Co and Cu on redox amounts and CO_2 splitting rate under both CO_2 and $CO+CO_2$ oxidation conditions (Fig. 1C).

Based on analyses of structural and electronic properties, redox mechanism of $NiGa_2O_x$ during RWGS-CL process oxidized in the presence of a high concentration of CO is proposed. Specifically, Ni-Ga alloy is formed on Ga_2O_3 by H_2 reduction, with oxygen vacancies formed. Then CO_2 is adsorbed and dissociated on the Ni-Ga alloy with the oxidation step proceeding, thereby re-filling the oxygen vacancies. It is noteworthy that the presence of CO in the oxidation step influences the $NiGa_2O_x$ performance by restraining the oxygen re-filling, leading to smaller amounts of Ga species for the key phase-change process.

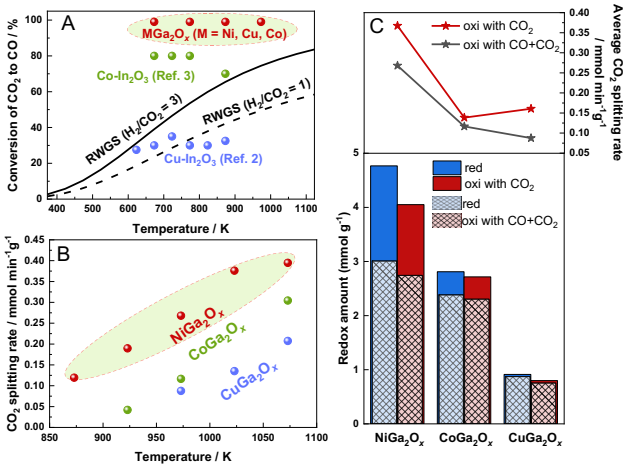


Fig. 1. (A) The maximum CO_2 conversion (B) The CO_2 splitting rates of MGa_2O_x (M = Ni, Cu, Co) under 90% concentration of CO. (C) The redox amounts and average splitting rates of MGa_2O_x (M = Ni, Cu, Co) at 973 K.

1) Y. A. Daza *et al.*, *Catal. Today.*, 258 (2015) 691-698.
2) J. I. Makiura *et al.*, *Chem. Sci.*, 12 (2020) 2108-2113.
3) J. I. Makiura *et al.*, *Chem. Commun.*, 58 (2022) 4837-4840.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

$Co\text{-}In_2O_3$ の酸化還元を用いたケミカルループによる逆水性ガスシフト反応

(早稲田大学*・ENEOS**) ○石﨑 柊平*・柿原 聡太*・牧浦 淳一郎*・比護 拓馬*・伊藤 直樹**・平野 佑一朗**・関根 泰*

1. 緒言

CO_2 の排出は地球温暖化の原因となっている。カーボンニュートラル達成に向けた技術が注目される中、排出される CO_2 を回収したのち CO へ転換し、Fisher-Tropsch(FT)法を用いて液体燃料を合成するプロセスが提唱された。[1)2)3)] このプロセスに利用できる反応として我々は CO_2 を CO へ変換する RWGS[4)] に着目した。しかし、RWGS には熱力学的な平衡の制約や副反応の発生、ガス分離のコストなどの問題がある [1)]。これらを解決するために、金属酸化物の酸化還元を利用したケミカルループによる RWGS-CL が開発された [4)-8)]。RWGS-CL では、CO_2 や CO が H_2 と接触することがないため、副反応を抑制することが可能であり、ガスの分離も容易になる。また、従来の RWGS とは異なった平衡条件で反応を進めることができる。当研究室では、これまでに新規 RWGS-CL 材料として $Cu\text{-}In_2O_3$ を開発した [8)]。$Cu\text{-}In_2O_3$ では、Cu-In 合金の形成と分解を伴う In の酸化還元によって、CO_2 を CO へ転換する。既報材料と比較して低温度域での反応が可能であり、高い CO_2 分解速度を示す。一方、$Cu\text{-}In_2O_3$ は低温域での平衡転化率が 30~40 %と、既報材料よりも低いという問題があった。そこで我々は、低温域での活性と高い CO_2 転化率を両立する材料として、$Co\text{-}In_2O_3$ を開発した [9)]。本研究では、$Co\text{-}In_2O_3$ のキャラクタリゼーションおよび速度論解析により、RWGS-CL 中における $Co\text{-}In_2O_3$ の酸化還元の機構を解明した。

2. 実験

金属酸化物はクエン酸錯体重合法を用いて調製した。$Co\text{-}In_2O_3$ に関して、熱重量分析計(TGA-50: 島津製作所)を用いて RWGS-CL の試験を行った。還元は 10 vol%の H_2 ガス(Ar 希釈)流通下で 30 min、酸化は 10 vol% CO_2 ガス(Ar 希釈)流通下で重量増加が観測できなくなるまで行った。CO_2転化率試験では、ある CO/CO_2 比の混合ガスを流し、CO への転換による重量増加が観測される最大の CO/CO_2 比から CO_2 転化率を算出した。また、CO_2 分解の機構を解明するため、X 線回折法(XRD), 走査透過型電子顕微鏡(STEM-EDX), XAFS 測定による分析を行った。

3. 結果および考察

RWGS-CL 試験の結果、$Co\text{-}In_2O_3$ は低温度域(673-873 K)において、80%以上の高い CO_2 転化率を示した。また、$Co\text{-}In_2O_3$ は中低温域において既報の RWGS-CL の材料よりも高い CO_2分解速度を示した。XRD、STEM-EDX, XANES の各キャラクタリゼーションの結果から、$Co\text{-}In_2O_3$ は還元後に Co-In 合金と In_2O_3, 酸化後に Co と In_2O_3 の状態で存在していることがわかった。Co は 1 サイクル目に還元されて以降は酸化されず、2 サイクル目以降は、In の酸化還元のみによって CO_2 が CO へと転換されていることがわかった。さらに、Hancock と Sharp の速度論解析法を用いて速度論解析を行った結果 [10-12)]、反応の進行度によらず高い微分 CO_2 分解速度が維持される特異的な酸化挙動を示すことが分かった。これは、Co-In 合金表面で起こる反応によって生じた酸化物イオンが、素早くバルクの In_2O_3 へと伝導していくためであると考えられた。

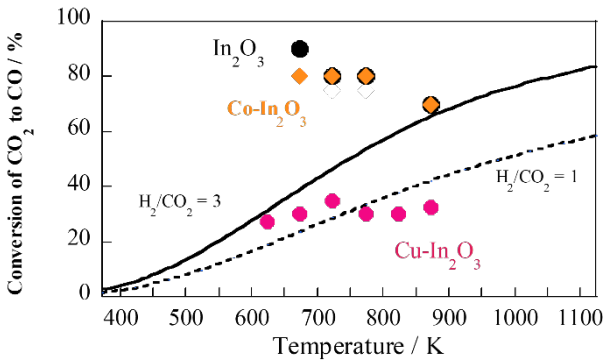


図 1 酸化ステップにおける従来の RWGS の平衡転化率と RWGS-CL 材料の最大 CO_2 転化率の比較

1) I. Dimitriou *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**, 1775-1789.
2) S. Perathoner *et al*, *ChemSusChem*, 2014, **7**, 1274-1282.
3) V. Dieterich *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, 2020, **13**, 3207-3252.
4) Y. A. Daza *et al.*, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 49675 -49691.
5) M. Wenzel *et al.*, *AIChE J.*, 2015, **61**, 2-22.
6) M. Keller *et al*, *J. CO2 Util.*, 2020, **40**, 101191.
7) Y. A. Daza *et al.*, *Catal. Today*, 2015, **258**, 691-698.
8) J. Makiura *et al.*, *Chem. Sci.*, 2021, **12**, 2108-2113.
9) Jun-Ichiro Makiura *et al.*, *Chem. Commun.*, 2022, **58**, 4837-4840.
10) J. D. Hancock *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1972, **55**, 74-77.
11) K. Piotrowski *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2005, **30**, 1543-1554.
12) Z. Zhou *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, **39**, 8535-8556.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

ナノ結晶 CeO_2 担持触媒を用いた電場印加反応場による低温域での CO_2 メタネーション

(早稲田大[*1]・三井金属鉱業[*2])○岩崎 花[*1]・山野 遼太[*1]・茂木 暁[*2]・中原 祐之輔[*2]・関根 泰[*1]

1. 緒言

近年、触媒層に微弱な電流を印加することで反応を行う電場触媒反応という非在来型の触媒反応プロセスの研究が進められている。この電場触媒反応は表面水酸基(OH 基)を介したプロトン伝導の発現[1]や redox に起因する格子酸素欠陥形成の促進[2]により低温域での反応促進を可能にしている。そのため、電場触媒反応では触媒表面の OH 基量や格子酸素欠陥量がしばしば活性向上因子となり得るが、特に CeO_2 はこれらの物性と結晶構造などの形態との相関性が既往の研究で示されているため[3]、CeO_2 の構造をうまく制御することで電場触媒反応における活性をさらに上げられる可能性が示唆された。

本研究では、電場印加反応場において表面プロトン伝導と格子酸素欠陥の両者の活性への寄与が想定される CO_2 メタネーションで高活性を示す触媒を探索すべく、粒子サイズが異なる CeO_2 に Ni を担持した触媒を用いて検討を行った。

2. 実験

本研究で用いる触媒については、CeO_2 のナノ結晶(NC)又は多結晶(PC)を担体として使用し、活性金属である Ni は酢酸ニッケルを前駆体として蒸発乾固法により 5wt%担持させた。活性試験は固定床常圧流通式反応器を用いて行い、触媒は整粒したものを 100 mg 充填し、電場を印加するため電極を触媒層上下端に挿入した。前処理を行う際には 773 K で還元後、原料ガス(CO_2: H_2: Ar = 1: 4: 5; 全流量 100 mL min^{-1})供給下で反応温度を 403 K 及び 473 K とし、電流を 5 mA 印加した上で反応させた。

3. 結果および考察

各 Ni/CeO_2 触媒の物性について、Raman 測定及び XPS 測定により as made の触媒の格子酸素欠陥量と表面 OH 基量の検討をそれぞれ行った。その結果、5wt% Ni/CeO_2(NC)触媒の方が 5wt% Ni/CeO_2(PC)触媒と比べて格子酸素欠陥を有し、表面 OH 基は CeO_2 表面だけでなく、Ni 表面にも表面 OH 基を多く含んでいることが明らかになった。

これらの触媒を用い、CO_2 メタネーションの反応活性について評価した結果を Fig. 1 に示す。電場印加時(with EF)では 403 K という従来の熱のみの反応(without EF)で進行しない低温域でも活性を示し、いずれの条件においても 5wt% Ni/CeO_2(NC) 触媒の方が高い触媒活性を示した。また、触媒の前処理還元を行わずに活性評価を行った場合、通常の加熱のみによる反応ではほとんど活性を示さないが、電場中では活性の発現を確認できた。よって、電場印加時での CO_2 メタネーションは従来の触媒反応とは異なるメカニズムをとることが示された。

さらに、反応機構の検討のため *in-situ* DRIFTS 測定を行ったところ、反応雰囲気下では電場印加後に CeO_2 表面で OH 基量の増加及び CeO_2 表面の格子酸素欠陥を利用した反応中間体(hydroxycarbonyl)が確認され、表面プロトニクスの発現及び格子酸素欠陥の形成が示唆された。触媒中の格子酸素欠陥(Lewis 酸)と隣接する OH 基(Lewis 塩基)の組み合わせは Frustrated Lewis Pair を形成し、CO_2 の活性化に寄与するとされる[4]。従って、ナノ構造を有する CeO_2 を用いた触媒に電場印加反応場を適用することにより、CO_2 活性化に求められる表面プロトン伝導と格子酸素欠陥形成の協奏が可能になり、低温域での反応促進が可能となると推察される。

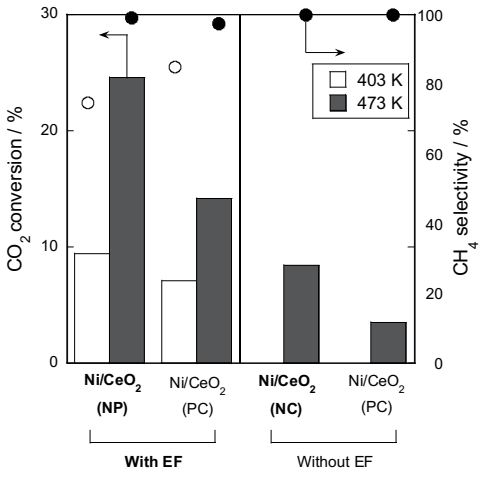


Fig. 1 5wt% Ni/CeO_2(NC or PC)触媒における CO_2 メタネーションの反応活性

1) R. Manabe *et al*., *Sci. Rep.*, **6** (2016) 38007.
2) R. Yamano *et al*., *EES Catal*., **1** (2023) 125-133.
3) J. Xu *et al*., *Chem. Commun*., **46** (2010) 1887–1889.
4) Y. Xie *et al*., *ACS Catal*., 12, **17** (2022) 10587–10602.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

酸素還元反応に向けた窒素およびリンを導入した非金属炭素触媒の開発

（大阪大）○高田 龍司、三宅 浩史，内田 幸明，西山 憲和

1. 緒言

燃料電池は、カーボンニュートラル社会実現への貢献が期待される次世代型エネルギー変換デバイスである。燃料電池のアノードでは水素酸化反応（HOR）が、カソードでは酸素還元反応（ORR）が発生する。ORR は HOR と比べて非常に遅く、ORR が燃料電池の発電効率を大きく左右する。[1]そのため、ORR については、電気化学における重要なプロセスとして触媒の研究が盛んに行われている。白金触媒は ORR に対して高い触媒活性を示すとして広く使用されているが、白金の希少性と低い耐久性が、燃料電池への実装にとって問題となっている。[2]そこで、白金触媒に代わる安価で高耐久かつ高性能な触媒の開発が求められている。

白金代替触媒として、炭素材料に窒素、リン、ホウ素、硫黄といったヘテロ元素を導入した非金属炭素触媒が高い ORR 活性を示すことが報告されている。炭素と原子半径、電気陰性度の異なるヘテロ元素の導入による、電子状態の変化が適切な活性点を与えるためと考えられている。

本研究では、バイオマス由来の安価な原料[3]を用いた窒素およびリンを導入した非金属炭素触媒（N/P ドープカーボン）の開発を行った。電気化学測定と密度汎用関数（DFT）計算により、N/P ドープカーボンの ORR に対する触媒活性とメカニズムの解明を目指した。

2. 実験

原料には、窒素源としてグリシン、リン源としてフィチン酸を用いた。グリシンとフィチン酸を水に溶解させ、乾燥させたのち、窒素雰囲気下、1100 ºC で3 h の炭化処理を施した。得られた N/P ドープカーボンを CNP とした。比較のため、グリシンのみ、フィチン酸のみに対して同様の炭化処理を行い CN、CP を得た。さらに、CNP に対して825 ºC で4 h の二酸化炭素賦活を行い、得られた触媒を CNP-act とした。

得られた触媒に対して XPS、窒素吸着測定を行った。ORR に対する触媒活性は、リニアスイープボルタンメトリー（LSV）により評価した。

3. 結果と考察

0.1 M KOH 中で LSV 測定を行った。比較のため、市販の白金触媒（Pt/C）に対しても同様の測定を行った。**Fig. 1** に示したように、CNP は CN、CP よりも高い触媒活性を示したが、これは導入した窒素とリンの協奏効果を示唆する。また、二酸化炭素賦活した CNP-act は非常に優れた活性を示し、半波電位は0.838 V vs. RHE と Pt/C（0.843 V vs. RHE）と並ぶ値を計測した。

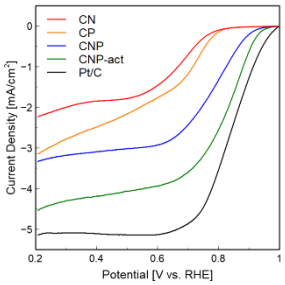


Fig. 1 LSV curves of each catalyst at 1600 rpm in O_2-saturated 0.1 M KOH solution with a scan rate of 5 mV s^{-1}.

触媒の比表面積、細孔構造を調べるため、CNP および CNP-act に対して窒素吸着測定を行った。二酸化炭素賦活による、比表面積と細孔容積の大幅な増加を確認した。CNP は主にミクロ孔を有したが、一方で CNP-act はミクロ孔に加えメソ孔を多く有した。メソ孔は酸素拡散性の増大させるため、活性向上に寄与したと考えられる。

次に、触媒表面における元素状態を明らかにするため、XPS 測定を行った。N 1s 領域において、Pyridinic-N（398.6 eV）、Graphitic-N（401.0 eV）の2つのピークを確認した。Pyridinic-N は開始電位、Graphitic-N は導電性の向上に寄与する。また、P 2p 領域において、Graphitic-P（131.8 eV）、Oxidized Graphitic-P（133.4 eV）、 phosphate oxide（135.5 eV）の3つのピークを確認した。CNP-act の P 2p スペクトルにおいて、Graphitic-P のピークが確認できなかったが、これは二酸化炭素賦活により酸素リッチな環境が形成されたためである。XPS 測定と電気化学測定の結果を合わせて考えると、Oxidized Graphitic-P が活性向上において重要な役割を果たしていると考えられる。

N/P ドープカーボンの ORR に対する触媒メカニズムを理解するために、DFT 計算を用いて電荷密度を算出した。Graphitic-N と Oxidized Graphitic-P の共存下で、最大の協奏効果を得られることが示唆された。

4. 結論

安価な原料から、単純な加熱操作のみで N/P ドープカーボンの合成に成功した。得られた N/P ドープカーボンは ORR に対して非常に高い触媒活性を示した。さらに、DFT 計算を用いて、窒素とリンの協奏効果において重要な役割を果たす構造を明らかにした。

参考文献

1) C. Zhang *et al.*, *ChemElectroChem* **2018**, 5, 1891-1898.
2) Y. Gao *et al.*, *Nano Energy* **2019**, 64, 103879.
3) S. He *et al.*, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, 2, 1488-1498.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

水素・エネルギーキャリア・CCU/カーボンリサイクル

[2A14-2A17] 水素・エネルギーキャリア・ CCU/カーボンリサイクル (5)

座長:比護 拓馬(早稲田大学)

2023年10月27日(金) 14:15 〜 15:15 A会場 (4F-401号室)

[2A14] CO_2処理による Ni系触媒の高活性化

○元山 優佑[1]、青木 渉[1]、谷屋 啓太[1]、西山 覚[1]、市橋 祐一[1] （1. 神戸大学）

14:15 〜 14:30

[2A15] 活性炭担持 Pd触媒による CO_2膨張液体における CO_2水素化

○齊堂 莉奈[1]、草場 裕貴[1]、芳田 嘉志[2]、大山 順也[1]、町田 正人[1] （1. 熊本大学、2. 金沢大学）

14:30 〜 14:45

[2A16] ゾル-ゲル法で調製した Cu-Zn-Zr系アルミナ触媒による二酸化炭素からのジメチルエーテル直接合成

武石 薫[1]、○浅井 満流[1] （1. 静岡大学　大学院総合科学技術研究科）

14:45 〜 15:00

[2A17] ケイ素反応剤を利用した低濃度 CO_2からの有機カルバメート合成

○竹内 勝彦[1]、小泉 博基[1]、松本 和弘[1]、深谷 訓久[1]、佐藤 一彦[1]、内田 雅人[2]、松本 清児[2]、羽村 敏[2]、廣田 順哉[2]、中繁 誠人[2]、崔 準哲[1] （1. 産業技術総合研究所、2. 東ソー株式会社）

15:00 〜 15:15

©公益社団法人 石油学会

CO_2 処理による Ni 系触媒の高活性化

(神戸大学院工)○元山優佑(もとやまゆうすけ), 青木 渉(あおき わたる), 谷屋啓太(たにやけいた), 西山 覚(にしやま さとる), 市橋祐一(いちはしゆういち)

【緒言】

担持Ni触媒上でのメタンのドライリフォーミング(DRM)反応では、炭素析出により触媒が劣化する。空気焼成による炭素の燃焼除去で再生できるが、発熱反応であり、Ni 粒子のシンタリングや反応器への負荷が課題である。これまでに DRM 反応は少なくとも 2 段階の反応(i : $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$, ii : $CO_2 + C \rightarrow 2CO$)で進行することが明らかになっている。このメカニズムから反応後に CO_2 のみを供給することで蓄積炭素を除去できると考えた。CO_2 による炭素除去は吸熱反応であり、上記の課題を解決できる新たな方法である。これまでに活性劣化した Ni/α- Al_2O_3 触媒に 973 K で 1.5 h、CO_2 を供給(CO_2 処理)すると、炭素蓄積により劣化した触媒の活性が回復するだけでなく、元々の触媒活性よりも向上する特異的な現象を見出した。本研究では、活性向上に有効な CO_2 処理雰囲気の条件および活性向上に必要な触媒状態の条件を調べた。

【実験方法】

触媒は市販の FCR 触媒(Ni/α-Al_2O_3、クラリアント触媒(株))を使用した。前処理として 973 K、1.5 h 水素還元した後、原料供給比 $CH_4 : CO_2 =$ 1 : 1、総流量 250 ml/min、973 K、5 h で DRM 反応を行った。CO_2(流量 100 ml/min)を 573 ~1073 K、1.5 h 供給することで CO_2 処理を行った。ガス分析は GC-TCD を用いた。触媒構造変化の分析は TEM を用いた。

【結果と考察】

CO2 による触媒活性に必要な要因を明らかにするために、活性向上に有効なガス雰囲気、処理条件および触媒状態の条件を検討した。その結果を Table 1 に示した。活性向上は Ni metal 状態の触媒に 923 K 以上の温度で CO_2 処理を行うことで起こることが明らかとなった。

Fig. 1 に CO_2 処理前後の FCR 触媒の TEM 画像を示した。また、TEM 画像上部に各 FCR 触媒の平均 Ni 粒子径を示した。各 TEM 画像で担体である α-Al_2O_3 上に黒い粒子が確認できた。これらの粒子は Ni 種によるものだと考えられる。CO_2 処理前である水素還元後 FCR 触媒の TEM 画像(a)では約 30 - 40 nm の Ni 粒子が観察され、平均 Ni 粒子径は 36. 7 nm を示した。CO_2 処理後に水素再還元した FCR 触媒の TEM 画像(b)では約数 nm の Ni 粒子が多数観察され、平均 Ni 粒子径は 11.5 nm を示した。よって、CO_2 処理により FCR 触媒の Ni 粒子が微粒子化することが示唆された。CO_2 処理による活性向上は Ni の微粒子化により活性点である Ni の表面積が増えたことによって起こったと考えられる。

Table 1 Important factors to improve the catalytic activity

condition	Important factor
Gas	CO_2
Temperature in CO_2 treatment	T>923 K
State of Ni	metal Ni

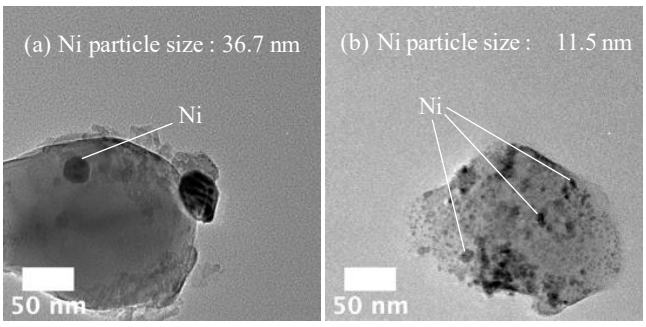


Fig. 1 TEM images of FCR catalyst after (a)H_2 reduction (b) activation treatment

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

活性炭担持 Pd 触媒による CO_2 膨張液体における CO_2 水素化

（熊本大*・金沢大**）
○齊堂 莉奈*・草場 裕貴*・芳田 嘉志**・大山 順也*・町田 正人*

1. 緒 言

カーボンニュートラルに関連して，温和な反応条件で CO_2 化学変換を実現する新規物質変換技術の開発が望まれている．有機液体の CO_2 加圧により形成される CO_2 膨張液体(CO_2-dissolved expanded liquid: CXL)は，共存ガスの溶解を促進する新規多相系反応場として有望である．本研究では CXL の物理化学特性を利用した液相 CO_2 水素化を試みると共に，反応場における反応加速因子について検討した．

2. 実 験

20 % H_2 気流中において 10 wt% Pd/C を所定の温度で還元した．100 mL 耐圧オートクレーブに触媒 10 mg，有機溶媒 9 mL および超純水 6 mL を導入し，反応器内を H_2 で置換したのち反応温度まで昇温した．続いて H_2，CO_2 を圧入し，攪拌を開始して所定の時間反応した．得られた有機相と H_2O 相をそれぞれガスクロマトグラフ（FID）および高速液体クロマトグラフにより分析した．気相分析にはメタナイザーとガスクロマトグラフ（FID）を用いた．CO 吸着により金属分散度を測定した．

3. 実験結果および考察

異なる条件で反応した際の HCOOH 生成量を Table 1 に示す．5 MPa CO_2 加圧下において hexane は CXL を形成するが，本反応場における HCOOH 生成は認められず，H_2O 相ではわずかに 2.39 mmol g^{-1} の HCOOH が生成した(entry 1, 2)．次にこれらの混合相(hexane-H_2O)を用いたところ，生成量が 11.54 mmol g^{-1} と著しく増加した(entry 3)．CXL を形成しない 1 MPa CO_2 加圧下では 3.69 mmol g^{-1} と小さいことから(entry 4)，CXL 形成および H_2O 共存がいずれも CO_2 水素化の反応加速に有効であることが示唆された．また本反応場では H_2 圧増加による反応速度の向上など(entry 5)，反応条件の最適化によるさらなる CO_2 変換速度の向上が期待される．本反応系では疎水性の Pd/C が有機相に分散して反応が進行しており，生成した HCOOH が水相に物質移動することで触媒回転が加速されると考えられる．

種々の有機溶媒を用いて CXL 反応場における溶媒効果を検討したところ，反応温度に依らず HCOOH 生成量は水-オクタノール分配係数(K_{OW})と良好な相関を得た(Fig. 1)．これは有機溶媒の K_{OW} が大きいほど HCOOH の H_2O 相への物質移動を促進するためと考えられる．また溶媒の種類に依らず低温ほど HCOOH 生成量が大きいことから，本反応系の利用により CO_2 変換におけるエネルギー効率の大幅な向上が期待される．

各液相における水素化生成物の経時変化を見ると，はじめに HCOOH が生成し，続いて CXL 相で HCHO が生成したのち H_2O 相の CH_3OH が生成した(Fig. 2)．CH_3OH は CXL 相における HCHO の逐次水素化により生成したと考えられる．

Table 1. Amount of HCOOH formation over Pd/C under different reaction conditions.

Entry	Gas /MPa		Liquid /mL		HCOOH
	H_2	CO_2	H_2O	Hexane	/mmol g^{-1}
1	1	5	0	9	0.08
2	1	5	6	0	2.39
3	1	5	6	9	11.54
4	1	1	6	9	3.69
5	2	5	6	9	13.78

Reaction conditions: Pd/C 10 mg, 30 °C, 3 h.

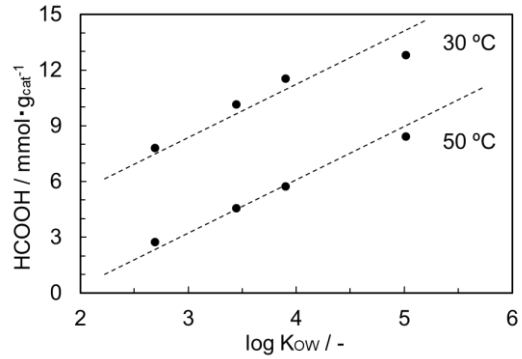


Fig. 1. Influence of octanol-water partition coefficient (K_{OW}) on HCOOH formation in CXLs + H_2O.

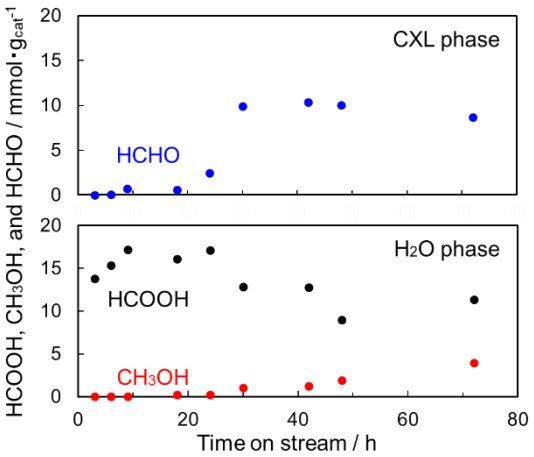


Fig. 2. Time profiles of HCOOH, CH_3OH and HCHO formation. Reaction condition: Pd/C 10 mg, 1 MPa H_2, 5 MPa CO_2, 30 °C.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

ゾル-ゲル法で調製した Cu-Zn-Zr 系アルミナ触媒による二酸化炭素からのジメチルエーテル直接合成

（静岡大工） 武石（たけいし） 薫（かおる） ・ ○浅井（あさい） 満流（みつる）

1. 緒 言

DME は有害物質を含まず、燃焼しても黒煙などの粒子状物質(PM)や硫黄酸化物(SO_x)を出さないなどの特長がある。また、液化石油ガス(LPG)や軽油に代替されるクリーン燃料、水素貯蔵体としても期待され、需要の拡大が予想される。そのため、経済的な製造法や優れた DME 製造触媒の開発が望まれる。合成ガスから DME を製造するには、通常、二段法(間接法)で製造され、メタノール生成とメタノール脱水反応を経なければならず、DME の価格はメタノールの約 2 倍になる。そこで、経済的な製造法として直接合成法が開発され、メタノール合成触媒と脱水触媒などを物理混合した触媒が一般に用いられている。当研究室では混合触媒よりもゾル-ゲル法で調製した Cu 系アルミナ触媒を単一で用いるほうが、高活性・高選択的に DME を生成できることを見出している[1-3]。

今回、脱炭素社会のためCO_2有効利用を目指し、CO_2 からの DME 合成に用いる銅系アルミナ触媒として Cu-Zn-Zr(30-*n*-(30−*n*)wt%)/Al_2O_3 触媒をゾル-ゲル法で調製し、その反応性などを調査した。

2. 実 験

アルミニウムイソプロポキシド、水、エチレングリコール、硝酸銅三水和物、硝酸亜鉛六水和物、硝酸ジルコニル二水和物、希硝酸を用いた逐次型ゾル-ゲル法で Cu-Zn-Zr(30-*n*-(30−*n*)wt%)/Al_2O_3 触媒の前駆体を調製し、500ºC で 5 時間焼成を施した。触媒 0.500 g を固定床流通型反応装置に詰め、10.0 ml/min の H_2の流通下 450ºC で 5 時間還元し、冷却後、反応ガス 22.0 ml/min (H_2 67.07%、CO_2 23.6%、Ar 9.33%)を流し、0.90 MPaG の反応圧、160ºC から 300ºC までの温度範囲で、反応温度を 20ºC ずつ上昇させ、CO_2 水素化反応(DME 直接合成)を行った。生成物などの定量にはガスクロマトグラフを用いた。

3. 結果および考察

Fig. 1 に、ゾル-ゲル法で調製した Cu-Zn-Zr(30-*n*-(30−*n*)wt%)/Al_2O_3 触媒の各反応温度における DME 直接合成の結果を示す。すべての触媒において 220ºC で DME 生成速度が最大となり、Cu-Zn-Zr(30-0-30wt%)/Al_2O_3 触媒で、98.8 C.μmol/g_{cat}/h を示した。Zr の比率が上がるほど DME 生成速度の増加がみられた。

Fig. 2 は、横軸に Zn と Zr の比率とし、反応温度 220ºC における CO_2 水素化反応の結果を示す。

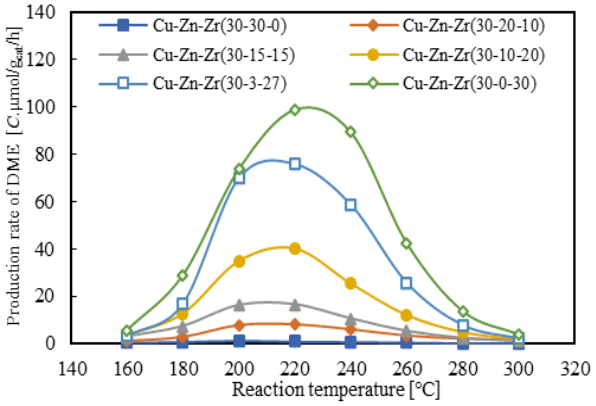


Fig. 1 DME production rate of Cu-Zn-Zr/Al_2O_3 catalysts calcined at 500ºC and reduced at 450ºC.

Zr/(Zn+Zr)が 0.67 で DME とメタノールの生成速度の合計値が最大となった。Cu-Zn/Al_2O_3 触媒に対して適量の Zr を混合することでメタノール生成、および、DME 生成が向上できることが分かった。

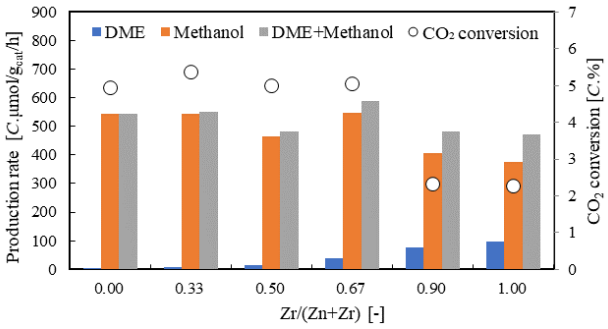


Fig. 2 DME and methanol production rate of Cu-Zn-Zr/Al_2O_3 catalysts calcined at 500ºC, reduced at 450ºC, and reacted at 220ºC.

Al_2O_3 の含有量を 40wt%としたため、メタノールから DME への脱水反応が充分に進行せず、メタノール生成で止まってしまっていた。 DME 直接合成の向上には、アルミナ成分、酸性度の増加が必要であることも示唆された。

1) 武石, 特開 2008-000699 (第 4506729 号 (2010)).
2) 武石ら, 特開 2003-334445 (第 4103069 号 (2008)).
3) K. Takeishi, *Biofuels*, **1**, 217 (2010).

本研究の一部は、科研費 課題 20K05220 の支援により行われた。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

ケイ素反応剤を利用した低品質 CO_2 からの有機カルバメート合成

（産業技術総合研究所*・東ソー株式会社**）
○竹内 勝彦*・小泉 博基*・松本 和弘*・深谷 訓久*・佐藤 一彦*・内田 雅人**・松本 清児**・羽村 敏**・廣田 順哉**・中繁 誠人**・崔 準哲*

１．緒言

石油を始めとする化石燃料の使用によって発生する排気ガス中の CO_2 は、世界的気候変動の主原因の一つとされ、その排出量削減は喫緊の課題である。その対策の一例として、CO_2 を有用な化学品の原料として使用する研究が広く進められている。しかしながら、多くの研究では、高濃度かつ高圧の CO_2 を使用することが前提である。そのため、排気ガス中の低濃度かつ低圧な CO_2 を利用する場合、精製・濃縮・圧縮という工程を踏む必要があり、その設備・エネルギーコストが大きな課題となっていた。このような背景を踏まえ、我々はこれまでに 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene（DBU）・アミン・アルコールによる CO_2 捕集機構と再生再利用が可能な反応剤である $Ti(O^tBu)_4$ を用いて、石炭火力発電所排気ガス相当の低品質な CO_2 から、ポリウレタン原料である有機カルバメート（RNHCOOR’）を環境調和的に合成可能なことを報告した。[1]しかし、この合成法ではポリウレタン原料のシェアの 95%を占める芳香族系ポリウレタン原料の収率が低いことが課題であった。そこで本研究では、低品質な CO_2 から芳香族系のポリウレタン原料を高収率で得ることを目的として、反応剤として $Si(OMe)_4$ を用いた反応の開発に取り組んだ。[2]

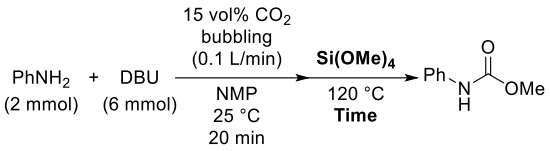
２．実験

密閉可能な 5 mL 耐圧容器中、芳香族アミンおよび DBU の溶液に対して、石炭火力発電所排気ガス相当の低品質 CO_2 を一定時間吹き込んだ後、$Si(OMe)_4$ を添加して加熱することで、対応する有機カルバメートの合成を行った。

３．結果および考察

まず、モデル化合物のアニリン（0.2 mmol）に対して、*N*-メチルピロリドン（NMP）中で 15 vol% CO_2 ガスを流速 0.1 L/min で 20 分吹き込むと、ほぼ定量的にカルバミン酸塩[H-DBU][PhNHCOO]が生成することを確認した。続いて、$Si(OMe)_4$ を加え、加熱し、有機カルバメートを合成する反応について条件検討を行った（Table 1）。まず、アニリンに対して 2 当量の $Si(OMe)_4$ を 5 時間作用させた場合、収率 66%で有機カルバメートが得られた（Entry 1）。反応時間を 9 時間に延長しても収率は向上しなかったが（Entry 2）、$Si(OMe)_4$ の当量を増加させると有機カルバメートの収率が増加する傾向が見られ、アニリンに対して 7.5 当量で収率がほぼ最大の 84%に達した（Entries 3-5）。

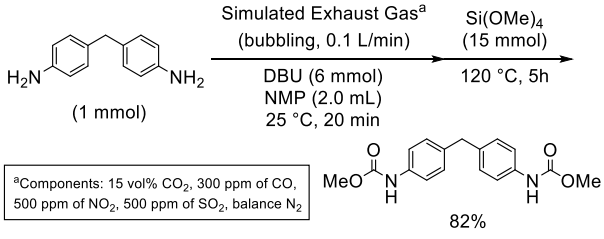
Table 1. 反応条件の検討



Entry	$Si(OMe)_4$ (mmol)	Time (h)	Yield (%)[a]
1	4	5	66
2	4	9	66
3	8	5	79
4	15	5	84
5	22	5	85

[a]Determined by ^{1}H NMR analysis.

次に、この最適反応条件を元に、実際のポリウレタン原料となる 4,4’-メチレンジアニリンと石炭火力発電所排気ガスに含まれる CO、NO_x、SO_x などの不純物を含む模擬排ガスを用いて有機カルバメート合成を行ったところ、収率 82%で対応する有機カルバメートを合成することに成功した（Scheme 1）。



Scheme 1. 模擬排ガスを用いたポリウレタン原料合成

・謝辞
本成果は「NEDO 先導研究プログラム／未踏チャレンジ 2050」の委託業務の結果得られたものである。

・参考文献

[1] H. Koizumi et al., *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2022**, *10*, 5507.
[2] H. Koizumi et al., *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 5015.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

水素・エネルギーキャリア・CCU/カーボンリサイクル

[2A18-2A22] 水素・エネルギーキャリア・ CCU/カーボンリサイクル (6)

座長:田代 啓悟(成蹊大学)

2023年10月27日(金) 15:30 〜 16:45 A会場 (4F-401号室)

[2A18] 活性炭担持鉄触媒を用いた液相 FT合成

○森 荘太[1]、朝見 賢二[1] （1. 北九州市立大学）

15:30 〜　15:45

[2A19] 活性炭担持鉄系触媒を用いた CO_2の直接水素化による C_3,C_4炭化水素合成

○細谷 祐馬[1]、朝見 賢二[1] （1. 北九州市立大学　朝見研究室）

15:45 〜　16:00

[2A20] メタン直接改質反応 —バイオメタンの利用—

○小島 涼[1]、福島 渚生[1]、岡﨑 文保[1]、坂上 寛敏[1] （1. 北見工業大学）

16:00 〜　16:15

[2A21] メタン直接改質反応 —酸化鉄触媒における助触媒の効果—

○清水 速人[1]、櫻井 陽平[1]、岡﨑 文保[1]、坂上 寛敏[1] （1. 北見工業大学）

16:15 〜　16:30

[2A22] メタン直接改質反応　—活性持続性の検討—

○工藤 皓史[1]、福島 渚生[1]、岡崎 文保[1]、坂上 寛敏[1] （1. 北見工業大学）

16:30 〜　16:45

©公益社団法人 石油学会

C000202

活性炭担持鉄触媒を用いた液相 FT 合成

(北九州市立大学)○森　荘太、朝見　賢二

1. 緒言

筆者らはカーボンニュートラルの達成を目指し、CO_2のグリーン水素による再資源化のための技術開発を進めている。逆シフト反応を利用して得られる合成ガスを用いた FT 合成について、これまでにカリウムを添加した活性炭担持鉄触媒がスラリー床において高い活性、選択性を示すことを見出している。本研究では、反応温度が与える影響について調査した。

2. 実験

実験に用いた活性炭担持鉄触媒は担体である活性炭に Fe と Cu を共沈法を用いて担持し、乾燥、粉砕、整粒、焼成後に含浸法で K を添加し準備した。この触媒は Fe：Cu：K：AC = 100：1：5: 100 とした。還元、反応ともにスラリー床セミバッチ式反応器を用いて行った。反応器に触媒 3 g を入れ、温度 300℃、H_2/CO ガスで 2 時間還元を行った。反応の条件を温度 280℃、圧力 2.1 MPa、原料 H_2/CO = 1 の合成ガス、W/F = 12 g・h/mol に設定し実験を行った。生成した気体成分はオンラインの GC-TCD、GC-FID で、液体成分はオフラインの GC-FID で分析を行った。

3. 結果および考察

図 1 は青色のグラフが CO 転化率、オレンジ色のグラフが CO_2選択率を示し、今回実験を行った 280℃のデータと先行研究（込山 2012）の 300℃のデータを比較したものである。図 2 は 280℃の時の収率と先行研究の 300℃の収率を比較したもので、色によって炭素数帯を区別している。図 1 より 300℃の方が 280℃よりも CO 転化率が高く CO_2選択率が低い。つまり 300℃の方が 280℃よりも原料が CO_2 ではなく炭化水素に多く変化していることがわかる。図 2 からは 280℃の収率よりも 300℃の収率の方が多いことがわかる。炭素数範囲で見てみると C 1 、C2~4、C11~20 が 280℃の時よりも 300℃の時、収量が増加している。特に C2~4、C11~20 の炭素数範囲での増加が顕著である。

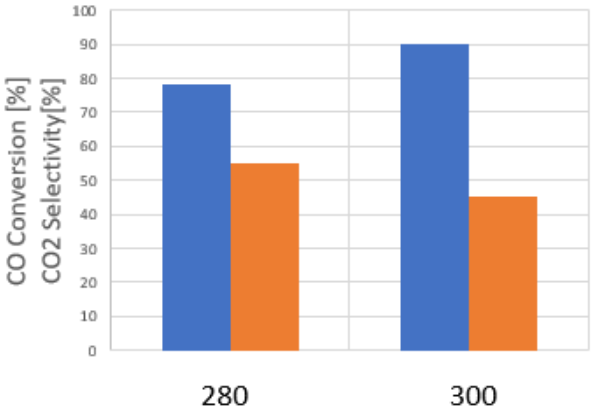


図 1　280℃と 300℃の CO 転化率と CO_2選択率

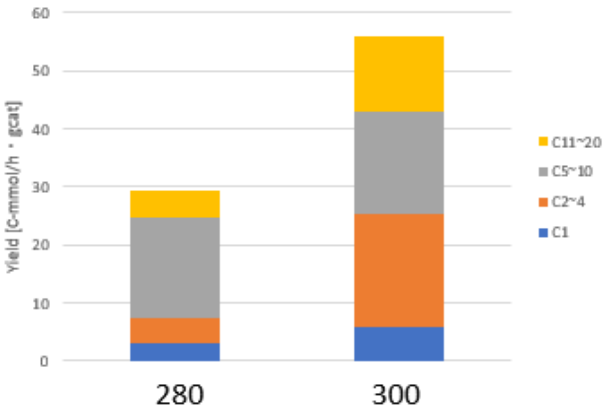


図 2　280℃と 300℃の炭化水素収率

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

活性炭担持鉄系触媒を用いた CO_2 の直接水素化による C_3,C_4 炭化水素合成

（北九大）○細谷（ほそたに） 祐馬（ゆうま）・朝見（あさみ） 賢二（けんじ）

1. 緒言

演者らは、カーボンニュートラルの実現に向けた CO_2 の変換技術として、逆シフトーFT 合成を一段で行う CO_2 の直接水素化による炭化水素合成に取り組んでいる。ガス燃料として重要な LPG を CO_2 とグリーン水素から効率的に製造する技術開発として、本研究では、パラフィンおよび水素化で容易に LPG に変換可能なオレフィンを合わせた C_3,C_4 炭化水素の合成において、先行研究[1]-[3]で低級オレフィン合成に効果的であった Fe-Mn-Cu/AC 触媒を応用した鉄銅触媒の有効性とこの触媒を用いた C_3,C_4 炭化水素合成における最適な反応温度、原料組成、接触時間の調査を行った。

2. 実験方法

触媒は活性炭担体と硫酸塩水溶液による共沈法で調製し、Fe:Cu:AC=100:1:100(重量比)とした。Mn 添加の影響は、この触媒に Fe の 30%分 Mn を添加したものと比較し、調査した。最適反応条件は、後述する基本条件の温度、原料ガスの H_2/CO_2、W/F を変更し、結果を比較することで調査した。反応は固定床加圧流通式装置を用いて行い、反応前に常圧下 300 ℃、H_2/CO=1 で 2 時間還元した。基本反応条件は、360℃、2MPa-G、W/F=2.0g-cat・h/mol, H_2/CO_2=3 とした。分析はオンラインの GC-TCD、GC-FID で行った。

3. 結果及び考察

図 1 に Mn 添加の影響を示す。Mn 添加によって、得られた炭化水素中での C_3,C_4 炭化水素の選択率は増加したが、CO_2 転化率が減少したため、収率は同程度という結果となった。また、C_3,C_4 炭化水素の O/P 比は Mn を添加することで 0.273 から 0.135 に低下した。これらの差は Mn の水素化抑制能によって生じたと考えられる。

図 2 に各反応条件下での C_3,C_4 炭化水素選択率と収率を示す。反応温度に関しては、収率が最高となっていることから、360℃が最適であると考えられる。図のような収率の差は、反応速度や得られた炭化水素中での C_3,C_4 炭化水素選択率の差によるものだと考えられる。反応ガス組成に関しては、図に示す通り、H_2/CO_2=5 の時に収率が最大となっている。一方で、H_2/CO_2=3~5 での収率の上昇幅が小さい、H_2/CO_2=3 の時に STY が最大の値を示したという事実もある。これらを考慮すると H_2/CO_2=3 が最適だと考えられる。このような結果の差は、H_2 量の違いが原因だと考えられる。W/F に関しては、収率が最高となっているため、W/F=2.0 が最適であると考えられる。W/F の違いによる結果の差は、触媒表面への吸着量の差及び流量の違いによる律速段階の変化が原因だと考えられる。

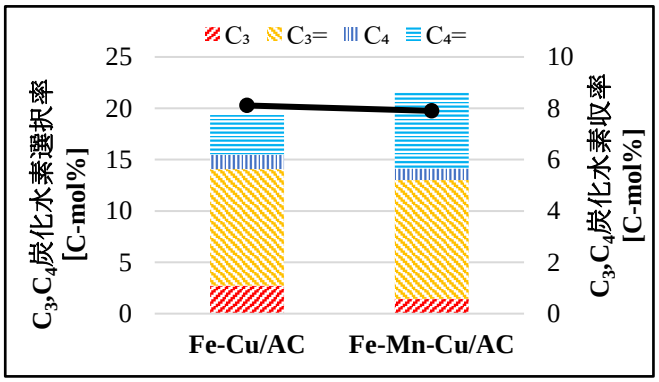


図 1. Mn 添加の影響

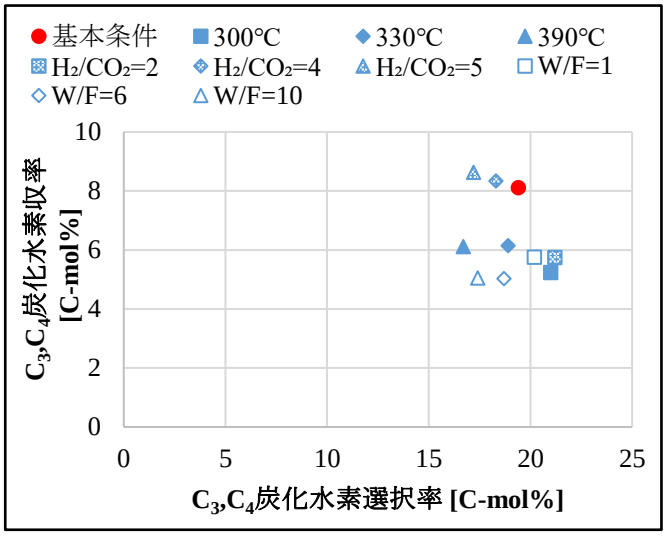


図 2. 各反応条件下における C_3,C_4 炭化水素選択率及び収率

【参考文献】
[1] Asami et al, Proc.17th ICC(2020).
[2] 朝見、他、第 50 回石油・石化討論会 2A15(2020).
[3] 朝見、他、第 51 回石油・石化討論会 2C10(2021).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

メタン直接改質反応
−バイオメタンの利用−

（北見工大）○小島（こじま） 涼（りょう）・福島（ふくしま） 渚生（しょう）・岡﨑（おかざき） 文保（のりやす）・坂上（さかがみ） 寛敏（ひろとし）

1. 緒 言

世界的に脱炭素社会に向けた取り組みの中で，水素は新しいエネルギー源としての利用が検討されている．様々な水素製造法の中でも，メタン直接改質反応（DMR）は二酸化炭素を排出せず，環境に負荷がかからないクリーンな水素製造プロセスとして注目されている. 副生物としてナノカーボン(NC)を短時間で大量に製造が可能で，機能性材料としても応用可能である. 従来のDMRでは原料ガスに天然ガス由来のメタンを使用しているが化石燃料に依存する点や採掘時に発生する温室効果ガスなどの課題がある．そこで原料ガスに再生可能エネルギーであるバイオガスの使用が検討されている．しかし，バイオガスには約40%の二酸化炭素が含まれているため，触媒が酸化され，DMR活性の低下が課題となっている．そこで本研究では二酸化炭素共存下でのDMR活性を示す触媒の検討を行った.

2. 実 験

触媒は物理混合法を用いて NiO/CeO_2 を，1:4, 4:6, 1:1, 6:4, 9:1 の混合比で調製した．使用した NiO は，$Ni(NO_3)_2{\cdot}9H_2O$ と尿素の水溶液を撹拌しながら加熱し，尿素を加熱分解して得られた $Ni(OH)_2$ を水洗，110℃，24h 乾燥させ，空気中 500℃で 4 時間焼成して調製した．CeO_2 は触媒学会提供の参照触媒 JRC-CEO-1, 2, 3 を使用した．物理混合は，所定量の NiO と CeO_2 を遊星ボールミルで摩砕混合し，NiO/CeO_2 を得た．反応装置は常圧固定床流通型を用いた．触媒は 0.1g 使用し，石英菅（内径 2.5cm，長さ 100cm）の中央に配置した．原料ガスには純 CH_4，モデルバイオガス（純 CH_4 60%, CO_2 40%）と北見市下水処理場より採取したバイオガスを使用し，総流量は 30ml/min とした. 反応は始めに昇温過程で CH_4 を流通し触媒を活性化し，反応温度（650℃）到達と同時に原料ガスに切り替え反応を開始した．反応ガスの分析は GC を使用し，活性は CH_4 から H_2 への転化率で評価した.

3. 結果および考察

始めに，3 種類の助触媒 JRC-CEO-1, 2, 3 の CH 結合の解離能力を比較するために、メタン重水素交換反応を行ったところ，JRC-CEO-3 が最も高い値を示した. そこで今回は JRC-CEO-3 を用いて実験を行う．NiO/CeO_2 触媒は CH_4 流通下で室温から反応温度まで昇温すると DMR 活性を示すが，CH_4 に CO_2 を 10%共存させて同様の操作をすると DMR 活性は示さなかった．反応温度到達時の触媒を XRD 分析した結果, 活性種である金属 Ni が生成されていなかった. そのため, DMR 活性を示さないと言える. 一方，CH_4 流通下では反応温度到達時に活性種である金属 Ni が生成していることから CO_2 をこのタイミングで共存させることとした．始めに，純 CH_4 のみで DMR を行った際の比較を行った結果，NiO/CeO_2 の混合比 4:6, 1:1, 6:4 では高い活性持続性を得ることができた．しかし NiO/CeO_2 の混合比 1:4,9:1 では活性が低下した. これは活性種の金属 Ni が助触媒が少ないためシンタリングを起こしているためと考えた.

生成炭素量は NiO/CeO_2 の混合比 4:6, 1:1, 6:4 では，約 1.2 g 前後得られた. 反応後の触媒を走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察を行うと，混合比 4:6, 1:1, 6:4 においてはナノカーボン（NC）が確認された．しかし混合比 1:4, 9:1 では NC が十分に成長していないことがわかった．次に CO_2 を 40%共存させて DMR を行った．CO_2 添加時は，純メタンの時と比較して 15pt 程活性が低下したが，混合比 4:6, 1:1, 6:4 は，高い持続性を示した．しかし NiO/CeO_2 の混合比 1:4, 9:1 では殆ど活性は示さなかった．生成炭素量はどれも純メタンの時に比べて 0.5 g ほど低下した. また反応後の触媒を SEM にて観察をすると，NiO/CeO_2 の混合比 4:6, 1:1, 6:4 は NC が確認できたが，混合比 1:4, 9:1 では NC が十分に成長していないことが確認された．また原料ガスにバイオガスを用いた際，先行研究からバイオガスの含まれる H_2S が触媒毒となり DMR 反応を阻害することがわかっているため，予め脱硫したガスを使用した．原料ガス NiO/CeO_2 の混合比 4:6, 1:1, 6:4 をバイオガス雰囲気下で行った結果，モデルバイオガスと大きな活性の差は無く生成炭素量もほぼ同程度であることがわかった．また，原料ガスに CO_2 が 40%が共存すると，DMR 反応中に副生成物として CO と H_2O が生成した.

また生成炭素を SEM,ラマン分光測定装置，電気抵抗測定装置でキャラクタリゼーションしたところ，二酸化炭素添加時は無添加と比較して G/D バンド比が高く、平均直径が細くなる傾向があった. これは，二酸化炭素が酸化剤として働き, CNT の非晶質部分が置き換わったことにより，直径が細くなったと考えらる．また，導電性も全て 1 .0 を下回っており機能性材料として応用可能であることが確認された.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

メタン直接改質反応 –酸化鉄触媒における助触媒の効果–

（北見工大）○清水速人（しみずはやと）・櫻井陽平（さくらいようへい）・岡崎文保（おかざきのりやす）・坂上寛敏（さかがみひろとし）

1. 緒 言

近年の世界的課題として地球温暖化が問題視されており，その問題を解決するため脱炭素社会に向けて燃焼時に二酸化炭素を排出しない水素がクリーンなエネルギー源として注目されている．水素の一般的な製造方法として水蒸気改質反応が使われており，この製造された水素は燃料電池として電力に変換し一般家庭でも使われている．しかし，水蒸気改質反応では大量の水素を得られる代わりに，二酸化炭素を排出する．その量はメタンを燃焼させた時と同じである．そこで我々はメタンを直接炭素と水素に分解する，メタン直接改質反応（DMR）の研究を行っている．先行研究で，酸化鉄単体では活性を示さないが，アルミナを添加することにより活性が発現し，不純物の少ないアルミナが高活性を示し，アルミナの C-H 切断能が反応能に寄与していることを見出している．しかし，アルミナの構造によって DMR 活性や NC に与える影響について報告例は無い．そこで，本研究では結晶構造が異なるアルミナを助触媒として触媒調製し DMR の検討を行った．

2. 実 験

触媒調製は沈着法を用いて Fe2O3/Al2O3 を Fe60wt%，Fe40wt%の 2 つの調製した．アルミナは市販アルミナの AKP-G015，CATAPAL B，BMF-920，DISPAL の 4 種類とこれらを 500℃焼成したものを使用した．沈着法では，$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ と尿素とアルミナを撹拌させながら 97℃に加熱し，尿素を加熱分解して沈澱物を生成させ，その後沈殿物を吸引濾過により分離，水洗，110℃で乾燥させ，電気炉を用いて空気中 500℃で 4 時間焼成を行った．反応装置は常圧固定床流通型反応装置を使用し，横置きの石英反応管の中央に触媒を均一に設置した．触媒重量を 0.1g，CH_4 ガス流量 30ml/min，反応時間は反応温度に達してから 180min とした．活性は CH_4 から H_2 への転化率で評価した．NC の評価として結晶性をラマン分光測定装置，導電性を電気抵抗測定装置とデジタルマルチメーター，直径を走査型電子顕微鏡（SEM）で測定しました．アルミナの評価として XRD 測定と走査型電子顕微鏡での画像観察を行った．

3. 結果および考察

$Fe(60wt\%)/Al_2O_3$ での 4 種類のアルミナの DMR 活性を比較するとその序列は AKP-G015 > DISPAL > CATAPALB > BMF-920 となった（図 1）．次に $Fe(40wt\%)/Al_2O_3$ の DMR 活性は AKP-G015 と CATAPAL B は最大活性，持続性ともに似たような物となった．DISPAL は最大活性は似たような物になったが反応持続性が異なった．BMF-920 は他の 3 種類と違い最大活性が $Fe(60wt\%)/Al_2O_3$ よりも 10pt 高くなったが反応持続性は変化がなかった．次に $Fe(60wt\%)/Al_2O_3$(500℃焼成)の DMR 活性は図 1 の DMR 活性と比べると AKP-G015 は 2pt 最大活性が下がり，CATAPALB は最大活性が 2pt 上がり持続性も上がった，DISPAL は最大活性は変化がなかったが反応持続性が落ちたことがわかる．BMF-920 はこの活性が 3 つの中で誘導期もっとも短く，最大活性が高かったが反応持続性は変化がなかった．この様にアルミナの種類によって DMR 活性は大きく異なった．使用したアルミナは不純物の少ないアルミナなので活性の違いはアルミナの構造にあると考え，XRD 測定を行った．その結果，AKP-G015 では γ-Al_2O_3 のピークが見られた．また CATAPAL B, BMF-920, DISPAL では全てに AlOOH のピークが見られベーマイトであること，BMF-920 は他のベーマイトよりも結晶性が良いことがわかった．また各アルミナを 500℃で焼成したものを XRD 測定を行ったところ全て γ-Al_2O_3 のピークが見られた．そこで各アルミナを SEM 観察した結果，AKP-G015, CATAPAL B, DISPAL は粒状の形状をしており，AKP-G015, CATAPAL B, DISPAL,の順に粒が小さかった．一方，BMF-920 は鱗片状の形をしていた．したがって，DMR 活性の違いはアルミナ形状によるものと考えられる．

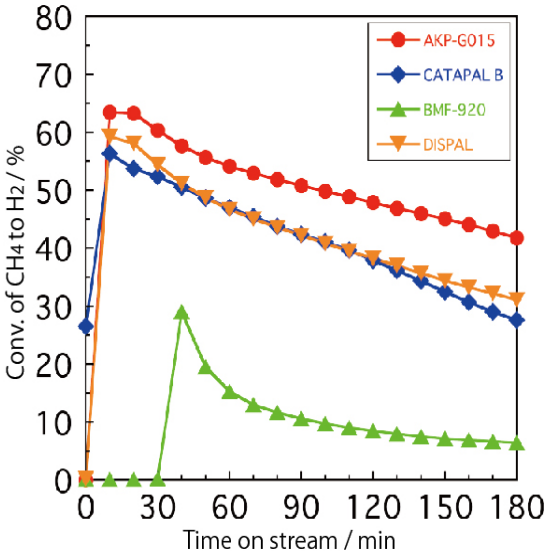


図 1：$Fe(60wt\%)/Al_2O_3$ の DMR 比較

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

メタン直接改質反応 −活性持続性の検討−

（北見工大）○工藤（くどう） 皓史（こうし）・福島（ふくしま） 渚生（しょう）・岡崎（おかざき） 文保（のりやす）・坂上（さかがみ） 寛敏（ひろとし）

1. 緒 言

現在,脱炭素社会の実現に向けてCO2の削減が強く求められており，CO2を排出しないクリーンなエネルギーが必要である．その中で水素は燃焼時にCO2を排出しないクリーンなエネルギーとして注目されている.従来の水素製造法において主流となっている水蒸気改質反応を用いた製造法は多量の水素を製造することが可能である反面，CO2を排出してしまうという課題が挙げられる.そこで，本研究ではメタン直接改質反応（DMR）に着目した．DMRはメタンからCO2を排出せず水素を生成する反応である.また，副生成される炭素はナノカーボン（NC）であり，機能性材料として応用可能である.我々はFe系触媒やNi系触媒を用いてDMRを行ってきたが，Fe系触媒には反応経過時間に対して活性が低下しやすく，Ni系触媒は反応の持続性が優れているが，最大活性点での水素生成量が低いという問題点がある.そこで本研究ではDMRに用いる触媒について，助触媒の検討とその助触媒でDMR高活性を示したFe系触媒とNi系触媒にCoを第二成分として添加させ，触媒性能の向上を試みた.

2. 実 験

触媒調製法には共沈法を用いた.Feの担持量を60 wt%，Niの担持量を40 wt%とし，触媒調製を行い，助触媒の検討を試みた.また，検討した助触媒が含まれた触媒の中でDMR高活性を示した触媒の担持金属の5 %または10 %をCoに置き換えて調製を行った．各触媒前駆体の沈殿物は次のとおりである.共沈法：所定量秤量した$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$(関東化学)または$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$(関東化学)に，$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$（高純度化学）または,$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$（高純度化学）若しくは,$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$(和光純薬)を超純水に溶解させ，この溶液に尿素を加え，撹拌し加熱分解して得た．また第二成分を添加させる際は，これらの試薬に$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$（関東化学）を溶解させた.その後，各触媒前駆体の沈殿物を洗浄，分離，乾燥させ，電気炉を用いて空気中500℃で4時間焼成した．反応装置には常圧固定床流通型反応装置を用いた．石英製反応菅を横置きにし，中心部に触媒0.1 gを薄く広げて置いた．反応ガスのCH_4流量は30 ml/min，反応時間180 min，Fe触媒は反応温度730℃，750℃,Ni系触媒は650℃,670℃で反応を行った．また，活性はCH_4からH_2への転化率で評価した.

3. 結果・考察

助触媒の検討

共沈法で調製したFe_2O_3/Al_2O_3，Fe_2O_3/Y_2O_3，Fe_2O_3/La_2O_3のDMR活性を比較するとFe_2O_3/Al_2O_3が最大DMR活性と活性の持続性において高い結果を示した.また,NiO/Al_2O_3，NiO/Y_2O_3，NiO/La_2O_3のDMR活性を比較すると，Fe_2O_3/Al_2O_3は高いDMR活性と持続性を示したが,NiO/Y_2O_3とNiO/La_2O_3は活性を示さなかった.この結果からFe系触媒，Ni系触媒共に助触媒としてAl_2O_3が最適であること示された．次にこの触媒系にCoを第2成分として添加し,DMR活性の比較を行った.

Co添加 Fe_2O_3/Al_2O_3 触媒

Co5 %添加Fe_2O_3/Al_2O_3触媒でDMRを行った結果,730℃では,Co無添加に比べて最大活性点では約3ポイント,反応開始から180分後には約7ポイント向上した.Co10 %添加時には,最大活性点では7ポイントほど向上したが,反応開始から110分後に大きく失活が起き,反応持続性において問題がある.これは金属種であるFeがシンタリングを起こすか,Fe表面に覆った炭素が反応の進行を阻害していると推測される.また，生成炭素量を比較した際も,Co5%添加時が1.23gであり,無添加と10%添加の時と比べて多量であった。750℃では最大活性点においては,5 %添加,10 %添加時共に1ポイントほどと変化は小さかったが,誘導期が短くなるという結果が得られた.

Co添加 NiO/Al_2O_3 触媒

Co添加NiO/Al_2O_3触媒を用いてDMRを行った結果,650℃では,Co無添加に比べて最大活性点では5 %添加時で約6ポイント,10 %添加時で約5ポイント向上した.反応開始から180分後には5 %添加時で約7ポイント,10 %添加時で約6ポイントの向上が見られたが,5%添加と10%添加のDMR活性に大きな差はなかった.Fe系触媒と比較してCo10%においても活性を維持しているのはNiとFeの炭素成長の違いによる影響だと推測される.また670℃では,最大活性点が向上し,反応の持続性においても,Co無添加触媒が反応開始から130分後に急に失活が起き,最大活性点から約14ポイント低下するのに対し,5 %添加時,10 %添加時は反応開始から180分後であっても最大活性点から約1〜4ポイントの低下に収め,活性の持続性の向上が確認できた.

Fe_2O_3/Al_2O_3，NiO/Al_2O_3共にCoを5%添加する事で活性を向上させることが出来た.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

プラスチックリサイクル

[2F09-2F10] プラスチックリサイクル (1)

座長:秋本 淳(（一財）石油エネルギー技術センター)

2023年10月27日(金) 13:00 〜 14:00 F会場 (8F-中ホール)

[2F09] 廃プラスチックケミカルリサイクルのための触媒分解プロセスの提案

○松方 正彦[1] （1. 早稲田大学）

13:00 〜　13:30

[2F10] 進む欧米のケミカルリサイクルと日本の対応

○府川 伊三郎[1] （1. 旭リサーチセンター）

13:30 〜　14:00

©公益社団法人 石油学会

廃プラスチックケミカルリサイクルのための触媒分解プロセスの提案

（早大先進理工）　○松方正彦（まつかたまさひこ）

1. はじめに

プラスチック資源循環戦略に基づいて、2035年までの廃プラスチックの単純焼却・埋め立て処分ゼロを目指し、NEDO の定めた革新的プラスチック資源循環プロセス技術開発の基本計画に基づいて、NEDO では2020-2024年度に「革新的プラスチック資源循環プロセス技術開発」が行われている。

このうち、プラスチックの主なリサイクル手法の一つである、ケミカルリサイクル(CR)は現在主に製鉄所のコークス炉および高炉において実施されているが、年間820万トンの廃プラスチック量のうち4%程度に過ぎない。現在、各社で CR 技術について開発が進められているところであるが、我々は廃プラスチックの中でもおよそ70%を占めるポリオレフィンを大規模に CR するための触媒分解プロセス開発に取り組んでいる。本講演では、この触媒分解プロセスの概要について報告する。

2. 提案するプロセスの概要

提案するプロセスを Fig. 1に示す。本プロセスでは、石油精製プロセスから得られる重質軽油を溶媒として用い、これにポリオレフィンを溶融・溶解して、液相で触媒分解することを想定した。ポリオレフィンは加熱して溶かした際に極めて高粘度となること、フィラーや顔料などの添加材等が含まれていることから、流動性の向上と夾雑物の除去のため炭化水素溶媒中にプラスチックを溶解後触媒分解することで、化学品原料に転換を行うこととした。また、液相で反応を行うことで、反応器全体の均質性と高い熱伝導性の確保を期待している。目的とする生成物は C9以下の石油化学原料として利用可能な炭化水素である。分解生成物中には C10 以上の低分解生成物が含まれるため、これらは各石油精製工場に整備されている FCC,RFCC で分解し、石化原料収率を向上させることとした。石油精製を活用した CR は、石油精製のコプロセッシング化というグローバルな潮流にも合致している。

これら技術的な理由のほかに、さらに石油精製は北海道から九州に存在することから、石油精製は我が国の廃プラスチック全体の CR に資すると考える。

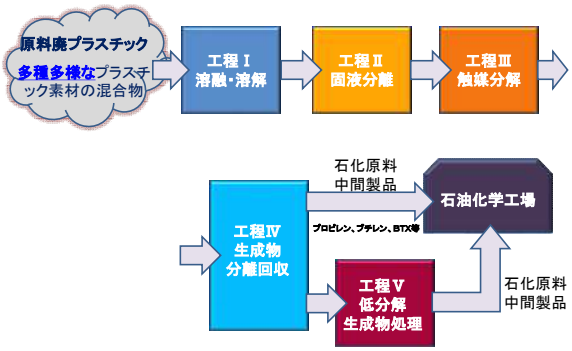


Fig. 1 廃プラスチック触媒分解プロセスフロー（例）

3. ポリオレフィンの溶融工程

ポリオレフィンと溶媒の共存下における溶融・溶解挙動の把握はプロセス設計上重要であるので、各ポリオレフィン（HDPE、LLDPE、PP、GPPS）と溶媒（n-C16、1-メチルナフタレン(MN)）の組合せ実験を行った。200℃程度でほとんどの組合せで溶融状態であり、溶解は観察されなかったものの、溶媒を用いることにより200℃程度で良好な流動性を確保できた。

さらに、樹脂用充填材の中でも使用量が多い酸化チタン系充填材とタルク系充填材について、実際の粒径分布を測定したところ0.3～200 μm の範囲であった。これらの除去手法を開発し、特許出願を行っている。

4. 液相触媒分解工程

触媒には Beta 型ゼオライト(TOSOH HSZ-900 931HOA Si/Al=15.1)を用い、Light Gas Oil (LGO)を用いてポリプロピレン(PP)の分解を行った結果を Table 1に示す。LGO はニートのもの、脱塩基処理を行った LGO(RBC-LGO)、水素化処理を行った LGO(HDS-LGO)を用い、溶媒、PP(Mw ~370,000)、Beta をそれぞれ20、5、1 g 反応器に仕込み、回分反応器(100 mL)中で反応させた。反応温度は400 ℃、反応時間は60 min とした。ナフサ留分(C5-C9)収率の関係について検討した。

ニートの LGO を溶媒として用いると PP の分解率が低く、かつナフサ留分も得られなかったが、脱塩基処理および水素化処理を行った LGO では高い収率でナフサ相当の生成物が得られた。また、PP、PE、GPPS の三種混合プラからも高い収率でナフサ留分が得られるとともに、触媒は7回まで繰り返し使用を行っても劣化しなかったことから、本提案触媒分解プロセスは適切に機能すると考えられた。

Table 1　LGO を溶媒とする PP の触媒分解結果

SOLVENT	PP CONV/%	C3-C9 YIELD/%
LGO	50.9	-
RBC-LGO	97.0	73.5
HDS-LGO	98.9	62.7

5. おわりに

引き続き検討を重ね、2024年の最終年度までに、ポリオレフィン以外のプラも含む実廃プラの分解試験を実施するなど、本プロセスのスケールアップの可能性を示したい。

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）の委託業務（JPNP 20012）において実施された。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

進む欧米のケミカルリサイクルと日本の対応

（旭リサーチセンター）○府川　伊三郎（ふかわ　いさぶろう）

1.　緒言

欧米を中心に、混合廃プラ（PE/PP/PS）のケミカルリサイクル（CR）プラントの建設が大々的に進められている。2022年末現在、欧米日韓の石油化学企業24社が混合廃プラのCRに参入し、計画中のものを含め総計184万トン/年の処理能力に達している。日本は4万トン/年にとどまっていて、出遅れていると言わざるを得ない。一方、PETのCRは総計41万トン/年に達している。

欧米企業はCRを推進すべく「マスバランス方式と国際認証」を実質的に世界標準にするとともに、2030年までに容器包装プラの再生材含有量を30%とする規制の法制化を目指している。この再生材含有量30%規制が、今後国連を通じて世界標準となることが予想される。日本がこの世界標準を満たすためには、約80万トン/年の混合廃プラCRプラント建設が必要になると試算した。

2.　混合廃プラの熱分解法CRプラントの建設状況

Table 1に混合廃プラの熱分解法CRプラントの建設計画（2022年末現在）をまとめた。また、欧米日韓の石化企業24社のプラント建設（計画）の詳細をTable2に示す。

Table1

	完成済み	2023～2024年 完成見込み	2025年以降 完成見込み	総計
欧州	10万トン	20万トン	52万トン	82万トン
米国	14万トン	57万トン	15万トン	86万トン
日本	0	2万トン	2万トン	4万トン
韓国	0	0	12万トン	12万トン
総計	24万トン	79万トン	81万トン	184万トン

3.　CRについての欧米の戦略と日本の対応

3.1　欧米の容器包装プラの規制

EUは、2018年に「循環経済におけるプラスチック戦略」を発表し、それ以後具体的な容器包装プラを中心に各種規制を発表してきた。

3.1.1　EUの定義では、サーマルリサイクルはリサイクルには含めない。この定義が適用されると、日本のリサイクル率は87%から25%に低下する。

3.1.2　EUの容器包装プラクのリサイクル規制

① 2030年にリサイクル率は55%以上とする。

② プラスチックボトルの再生材含有量規制：PETボトルは2025年25%、2030年30%とし、その他のボトルは2030年30%とする。

3.1.3 欧米の化学業界は、「2030年までにすべての容器包装材料の再生材含有量を30%以上にする規制」を制定することを各政府に要求している。

Plastics Europeは2021年9月21日に、EUに2030年までに容器包装プラの再生材含有量を30%にすることを義務づけることを提案した[1)]。

また、ACC（米国化学工業協会）は2021年7月13日に、連邦議会に対して「2030年までにすべての容器包装プラに少なくとも30%の再生プラを含めるという国家基準制定とCRの急速な拡大を可能にする法規制を提案した[2)]。

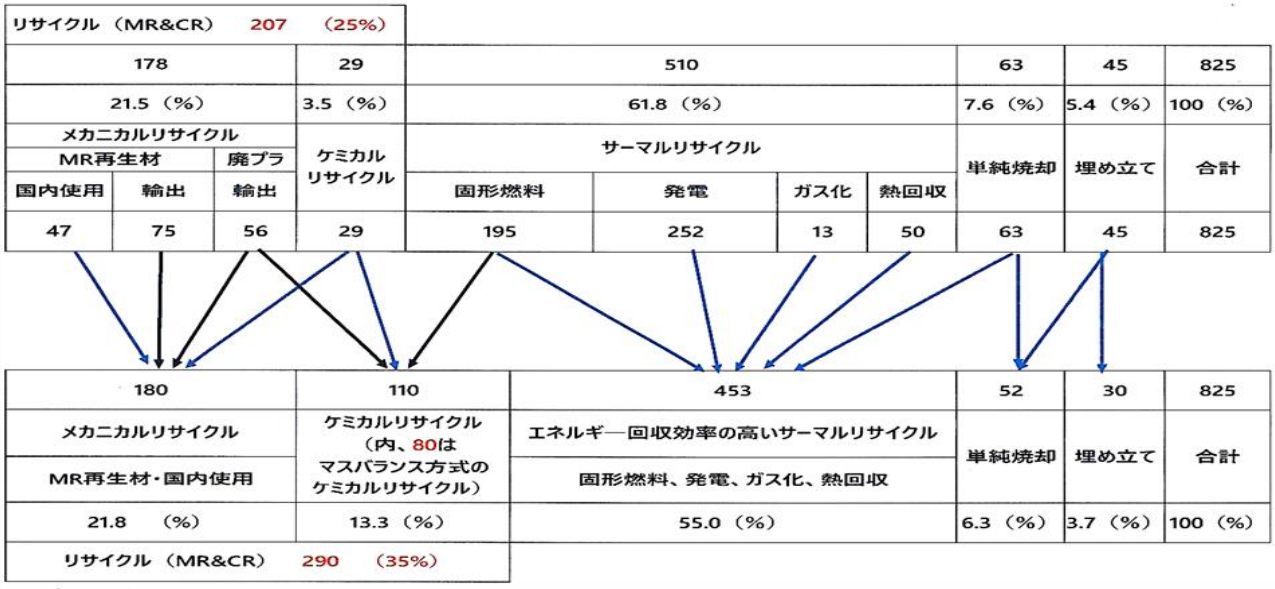
この規制が、現在国連・UNEAが作成中の条約を通じて世界標準になる可能性がある。

3.2　日本の対応

2030年に日本が（想定）世界標準（3.1.1～3.1.3の規則）を満たすために、リサイクルをどれくらい強化しなければならないかを試算を行い、Fig. 1の結果を得た[3の④)]。

Fig.1上段は2021年の廃プラ処理の現状（プラスチック循環利用協会の資料）、下段は2030年の世界標準を満足するための2030年の廃プラ処理

Fig.1



Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

方法比率の試算結果である。
結論は、約80万トンの混合CRプラントが必要で、10万トンプラントであれば、全国に8か所建設する必要がある。MR(メカニカルリサイクル)もPETを中心に増加することを織り込んでいる。輸出は禁止し、国内ですべてリサイクル（MR&CR）を図る前提にしてある。

3.3　欧米化学業界が厳しい、「容器包装材料全体の再生材含有量の30%規制」を提案する理由。

日本企業は、一般に規制の先延ばしと、緩い規制を期待しているので、欧米のこの動きは不可解に映る。
一方、欧米企業はすでにCRに大きな投資決定をしているので、再生材含有プラの販売先が大きな関心事である。規制対象は、再生材含有プラの保証された用途である。ボトルに限定せず容器包装全体に規制対象が広がれば、保証された市場（規制による必要量）が大きくなる。そして、市場が大きくなれば、当面供給不足でプレミアム価格も期待でき、創業者利益が得られる。既に、世界的に廃PETは不足し、再生PETは高騰している。

4　マスバランス方式と国際認証

マスバランス方式は、BASFとエレンマッカーサー財団の提案である。再生材(例、再生ナフサ)とバージン材(例、石油ナフサ)の混合原料より、製品をつくる場合、再生材の重量が維持される範囲において、再生材含有製品（製品品目と再生材含有量）を任意に割当できるというものである。マスバランス方式を採用することは、CRにとって非常に有利なので、CRを事業化する会社はすべて採用する。
2030年にPO（PE・PP）の容器包装材料用途の比率が60%で、その再生材含有量を30%とするためには、原料の18%を再生ナフサにする必要がある。言い換えると、100万トンのPOを生産する企業は、18万トンの再生ナフサ（再生熱分解油）を使用し、マスバランス方式により、再生材30%含有PO60万トンを製造することが可能で、その製品を容器包装材料用途に供給できる（Fig.2)。

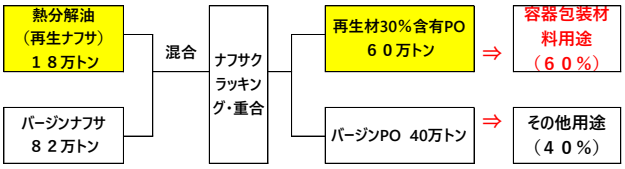


Fig.2　マスバランス方式の一例

マスバランス方式とそれをトレーサビリティにより認証する国際認証（ISCCなど）は、CRを強く推進するものである。ISCC PLUSには2022年3月現在、世界1,748社がメンバーになっている。2020年以来、毎年倍増している。

5　混合廃プラ（PE/PP/PS）のCRの工業化状況

Table1、2にプラント建設計画を示したが、今後、建設中の新プラントの運転実績が高まれば、急速に拡大するであろう。同時にこれまでの欧米日韓から、中国、東南アジア、インド、南米などに地域的にも広がるであろう。
BASF（CRの最初の提案者)、Dow（Muraと提携強化)、Shell、Ineos（Plastic Energyと提携強化)、TotalEnergiesなどの大手石化企業の積極的に動いている。また、ExxonMobilはテキサス州Baytownの自社技術による新プラント（炭化水素溶媒使用）を成功させ、自社の世界の工場に展開する計画で、総計1billion pound （45万トン）を目指している（東南アジアの石化企業へのライセンスも計画している)。Chevron Phillipsも複数の熱分解油メーカーとの提携を強化し、2030年までに総計1billion poundを達成すると発表している。Braskemは2025年までに30万トンを目指している。Nesteは100万トンを目標に、着実に計画を進めている（熱分解はAlterra技術、熱分解油の精製は大々的に自社技術開発中（Pulse project）である。
石油化学企業の動向（Table2）と熱分解油メーカーの動向(Table3)より、次の点が注目される。

① 石化企業は、複数の熱分解油メーカーとの提携を同時並行で進めている。また、工場建設計画の早い段階で、熱分解油メーカーとオフテイク契約を締結し、熱分解油の確保を急いでいる（いわゆる青田買い)。石化企業にとっては、自社のリサイクル目標を達成するために、クラッキング原料の熱分解油の確保は最優先課題である。
② 熱分解の主流技術が明確になりつつある。まず、Plastic Energyの「TAC」（熱分解技術）を採用する石油化学企業が多く、工場建設（計画）の件数が増加している。スペイン2工場で実績があること、触媒を使わない反応蒸留方式の評価が高いためと考えられる。一方、Muraの「HydroPRS」（超臨界水熱分解技術）は少し遅れて表舞台に登場したが、ダークホース的存在で、工場建設とライセンスの件数を増やして存在感を高めている。
③ 新たな熱分解油メーカーが相次いで表舞台に登場している。欧州のIndaver、Renasci NV、BlueAlp、米国のEncina、Honeywell UOP、Alterra Energy、Nexus Circular（旧Nexus Fuels)、New Hope Energy/Lummus、日本の環境エネルギーなどである。

6　混合廃プラの熱分解プロセス

6.1　通常の熱分解プロセス

通常の熱分解プロセスをFig.3に示す。

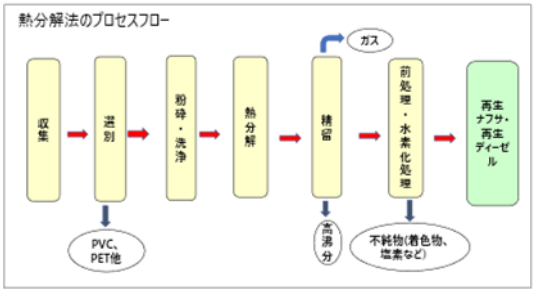


Fig.3　熱分解法のプロセスフロー

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

各段階のポイントと課題は以下の通りである。

(1) 原料廃プラはどこから持ってくるか？
熱分解油メーカーや石化企業は、既存の廃棄物管理企業やリサイクラーと提携することが多い。また、MRとCRのハイブリッド・リサイクルプラントが増えている。

(2) 原料廃プラ中のPVCとPETの処理をどうするか？: PVCとPETの事前選別（密度差法、NIR選別法）が最も現実的か。

(3) 熱分解法のナフサ収率が低い。
①触媒を使用する。ただ、触媒を使用しない工業例(反応蒸留方式など)の方が多い(Table3)。
②ナフサだけでなく、ガスオイル(ディーゼル)もスチームクラッキングする（ナフサに比べ、経済性は劣るが)。
③ガスオイル以上の高沸点物は石油精製に戻す。水素化分解により低沸点化させ、ナフサ留分を増やす。石油精製メーカーがその技術を持っている。石油精製メーカーと提携する例が多い。

(4)現在開発中の技術は、過去のコスト高の問題を克服できるか。
①スケールアップによるコストダウンは可能か。当初、2万トン/年規模のプラントが多かったが、10万トン/年クラスの計画が出てきた。Ineosのドイツ・ケルン計画やNexus Circularの米国・イリノイ計画、Dowのドイツ計画などである(Table2)。
②エネルギーコストの削減は可能か。

(5) 製品ナフサの不純物スペック(塩素、硫黄、窒素含有量など）をクリアできるか。
熱分解油（ナフサ）の精製処理（水素添加による不純物除去と熱分解油の不飽和結合の除去）が必須。石油精製会社と連携する例が多い。

6.2 超臨界水熱分解法プロセス

オーストラリアのLicellaが開発し、ライセンスを受けたMuraが工業化とライセンスを進めている。Licellaのウエブに記載されているプロセスをFig.4に示す。バッチプロセスである。

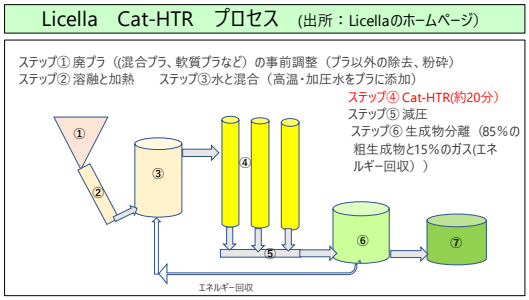


Fig.4 超臨界水分解法フロー（出所：Licella）

7 廃PETの解重合法CR

EUの規制で、PETボトルの再生材含有量規制は2025年25%、2030年30%となっているために、リサイクルが急がれる状況にある。世界的に、MRとCRの大新増設が行われている。日本はこれまで世界的にPETのMRは進んでおり、またMRの十分な能力の新増設が進んでおり、EU規制はクリアできるだろう。

欧米は着色ボトルが多く、キャップやスリーブの材質が業界で統一されていないことから、日本に比べ、MRがしにくいボトルが多いと推察される。その分、欧米はCRの依存度が大きくなる。

世界のPETのCRの工業化状況をTable 4に示す。この中で、Eastman Chemicalが米国と欧州にメタノール分解法の大型プラントを建設中であることが注目される。

PETの化学的解重合法には、グリコール分解法、メタノール分解法、アルカリ分解法、メタノール・アルカリ分解法、酵素法と多くの手法が開発され、かつそれらが並行して工業化されようとしている。この中で、解重合速度をアップするための触媒の開発（酢酸亜鉛など金属化合物やイオン液体触媒など)、マイクロ波による高速加熱法、酵素分解法などの新技術が導入されていることが注目される。

8 PSとPMMAの熱分解法CR

PSとPMMAは熱分解により解重合して、モノマーになるので有利である。ただし、原料にPSやPMMAの単独廃棄物が必要となる。PSについては、日本はPSジャパンと東洋ポリスチレンが実証プラントに取り組んでいる。世界の状況をTable 5に示す。PMMAについては三菱ケミカルと住友化学が工業化を発表している。

---

1) https://plasticseurope.org/media/european-plastics-producers-call-for-a-mandatory-eu-recycled-content-target-for-plastics-packaging-of-30-by-2030-3/

2) https://www.americanchemistry.com/chemistry-in-america/news-trends/press-release/2021/plastic-makers-outline-5-actions-congress-can-take-to-advance-circular-economy-end-plastic-waste

3) ARCリポート 執筆者 府川伊三郎
① リサイクルが進むPET樹脂は循環経済を実現するか 2020年2月
https://arc.asahi-kasei.co.jp/report/arc_report/pdf/rs-1043.pdf
② プラスチックのケミカルリサイクルとその技術開発(上)、(下) 2020年5月
https://arc.asahi-kasei.co.jp/report/arc_report/pdf/rs-1046.pdf
https://arc.asahiarcsei.co.jp/report/arc_report/pdf/rs-1047.pdf
③ プラスチックのメカニカルリサイクル（欧米のポリオレフィンMRの動向） 2022年9月
https://arc.asahi-kasei.co.jp/report/arc_report/pdf/rs-1059.pdf
④ 2030年の日本のプラスチック（リサイクルとバイオマスプラスチック） 2023年4月
https://arc.asahi-kasei.co.jp/report/arc_report/pdf/rs-1062.pdf
⑤ 世界で建設が進むケミカルリサイクルプラントの動向 2023年7月
https://arc.asahi-kasei.co.jp/report/arc_report/pdf/rs-1063.pdf
⑥ 重縮合ポリマーのケミカルリサイクル 2023年9月または10月（予定）
https://arc.asahi-kasei.co.jp/report/arc_report/pdf/rs-1064.pdf

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

Table 2　石化メーカーのCR建設計画（左は欧州）

石油化学企業		発表年月日（熱分解油メーカー：プラントサイト、年間処理能力、プラント稼働見込み）			
会社名	プラントサイト	（2018）、2019	2020	2021	2022
BASF	ドイツ	Recenso（2018、提携）		（Recensoからの供給は終了か）	9.5 ARCUS Greencycling Technologies（ドイツ）、オフテイク契約（Max 10万トン供給）
		Quantafuel（出資、共同スケールアップ）	➡	➡	3.28 Quantafuel（デンマーク、生産レート1.6万トン/年のレベルで運転中、BASFに供給）
Dow	オランダ	Fuenix Ecogy（提携）	➡	10.13 DowとFuenix Ecogyが供給量を2万トンに増強することを合意 ➡	➡ Fuenix Ecogy のオランダヴェールトからDowのテルヌーゼンに長距離輸送供給中
	ドイツ			4.22 Muraのイギリスプラント（2万トンは2023年稼働）より供給を受ける。イギリスプラント全体は8万トンの計画である。	9.14 Mura（ドイツ・Böhlen、12万トン、2025年稼働、最終投資決定（FID）は2023年）
	–				7.21 Valoregen（MR&CRハイブリッド、フランス、2.8万トン、2023年稼働）
LyondellBasell	ドイツ	KITと提携して自社開発	イタリア・パイロット始動	➡ *MoReTec*パイロットを小規模工業プラント化（イタリア）	11.18 *MoReTec*工業プラント（ドイツ・Wesseling、5万トン、2025年稼働、最終投資決定（FID）は2023年末）
Sabic	オランダ	Plastic Energy（提携）	➡	1.21 Plastic Energyと合弁（オランダ、1月着工、2万トン、2022年後半稼働）	
Ineos	イギリス ドイツ			12.17 Plastic Energy（イギリス・スコットランド、2022年1～3月始動）、現在稼働中	10.31 Plastic Energy（ドイツ・ケルン、10万トン、2026年末稼働、MOU）
Borealis	フィンランド ベルギー			6.16 Renasci （2万トン、出資、独占的供給契約）	
Neste	フィンランド			10.20 NesteとRavago合弁（Alterra Energy技術、オランダ、5.5万トン、未定）	6.27 Alterra Energyより欧州のライセンス権取得
Shell	オランダ				10.4 BlueAlpに出資（21%）、Shell とBlueAlpの合弁会社はオランダに2工場建設（3万トン、2023年稼働）、Shellはシンガポールなどへの展開も計画
TotalEnergies	フランス		10.13 Plastic Energy（フランス、1.5万トン、2023年稼働）		1.11 Plastic Energy（スペイン、3.3万トン、2025年稼働）
					2.17 Honeywllと戦略的合意（Honewell & Sacyrがスペインで3万トン、2023年稼働、オフテイク契約）
					10.13 Indaver（アントワープ、～3.5万トン、着工済み、2024年稼働、オフテイク契約）
ExxonMobil	欧州			3.25 Plastic Energy（フランス、2.5万トン、2023年稼働） 10.19 Plastic Energyが最終投資決定（FID）をした	

石油化学企業		発表年月日（熱分解油メーカー：プラントサイト、年間処理能力、プラント稼働見込み）			
会社名	プラントサイト	2019	2020	2021	2022
TotalEnergies	米国			10.26 Plastic Energy（テキサス、3.3万トン、2024年稼働）、Freepointと連携	5.18 New Hope Energy（テキサス、31万トン、2025年稼働）とオフテイク契約（熱分解油10万トン）
ExxonMobil	米国				12.23 自社技術（テキサス、3.6万トン、12月稼働）
					10.21 Cyclyx・ExxonMobil・LyondellBasell（テキサス、CR & MR用の原料廃プラ供給設備（15万トン/年）、2024年稼働）
LyondellBasell	米国				
Shell	米国	Nexus Fuels（提携）	11.20 4年間に6万トンの供給契約	3.28 Nexus Fuels がShellに初出荷 ➡	（Nexus FuelsはNexus Circularに名称変更） ➡
Chevron Phillips Chemical（CPChem）	米国		自社技術	4.12 New Hope Energyとオフテイク契約 12.16 Nexus Circularに出資 12.18 Muraに出資	
Dow	米国				1.19 New Hope Energy（テキサス 5万トンの既設工場）とオフテイク契約 7.21 Nexus Circular（テキサス、2.6万トン、未定、LOI）
Braskem	米国				7.11 Nexus Circular（シカゴ、3万トン以上、未定、MOU）
Avangard Innovative（リサイクラー）	米国				1.27 AvangardとHoneywell合弁（テキサス、3万トン、2023年稼働）
三菱ケミカル	日本			6.16 Mura-KBRよりライセンス（鹿島、2万トン、2023年稼働）	
出光興産	日本			5.7 環境エネルギー（千葉、実証検討） ➡	9.13 環境エネルギー（千葉、2万トン、2025年稼働）、基本設計開始
LG Chemical	韓国				1.18 Mura-KBRよりライセンス（韓国、2.5万トン）
Lotte Chemical	韓国				9.28 Hyundai Oil Bank（韓国、再生PC商業化）
GS Caltex（Chevron系）	韓国				10.18 Mura-KBRよりライセンス（韓国）
SK Geo Centric	韓国				11.2 Plastic Energyと提携（韓国・群山、6.6万トン、2025年末稼働）

Table3　熱分解メーカーの状況

熱分解油メーカー	提携先（工場所在地）	技術名	技術の特徴	触媒使用（有無）	現有工場・Pilot 所在地、年間処理能力、稼働（見込み）	工場建設（計画） 所在地、年間処理能力、稼働（見込み）
Quantafuel（ドイツ）	BASF（ドイツ）に供給中		420°C熱分解、熱分解油精製用の触媒技術（Cu-Mn/Al2O3）。		デンマーク・Skiveに1.6万トンの工場。	
Plastic Energy（イギリス）	Ineos、Sabic、Total-Energies、ExxonMobil、SK Geo Centric	TAC（TACOIL）	連続プロセス、反応蒸留方式、1トンの廃プラから850Lの熱分解油生成。	不使用	スペイン2工場（計7,000t/y）。	・Viridor（イギリス、廃棄物処理メーカー）3万トン、2023年稼働。その他石化企業関連工場（含む計画）8件。
Mura Technology（イギリス）	Dow、三菱ケミカル、LG Chem.、GSCaltex(CP Chem）にライセンス	HydroPRS	超臨界水熱分解法（30分で分解）、HydroPRSは廃プラ前処理と分解油精製の技術を含む。	アルカリ（NaOH）		・イギリス・teessideに4系列8万トン計画、最初の2万トンが建設中、2023年稼働。 ・ライセンス工場（計画）4件。
Licella（オーストラリア）	Muraにライセンス（除くANZのテリトリー）	Cat-HTR	超臨界水熱分解法（20分で分解）。	同上	オーストラリアにデモプラントあり。	・ANZ地域での工業化を目指す。
Fuenix Ecogy Group（オランダ）	Dow（オランダ）に供給中	Fuenix Ecogy	廃プラから70%収率で再生プラが得られ、再生プラのCO2排出量はバージンの半分。		Feunixのオランダ南西部ヴェールトから、Dowのオランダテルヌーゼンまで150km輸送中（熱分解油2万トン）。	
LyodellBasell（ドイツ）	カールスルーエ工科大学（KIT）	*MoRETec*	KITのSTYX反応器（横型撹拌機付き重合器）がベース、触媒はZSM5。	ゼオライト触媒使用	イタリアのパイロットを小規模工場に拡張。	・ドイツ・ベッセリングに工業プラントを計画中（FIDは2023年末）。
ARCUS Green Cycling（ドイツ）	BASF（オフテイク契約）		PE、PP、PSをはじめとして、扱いの難しいPVC、ABS、PETも処理可能。		フランクフルトに実証プラント（4,000トン、2022年稼働）	・BASFにMax 10万トンの供給契約。
Indaver（オランダ）	Trinseo、TotalEnergiesなど（オフテイク契約）	P2C プロセス	Flemish Universitiesの大学技術を基に開発。			・Indaverはアントワープ工場着工、熱分解～3.5万トン、PS解重合3万トン（いずれも2024年稼働）。
Valoregen（フランス）	Dow（オフテイク契約）		MR&CRハイブリッドリサイクル工場。			・フランス、2.8万トン（将来7万トン）、2023年稼働。
Renasci NV（ベルギー）	Borealis（投資・オフテイク契約）	Smart Chain Processing(SCP)：混合廃棄物から廃プラを選別・熱分解。			ベルギー・Oostendに旗艦工場、2022年稼働、2万トンに。	・BorealisがRenasciの50%以上の株取得。
BlueAlp（オランダ）	Shell（オランダ、投資＆プラント建設）		連続プロセス、高品質、スケーラブル（反応器は5万トンまでスケールアップ可能）。	不使用	ベルギー・Oostendに1.7万トン、2020年完成。	・Shellと合弁で、オランダに3万トン、2023年稼働。
Brightmark（米国）	（関連地元企業）	RES Polyflowの技術、熱分解油は燃料用途に販売。			インディアナ州に4ライン10万トン工場完成。	・ジョージア州プロジェクトはキャンセルされた。
ExxonMobil (米国)	自社のテキサス　プラントで事業化、自社の他のプラントに展開予定		炭化水素溶媒を使用することが特徴である		テキサス州Baytownに2022年末に3.5万トン稼動	自社の米国のBaton Rouge, Beaumont、カナダのSarnia 、欧州のRotterdam、NDG、シンガポールに展開、東南アジアの企業へのライセンスも
Encina（米国）	AmStyにアロマ供給（オフテイク契約）	PFCC	流動層接触分解技術、製品はアロマ（BTX）、1段反応か2段反応か？	使用	テキサス州サン アントニオに小規模設備。	・ペンシルバニア州、アロマ20万トン、2022年秋着工、2024年完成予定。
Honeywell UOP（米国）	SacyrやAvangaradと合弁、TotalEnergiesと戦略的合意、China Tianying Inc. にライセンス	UpCycle Process	moderate pyrolysis condition、verticalcylider型熱分解炉。	不使用	イリノイ州シカゴ近郊にパイロット。	・Sacyr（スペイン）と合弁:3万トン、2023年稼働。 ・Avangard（テキサス）と合弁:3万トン、2023年稼働。
Alterra Energy（米国）	・Neste（フィンランド） ・Neste＆Ravago合弁（オランダ）		常圧の連続熱分解プロセス、回転円筒型傾斜熱分解炉。 分解油の精製技術はNesteが開発中。		オハイオ州アクロンにプラント（2万トン）。	・Nesteは欧州のライセンス権取得。 ・N＆R合弁（2021年10月）オランダ、5.5万トン、時期未定。
Nexus Circular（旧Nexus Fuels）（米国）	Braskem（投資・オフテイク契約）、CPChem、Shell（オフテイク契約）、Dow		PE、PP、PS使用。分解には熱のみを使用。収率が標準プロセスより20%以上高い。分解油の後処理不要。	不使用	ジョージア州アトランタに50トン/日の工場稼働中。 Shellに供給中。	・Nexus /Braskem（シカゴ、3万～11万トン、未定、MOU）。 ・Nexus/Dow（テキサス、2.6万トン、未定、LOI）。
New Hope Energy /Lummus（米国）	Dow（既存工場から供給のオフテイク契約）、TotalEnergies（新規工場からのオフテイク契約）	New Hope 熱分解技術	原料前処理、反応機デザイン、下流の水素化処理に固有技術。Charではなく、Asphaltが生成。原料はPE・PP・PSが望ましく、PVC・PAは最少に、または避ける。		既設工場（テキサス州Tyler、150トン/日（5万トン）を稼働中）。	・新設計画（テキサス、31万トン、2025年稼働）、そこからの熱分解油10万トンをTotalEnergiesが購入するオフテクイク契約。
Braven（米国）	CPChemとオフテイク契約	プロセスの商標がBraven Reactor Train、熱分解油の商標がBraven PyChem。			既設工場（ノースカロライナ州、1.2万トン）	
環境エネルギー（広島県福山市）	出光興産（千葉）	HiCOP技術	使用済みFCC触媒使用、420°C分解、横型反応機。	使用	パイロットあり	出光興産（千葉、2万トン、2025年稼働）。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

Table4　PETのケミカルリサイクルの工業化状況

	JEPLAN	Ioniqa	Eastman　Chemical	gr3n	Loop Industries	Carbios
企業規模	スタートアップ	スタートアップ	PETの大手メーカー	スタートアップ	スタートアップ	スタートアップ
所在地	日本	オランダ	米国	スイス	カナダ	フランス
プロセス	グリコール分解法	グリコール分解法	メタノール分解法	アルカリ・加水分解法	メタノール・アルカリ分解法	発酵法 （酵素）
特徴	分解温度220℃、無触媒、BHETの分子蒸留	磁性流体にグラフトしたイオン液体触媒使用	以前開発した自社技術。酢酸亜鉛触媒	マイクロウエーブ加熱、200℃以下、10分以下	常温・常圧、アルカリ（$NaOCH_3$）使用	
対象の廃PET	樹脂と繊維	樹脂	樹脂と繊維	樹脂と繊維	樹脂と繊維	樹脂と繊維
生成物	BHET	BHET	DMT、MEG	TPA、MEG	DMT、MEG	TPA、MEG
設備の年間処理能力	・2万トン（川崎市、2004年） ・休止中であったが本格再稼働（2021年11月発表）	・1万トン（オランダ、2019年） ・Kochがスケールアップのため3千万ユーロ投資（2022年9月発表）	・米国に10万トン工場建設（2022年末稼働）、2.5億ドル投資（2021年1月発表） ・フランス・ノルマンディに16万トン工場計画：10億ドル投資、2025年稼働（2022年1月発表）	・EU Horizon2020支援のDEMETOプロジェクト ・Next Chemは1,000トン工場（イタリア）完成（2022年4月発表）	・SUEZ、SK Geo Centricと提携して工場建設計画：7万トン、フランス・Saint-Avold、2023年着工、2027年試運転開始、設備投資4.5億ユーロ（2023年2月発表） ・SK Geo Centricと蔚山に9.4万トン工場計画、2025年稼働（2022年11月発表）	・デモプラント稼働中 ・Indoramaと5万トン計画：フランスのIndoramaのプラントサイト、2025年稼働2億ユーロ投資（2022年2月発表）

Table 5　PSのCRの工業化状況

PSメーカー	解重合技術	提携の形態	発表年月日	発表の内容：技術・対象廃プラ・処理能力など
PSジャパン	東芝プラントシステム	工事請負契約	2021.7.29	PSジャパンと東芝プラントシステムは、PS解重合法実証化設備建設の工事請負契約を締結。2022年1月着工。
東洋スチレン（親会社はデンカ）	Agilyx（米国・オレゴン州）	ライセンス	2020.4.13	PS解重合法実証プラント（3,000トン/年）の建設に着手し、2021年末操業開始を目指す。
AmSty（米国）	Agilyx（米国・オレゴン州）	合弁会社のRegenyx LLC設立（50：50）	2019.4.30	PS廃棄物を完全にリサイクルして新しいPSに再生することが目的。50トン/日のパイロット保有。
AmSty（米国）	Encina Development Group（米国）	Encinaとアロマの長期供給契約（MOU）	2022.9.21	Encinaの熱分解法工場はペンシルバニア州で、2025年初に稼働見込み。アロマ供給量は最高25万トン/年。AmStyが購入アロマからスチレンモノマー製造。
Trinseo（欧州）	Synoba、Worley	PS解重合法工場建設	2022.2.7	PS解重合法工場：年処理能力1.5万トン、Trinseoのベルギー・Tessenderloプラントサイトで2022年末に着工。
Trinseo（欧州）	Indaver（ベルギー）がPS解重合法工場建設	Indaverとスチレンモノマーの長期供給契約	2021.9.23	IndaverのPS解重合法工場（3万トン/年）はベルギーのアントワープ、2024年稼働見込み。先行して、同じ場所で混合廃プラの熱分解法工場も建設中。
INEOS Styrolution（欧州）			2022.6.15	

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

プラスチックリサイクル

[2F11-2F16] プラスチックリサイクル (2)

座長:神田 康晴(室蘭工業大学)

2023年10月27日(金) 14:00 ～ 15:45 F会場 (8F-中ホール)

[2F11] 廃プラの新ケミカルリサイクル技術開発について ～製油所機能を活用した完全石化原料化プロセス開発（その１）～

○高澤 隆一[1]、秋本 淳[1]、中村 博幸[1]、小林 芳郎[1] （1. 一般財団法人石油エネルギー技術センター）

14:00 ～　14:15

[2F12] 炭化水素溶媒中におけるポリプロピレンの分解のためのゼオライト触媒の検討

○男全 匠[1]、加茂 徹[2]、酒井 求[3]、松方 正彦[1,2,4] （1. 早稲田大学先進理工学研究科応用化学専攻、2. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、3. 早稲田大学先進理工学部応用化学科、4. 早稲田大学理工学術院総合研究所）

14:30 ～　14:45

[2F13] 重質炭化水素系溶媒中でのポリプロピレンの触媒分解

○松下 真大[1]、加茂 徹[2]、酒井 求[3]、松方 正彦[1,2,4] （1. 早稲田大学先進理工学研究科応用化学専攻、2. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、3. 早稲田大学先進理工学部、4. 早稲田大学理工学術院総合研究所）

14:45 ～　15:00

[2F14] MFI型ゼオライトのミクロ細孔内で進行するポリプロピレンの分解

○福政 智大[1]、増田 大毅[1]、川谷 優也[1]、菅沼 学史[2]、辻 悦司[1]、片田 直伸[1] （1. 鳥取大学工学部附属グリーン・サスティナブル・ケミストリー研究センター、2. 北海道大学）

15:00 ～　15:15

[2F15] ゼオライトβ触媒上でのポリオレフィン分解に対する共存物質の影響

○増田 大毅[1]、川谷 優也[1]、菅沼 学史[1]、辻 悦司[1]、片田 直伸[1] （1. 鳥取大学附属グリーン・サスティナブル・ケミストリー研究センター）

15:15 ～　15:30

[2F16] 低密度ポリエチレン接触分解反応におけるコーキング抑制に向けた Betaゼオライト欠陥サイトへの Cr^{6+}導入

○國領 伸哉[1]、三宅 浩史[1]、内田 幸明[1]、西山 憲和[1] （1. 大阪大学）

15:30 ～　15:45

©公益社団法人 石油学会

廃プラの新ケミカルリサイクル技術開発について（第１報）

製油所機能を活用した完全石化原料化プロセス開発

（JPEC）○高澤（たかさわ）　隆一（りゅういち）・秋本（あきもと）　淳（じゅん）・中村（なかむら）　博幸（ひろゆき）・小林（こばやし）　芳郎（よしろう）

１．緒言

我が国では、年間約 824 万トンのプラスチックを排出しているが、実質的なリサイクル量は限定的である。廃プラスチック（廃プラ）をケミカルリサイクル技術により大規模処理して、石油化学原料化が出来れば、資源循環社会の構築やカーボンニュートラルの実現に大きく貢献出来ると考えている。

我々は、大量に排出される廃プラを大規模で資源循環する為に、製油所機能を活用して、石油留分と廃プラを触媒存在下で Co-processing（共処理）する、共処理・触媒２段分解プロセスを開発中である。プラスチックには、多くの充填材が配合されているが、ケミカルリサイクルプロセスにおいて、異物となる充填材を除去する技術が必要である。今回、充填材を除去することに成功すると共に、連続プロセス化の目途を得たので、それらの結果について紹介する。

２．実験

２．１　試料

３大汎用プラスチックであるポリエチレン（PE）として高密度 PE（HDPE）及び直鎖状低密度 PE（LLDPE)、ポリプロピレン（PP）及びポリスチレン（PS）として汎用 PS（GPPS）を選定、何れのプラスチックも市販の主要グレードを試料として用いた。また、プラスチックの機能向上を目的に使用される充填材としては、使用量が多く平均粒径が小さい酸化チタン、粒径が大きいタルクの 2 種を選定した。溶媒としては、軽油留分の主要成分と考えられる n-ヘキサデカン（n-C16)、触媒としては、市販のベータ型ゼオライト系触媒を使用した。

２．２　触媒分解反応実験及び固液分離実験

HDPE、LLDPE、PP、GPPS、酸化チタン、タルク、n-C16 及びベータ型ゼオライト系触媒を所定量、10ℓオートクレーブ装置に仕込み、400℃、1 時間、触媒分解反応をさせた。得られた触媒分解反応スラリーを原料として、各種ろ材を用いて、充填材及び触媒の固液分離実験を行なった。回収したろ液中の固体粒子の有無、粒径分布をレーザ回折式粒度分布測定装置により測定した。

３．結果および考察

３．１　固液分離方法及びろ材選定結果

触媒分解反応スラリー中に含まれる充填材及び触媒を分離する方法として、大別すると沈降法やろ過法が考えられる。それらの中で、サブミクロンの粒子を連続的、且つ、大規模処理が可能と考えられる分離膜を用いたろ過法を選定した。また、n-C16 を用いたろ材の浸漬試験（室温、24 時間）では、金属ろ材、樹脂膜３種を評価した結果、金属ろ材、熱可塑性樹脂膜 A が適用可能であることが判った。

３．２　リーフテスト結果

触媒分解反応スラリーを供試サンプルとして、ろ過面積 0.004m² のリーフテスト機を用いて、固液分離実験を行なった結果、樹脂膜 A（孔径：0.2μm）にて充填材（酸化チタン、タルク）及びゼオライト系触媒が分離出来ることを見出した。一方、金属ろ材（孔径：0.2～0.3μm）の場合、満足する結果が得られなかった。

３．３　パイロットテスト結果及び考察

ろ過面積 0.013m² のパイロップラント設置を用いて、リーフテスト実験と同様、固液分離実験を行なった結果、樹脂膜 A（孔径：0.2μm）にて充填材、触媒が分離出来ると共に、単位時間当りのろ過速度が大量処理時の目安の基準を超えており、大規模処理の目途が立つと共に、連続化の可能性が示唆された。今後は、ろ過速度を更に増大させる触媒分解反応条件、ろ液の回収率向上等について、詳細に検討する予定である。

金属ろ材については、開口部の形状、孔径等が要因かは不明であるが、一部、分離出来ない粒子があり、大規模処理への適用には、更なる検討が必要だと考えている。

謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託業務（JPNP20012）の結果得られたものです。ここに記し、謝意を表する。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

炭化水素溶媒中におけるポリプロピレンの分解のためのゼオライト触媒の検討

(早大先進理工*・早大ナノ・ライフ**・早大理工総研***)
○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。炭素循環を実現するため、我々はCRに着目し研究を行っている。

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。そこで、流動性の向上や忌避物質の除去のため廃プラスチックを炭化水素系溶媒に溶融・溶解させた後、触媒分解を行うこととした。ま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、触媒にゼオライトを用いた。石油精製から得られる炭化水素系溶媒を用い、ポリオレフィンの代表としてポリプロピレン(PP)を用いた。触媒として石油化学工業で一般に用いられている Beta、USY、ZSM-5の3種類のゼオライトを用い、PP 転化率や生成物について検討した。

2. 実験方法

PP(Mw~370,000) 5.0 g、溶媒 20 g、触媒 1.0 g を 100 cc の回分反応器に入れ、昇温速度約 10 ºC min^{-1} で加熱し、380 または 400 ºC にて 60 min 反応を行った。生成物はGC-FID、GC-GC(MS)、および蒸留GCを用いて分析した。分解試験後の触媒は *o*-ジクロロベンゼンを用いて未分解 PP の残渣を除去した後、TG-DTA により炭素析出量を調べた。触媒には TOSOH 製のゼオライト；Beta (931HOA)、USY (372HUA)、および ZSM-5 (822HOA)を用いた。

生成物の収率は溶媒と触媒の合計の重量(21.00 g)を分母とし、PP+溶媒+触媒の重量(26.0 g)を分子として算出した。このため物質収支が取れた場合には、収率の合計は124%となる。

3. 実験結果および考察

Table 1に各ゼオライト触媒を用いたときの PP 転化率を示す。w/o cat.は触媒を用いず PP および溶媒を熱分解した場合を指す。反応温度380 ºC では熱分解の影響が少ないため、PP の分解に対する触媒の寄与を比較することができる。**Table 1** より、PP 転化率は USY>Beta>ZSM-5の順となることが分かった。

Fig. 1に反応温度380 ºC における生成物の積み上げ収率を示す。PP 転化率が高かった USY では C10~C28の比較的重質な脂肪族炭化水素の収率が高く、PP 転化率が低かった ZSM-5では C3~C4の軽質成分および芳香族の収率が高いことが分かる。USY は PP の分解能は高いものの重質な炭化水素成分をさらに石油化学原料まで分解する性能は不十分であること、ZSM-5は PP の分解能は低いものの、いったん分解してしまえば軽質成分あるいは芳香族まで反応が進行することが分かった。

次に反応温度400 ºC の実験については、PP 転化率は380 ºC のときと同じ順に高くなり（**Table 1**）、USY と Beta では転化率はほぼ100%になった。また生成物については反応温度380 ºC のときと同様の傾向が見られた。**Fig. 2**に触媒を Beta、反応温度を400 ºC とした実験結果について（PP+溶媒）の分解試験の生成物収率から溶媒のみの分解試験の生成物収率を差し引いたものを棒グラフで示す。Beta を触媒とすると C5~C9の生成物が選択的に生成することが分かる。

以上の結果より、炭化水素系溶媒中で PP を石油化学成分にリサイクルする触媒としては Beta が適していると考えた。

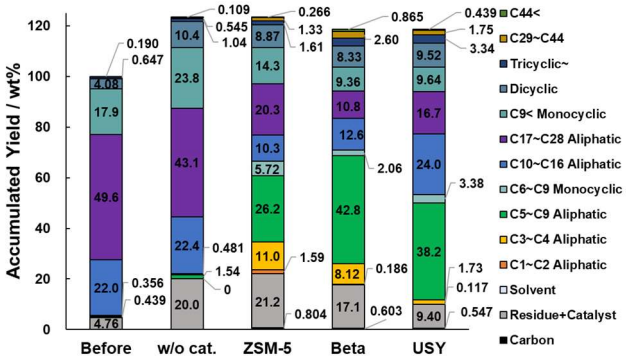


Fig. 1　Accumulated product yields over various zeolites. Reaction temperature: 380 ºC.

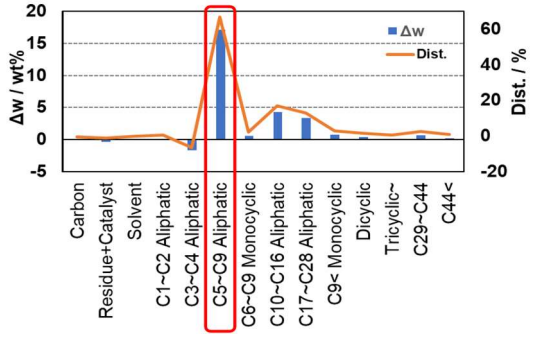


Fig. 2　Changes of product yields in the catalytic decomposition with the addition of PP.

Table 1　PP conversion levels over various zeolites

Catalyst	PP conversion/ %	
	380 ºC	400 ºC
w/o cat.	13.6	39.1
ZSM-5	27.7	69.4
Beta	46.4	98.9
USY	80.4	103

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務(JPNP20012)の結果得られた。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

重質炭化水素系溶媒中でのポリプロピレンの触媒分解

(早大先進理工*・早大ナノ・ライフ**・早大理工総研***)
○松下真大*・加茂　徹**・酒井　求**・松方正彦*,**,***

1. 緒言

我々は廃プラスチックの主なリサイクル手法の一つである、ケミカルリサイクル(CR)に着目し、廃プラスチック、特にポリオレフィンの化学品原料化に取り組んでいる。

ポリオレフィンは加熱して溶かした際に高粘度となることや、添加材等の夾雑物が含まれていることが、リサイクルを行う上での課題である。そこで、流動性の向上と夾雑物の除去のため、炭化水素溶媒中にプラスチックを溶解後、触媒分解することで、化学品原料に転換を行うことを提案している。

本研究では触媒には Beta ゼオライトを用い、ポリプロピレン(PP)の分解を行った。溶媒には、石油の精製過程で得られる炭化水素系溶媒の使用を想定し、Light Gas Oil (LGO), Light Cycle Oil (LCO)をそれぞれ脱塩基処理した溶媒(RBC-LGO, RBC-LCO) を使用した。溶媒中に含まれる芳香族の割合と PP 転化率、ナフサ留分(C5-C9)収率の関係について検討した。

2. 実験方法

炭化水素溶媒(*n*-C16, RBC-LGO, RBC-LCO, 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。回分反応器(Parr, 100 mL)を用い、窒素置換後400 rpm で撹拌し、およそ10 ℃ min^{-1}で昇温した。反応温度は400 ℃、反応時間は60 min とした。反応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、氷水を用いて反応器を冷却後、液体生成物の回収をした。吸引濾過を行い固体残渣、触媒を回収し、*n*-ペンタン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-GC(MS)を用いて定量をした。Fig. 1に示すように溶媒+触媒の合計(21 g)を分母として収率を算出し、PP を加えた分上積みされるように整理した。

3. 結果および考察

RBC-LGO, RBC-LCO の芳香族割合はそれぞれ19.5, 49.1%であり、RBC-LGO は脂肪族割合が高く、RBC-LCO は芳香族割合が高い。溶媒として RBC-LGO と RBC-LCO を使用した場合、PP 転化率は97.0%と58.4%であった。溶媒中の脂肪族 (芳香族) 割合が反応結果に影響したと考え、溶媒として *n*-C16、1-メチルナフタレン(1-MN)を使用して反応を行った。*n*-C16と1-MN を用いた場合、PP 転化率は96.9%と68.2%であったため、芳香族割合が高い溶媒を用いると PP 転化率が低くなることが示唆された。Fig. 1より、*n*-C16, RBC-LGO を用いた際は、目的生成物である C5-C9の脂肪族割合が高く、一方で、RBC-LCO, 1-MN を用いた際は低い。Fig. 1には、溶媒からの分解生成物も含まれるため、Fig. 2に PP を加えたときと PP を加えなかった場合の反応結果の生成物収率の差から、PP からの分解生成物を評価した結果を示す。芳香族割合が低い溶媒である、*n*-C16, RBC-LGO を用いた際は C5-C9の脂肪族割合が高く、PP のおよそ60%以上が転化している可能性が示された。一方で、芳香族割合の高い溶媒である RBC-LCO, 1-MN を用いた際には C5-C9の脂肪族割合は20%程度であった。

したがって、PP 転化率、目的生成物の収率を高くするには、溶媒中の脂肪族割合が大きいほうがよい可能性がある。

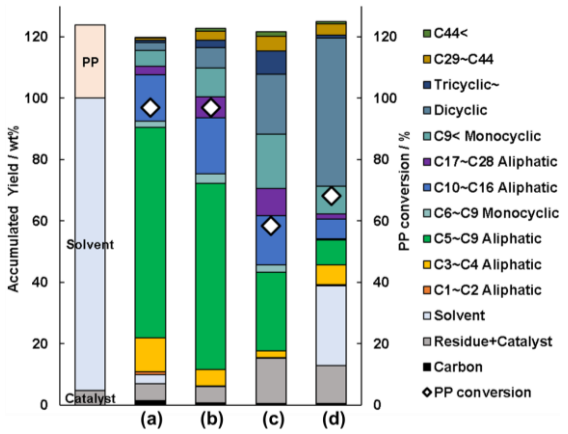


Fig. 1 PP 転化率と積み上げ収率に及ぼす溶媒の影響。
溶媒：(a) *n*-C16, (b) RBC-LGO, (c)RBC-LCO, (d) 1-MN.

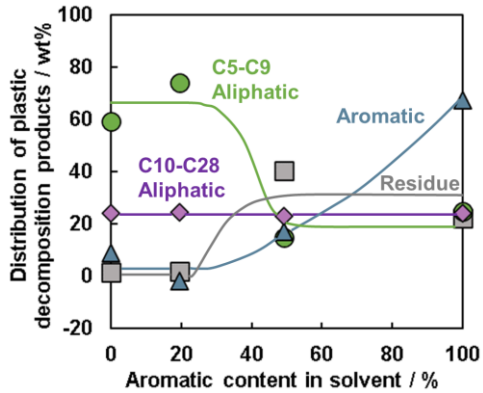


Fig. 2 PP 分解挙動に及ぼす溶媒中の芳香族割合の影響。
(左から *n*-C16, RBC-LGO, RBC-LCO, 1-MN)

謝辞
この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（ＮＥＤＯ）の委託業務（JPNP 20012）の結果得られた。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

MFI 型ゼオライトのミクロ細孔内で進行するポリプロピレンの分解

（鳥取大*・北海道大**）○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

ポリプロピレン（PP）を熱分解工程を経ず固体酸触媒に 673 K 程度で接触させるとナフサに相当する炭化水素などの有用成分に分解する．このとき溶媒が必要だが，通常は溶媒も分解し消費されてしまう．そこで我々はゼオライトの形状選択性を応用して，嵩高い分子形状を持つシクロオクタン溶媒を回収し，PP だけを分解する方法を見出した[1]．今回はゼオライトの塩基処理（アモルファスシリカ共存下で行ったのでシリカ塩基処理と称する）による外表面積などの変化と PP 分解活性を比較し，反応がミクロ細孔内で起きていることを示す．

2. 実験

MFI 型ゼオライト（ZSM-5, 水澤化学 EX-122, Si/Al モル比 15）および Beta（東ソー HSZ-930 NHA）を焼成し，または Wakihara ら[2]に従いゼオライト 6.0 g をイオン交換水 60 mL，所定量の NaOH，アモルファスシリカ（Reolosil，トクヤマ）4.0 g でオートクレーブ中 453 K で 2 h シリカ塩基処理，洗浄，アンモニウムイオン交換，813 K で焼成して用いた．外表面酸点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 または 673 K で PP 分解活性を調査した．

3. 結果および考察

673 K では無触媒でも MFI 型ゼオライトを触媒としてもシクロオクタンの分解は起きなかった（図 1）．PP は無触媒だと反応せず，MFI 触媒では反応したが，無溶媒だと生成物分布が広かった．MFI を触媒としスリムな分子であるヘキサデカンを溶媒としたり，Beta を触媒とすると，PP も溶媒も転化した．それに対し，MFI を触媒とし嵩高いシクロオクタンを溶媒とすると PP のみが反応し，溶媒の 97 %が回収された[1]．

シリカ塩基処理では NaOH 量が 9 mol $kg_{zeolite}^{-1}$ まで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，9 mol $kg_{zeolite}^{-1}$ 以上でゼオライトの外表面積が増加した（図 2）．嵩高い 1,3,5-TIPB の転化率は外表面酸点の数を示しており，NaOH 量が 9 mol $kg_{zeolite}^{-1}$ 以下の領域で上昇した．663 K での PP 転化率は NaOH 量が 9 mol $kg_{zeolite}^{-1}$ 以下では少ししか上昇せず，9 mol $kg_{zeolite}^{-1}$ を超えると急激に上昇した．

この結果から NaOH 量 9 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酸点が増加，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と考えられる．PP は主にミクロ細孔の入口に近い領域で反応するので，外表面に近い酸点が露出したときには少ししか活性が上昇せず，外表面積が増えるとミクロ細孔入口が増加するため，PP 分解活性が急激に上昇すると考えられる．したがって，この条件では PP の高分子鎖の先端がミクロ細孔に入って反応すると結論される．

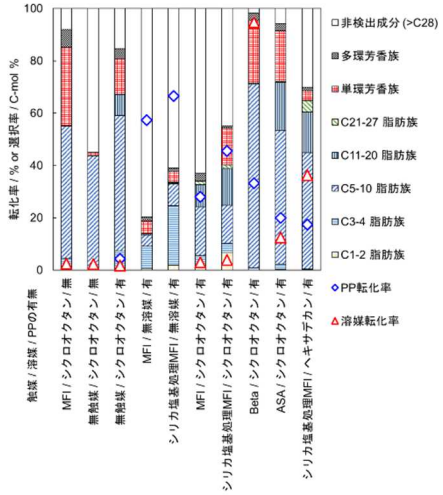


図 1　673 K での触媒 / 溶媒 / PP の有無の組み合わせと転化率・選択率．

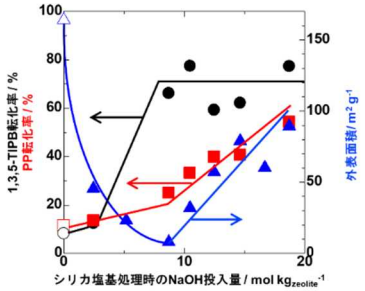


図 2　663 K でのシリカ塩基処理 MFI の外表面積（▲，△），1,3,5-TIPB 転化率（●，○），PP 転化率（■，□）の処理で用いた NaOH 量に対するプロット．○，△，□は原料 SiO_2 と MFI の測定値の加重平均．

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 et al., 20IZC, O4.24 (2022)
2) T. Wakihara et al., *Cryst. Growth Des.*, 11, 5153-5158 (2011).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

ゼオライトβ触媒上でのポリオレフィン分解に対する共存物質の影響

(鳥取大*・北海道大**)○増田 大毅(ますだ ひろき)*，川谷 優也(かわたに ゆうや)*，菅沼 学史(すがぬま さとし)**，辻 悦司(つじ えつし)*，片田 直伸(かただ なおのぶ)*

１．緒言

我々は酸型ゼオライトを触媒とするアルカン分解を応用し，持続性社会を目指して，産業や生活に欠かせないポリマーであるポリエチレン（PE），ポリプロピレン（PP），ポリスチレン（PS）のナフサ相当の炭化水素（C5-10 の脂肪族及び単環芳香族）への化学リサイクル技術を開発している．予備熱分解を経ること無く，灯軽油成分の炭化水素（C10-20）を溶媒としてポリマーと共に酸型ゼオライト触媒と接触させると，ナフサ成分及び，既往の接触分解によってナフサに転換可能な>C10 の液体炭化水素が高い収率で得られることを見出した[1]．

実工程では PE・PP・PS が混合して供給され，ポリ塩化ビニル（PVC）・ポリエチレンテレフタラート（PET）などが最大数 wt%混入する．また原料の前処理，反応器内での物質移動などのために溶媒が不可欠だが，通常は溶媒も消費される．したがって，いずれ水素化分解または流動接触分解（FCC）で処理する必要のある LCO（Light Cycle Oil），さらには燃料として使用されているが将来は需要が小さくなると予想される LGO（Light Gas Oil）を溶媒とし，ポリマーと共分解してナフサ成分に変えるプロセスが有望である．そこで本研究ではゼオライト β（Beta 構造）を触媒として，原料の組成，共存物質や溶媒の影響を調べた．

２．実験

ゼオライトHβ（東ソー931HOA）50 mg，JPECから供給されたLLDPE（低密度直鎖ポリエチレン, MW 110,000），HDPE（高密度ポリエチレン，MW 340,000），PP（MW 370,000），PS（MW 240,000）250 mg，溶媒1000 mgを密閉し400 ℃で1 h加熱し，気・液体を分析，固体重量を測定し，ポリマー転化率は固体が消失した割合とした．

実溶媒の候補であるLCO，LGO中の塩基性物質を酸性イオン交換樹脂を用いて除去した[2]．以後，これらを塩基除去LCO，塩基除去LGOと表記する．

３．結果および考察

ヘキサデカン中でのPE・PP・PS単独の反応ではポリマー・溶媒ともによく反応し，主にC5-20脂肪族と単環芳香族に転換された（図1）．PE・PP・PSを混合すると単独分解の加重平均と同程度の結果が得られた．純PPにPVC・PET・TPU（熱硬化性ポリウレタン）・Nylon 66を加えると反応性が少し上がる場合（比較的多量のPVC・PET・TPU・Nylon 66）と下がる場合（PET）があったが変化は小さく，（図示は省略），PE・PP・PSを混合物にPVC・PET・TPU・Nylon 66を加えてもポリマーの大半はC5-20炭化水素に転換された．

灯軽油成分などC8-26脂肪族・芳香族，塩基除去LCO，塩基除去LGO，またJPECより提供された水素化処理LGO，市販の灯油を溶媒にすると反応性は大きく変化した．ポリマーの反応性は溶媒分子中の芳香環数（塩基除去LCO，塩基除去LGO，水素化処理LGO，市販の灯油などでも実測）と相関を示し，LLDPEは多環芳香族で反応が抑制され，PPでは促進された（図2）．実用上は反応性が低いPEの分解を進めることが必要なため，脂肪族からなる溶媒が有用と結論される．一方PPの反応性向上は，前述のPVCなどによる反応性上昇からも，極性物質の共存によりPPと触媒の接触が促進されたためと推測される．

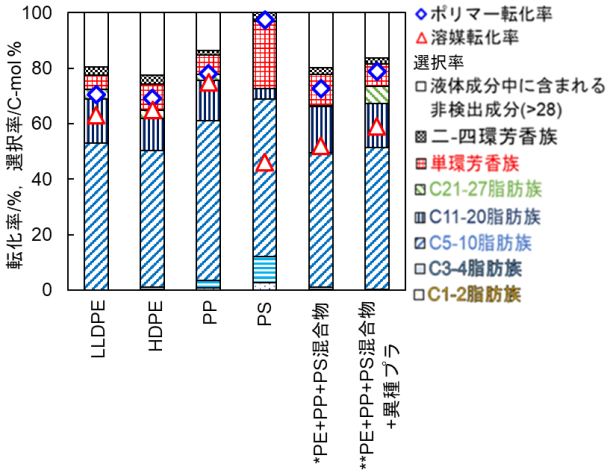


図1 2種のPE，PP，PS，*: LLDPE 54 mg, HDPE 54 mg, PP 110 mg, PS 36 mg混合物，**: *にPET・PVC・TPU・Nylon 66を25 mgずつ添加したもののヘキサデカン溶媒中での分解．

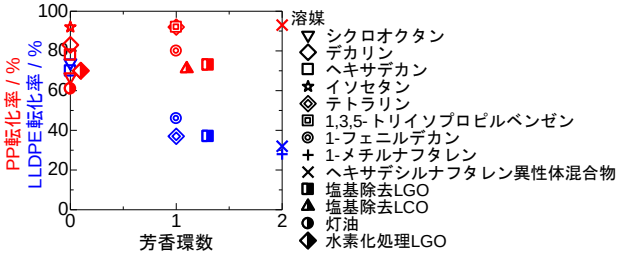


図2 各種溶媒中でのLLDPEとPPの反応性の，溶媒1分子中の芳香環数に対するプロット．

謝辞 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，別の一部は科研費(21H01717，23H05454)の支援で行われた．

1) Y. Kawatani et al., 20th International Zeolite Conference, O4.24 (2022)
2) S. Suganuma et al., *Fuel*, **266**, 117055 (2020)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

低密度ポリエチレン接触分解反応におけるコーキング抑制に向けた Beta ゼオライト欠陥サイトへの Cr^{6+}導入

(大阪大*) ○國領 伸哉*・三宅 浩史*・内田 幸明*・西山 憲和*

1. 緒言

近年、廃プラスチックを化学的に分解し、原料化するケミカルリサイクル（CR）が注目されており、プラスチック資源の循環を実現する方法として期待されている。しかし、熱分解では高温を要する上、特定の生成物を得ることが困難であるため、有効な触媒の開発が求められている。

ゼオライト触媒は、固体酸性や規則的な細孔構造といった優れた性質を持つことから、CR への応用に向け盛んに研究が行われている[1]。しかし、ゼオライトの酸性質を利用した反応では副生成物のコークが析出し、触媒活性点を被覆あるいは細孔を閉塞することで触媒が劣化する[2]。これまでにコーク析出抑制に向け様々な策が講じられてきたが[3]、ポリマー分解に応用可能な手法は未だ開発されていない。そのため、ポリマー分解活性を維持したままコーク析出を抑制する新たな手法が必要である。

我々は、コーク前駆体である芳香族化合物がゼオライト上で水素化、開環を経て分解されることに着目した。本研究では、脱水素作用を有する Cr^{6+}をゼオライトに導入し、低密度ポリエチレン(LDPE)分解反応において、反応中に生成するアルカンから水素を発生させることで芳香族化合物を分解し、コーク析出を抑制することを目指した。

2. 実験

Beta ゼオライト(東ソー製, SiO_2/Al_2O_3=28.9) 0.5 g と、酢酸クロム(III)を、Cr/Beta = *x*/100 (*x* = 0.1, 0.5, 1, 5, 10)の質量比で調整し、水を加えて混合した。得られた混合物を90 ºC で乾燥した後、大気雰囲気下で550 ºC で5 h 焼成し Cr/Beta(*x*)を得た。

得られたサンプルの LDPE 接触分解性能、及びコーク堆積量は、熱重量測定(TG)によって評価した。生成物は、質量分析(MS)によって分析した。

3. 結果・考察

XRD 測定および TEM 像観察の結果から、Cr 導入後も Beta の結晶性が保たれていること、*x* = 5, 10では Beta の周りに Cr_2O_3が凝集することを確認した。UV-vis 測定、FT-IR 測定の結果から、ゼオライト中に Cr^{6+}が導入され、シラノール基と結合していることを確認した(Fig. 1)。さらに、ピリジンをプローブ分子とした FT-IR 測定を行ったところ、Cr の導入はゼオライトの酸量に影響しないことが示された。

次に、触媒の LDPE 分解性能を確認した。Cr 導入量が5 wt%以上になると分解温度がわずかに高くなったが、Cr 導入による分解活性への影響は非常に小さいことが確認できた(Fig. 2 (a))。

さらに、LDPE 分解反応後のコーク析出量を調べた(Fig. 2 (b))。Cr 導入量が0 wt%から1 wt%の間では、導入量の増加に伴ってコーク析出量が減少することが確認できた。一方、Cr 導入量が1 wt%以上では、コーク析出量は約4 %で一定であり、Cr_2O_3はコーク析出抑制に寄与しないことが確認できた。

また LDPE 分解反応中の生成物を MS で分析した結果、Cr^{6+}によって生成物中のアルカンが脱水素化され、芳香族化合物が水素化分解されたことが確認できた。

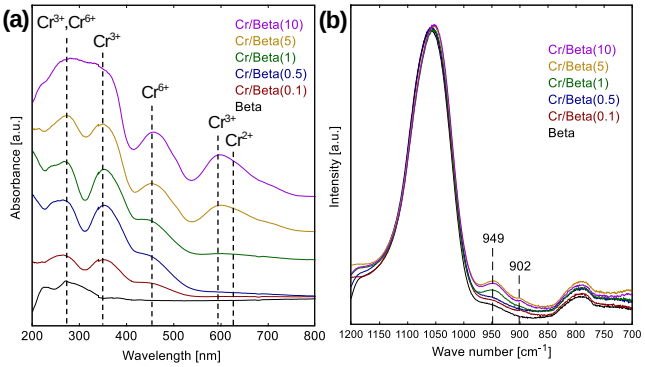


Fig. 1 (a) UV-vis and (b) FT-IR spectra of Beta and Cr/Beta.

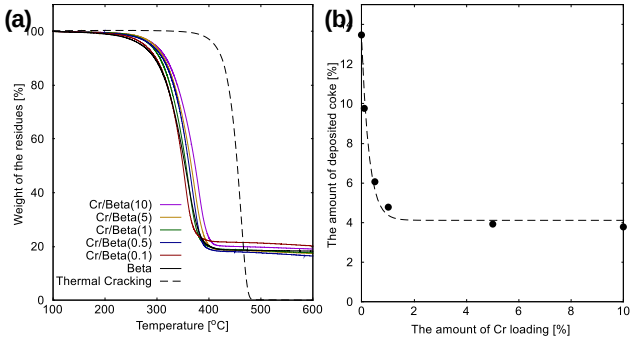


Fig. 2 (a) TG curves obtained in the catalytic cracking of LDPE and (b) Dependence of the amount of deposited coke on that of Cr loading.

4. 結言

Beta ゼオライトへの Cr^{6+}の導入によって、LDPE 分解活性を維持したままコーク堆積を抑制することに成功し、再生処理を行うことなく繰り返し使用できることを確認した。

参考文献

1) L. O. Mark *et al.*, The Use of Heterogeneous Catalysis in the Chemical Valorization of Plastic Waste, *ChemSusChem*, **13**, 5808 (2020).
2) V. Daligaux. *et al.*, Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts Used in Pyrolysis of Plastic Wastes, *Catalysts*, **11**, 770 (2020).
3) J. Kim *et al.*, Effect of mesoporosity against the deactivation of MFI zeolite catalyst during the methanol-to-hydrocarbon conversion process, *J. Catal.*, **269**, 219 (2010).

*skokuryo@cheng.es.osaka-u.ac.jp

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

プラスチックリサイクル

[2F17-2F21] プラスチックリサイクル (3)

座長:片田 直伸(鳥取大学)

2023年10月27日(金) 16:00 〜 17:15 F会場 (8F-中ホール)

[2F17] P修飾ゼオライト触媒を用いた LDPEの低級オレフィン化

○望月 楓華[1]、宇井 かな[1]、上道 芳夫[1]、神田 康晴[1]（1. 室蘭工業大学）

16:00 〜 16:15

[2F18] LDPE分解における NaHZSM-5触媒の低級オレフィン化活性に対する Na/Al比の影響

○市橋 航[1]、上道 芳夫[1]、神田 康晴[1]（1. 室蘭工業大学）

16:15 〜 16:30

[2F19] ニトリルゴム分解菌の探索およびゴム分解酵素の機能解析

中荒井 拓真[1]、千葉 剛大[1]、○杉森 大助[1]（1. 福島大学）

16:30 〜 16:45

[2F20] ニトリルゴムの酵素分解メカニズムの推定

○千葉 剛大[1]、中荒井 拓真[1]、杉森 大助[1]（1. 国立大学法人福島大学）

16:45 〜 17:00

[2F21] トランスエステル化と非環式ジエンメタセシス重合によるポリエステルのアップサイクル

○田中 麻斐[1]、荻原 陽平[1]、野村 琴広[1]（1. 東京都立大学）

17:00 〜 17:15

©公益社団法人 石油学会

P 修飾ゼオライト触媒を用いた LDPE の低級オレフィン化

(室蘭工大)○望月(もちづき) 楓華(ふうか)・宇井(うい) かな・上道(うえみち) 芳夫(よしお)・神田(かんだ) 康晴(やすはる)

1. 緒言

廃プラスチック排出量の大半を占めるポリオレフィンから石油化学原料へと変換するケミカルリサイクルには、主にゼオライトなどの固体酸触媒が用いられる。石油化学原料の中でも低級オレフィン(C_2-C_5)は、ゼオライトの強酸点で重合および脱水素環化すると、ベンゼン・トルエン・キシレン(BTX)となる。よって、低級オレフィンを効率的に得るためにはBTXの生成を抑制する必要がある。先に、ゼオライトへの P 修飾によって表面の酸点を被覆することで、芳香族化を抑制する[1]ことが報告されている。よって、本研究ではポリオレフィン分解反応による低級オレフィン化に対するゼオライト触媒の活性と P 修飾効果について検討した。

2. 実験

Si/Al 比が 40 および 140 の HZSM-5 を用いた。HZSM-5 に蒸発乾固法で $NH_4H_2PO_4$ を P 担持量が 0-3wt％となるよう調製した触媒を xP/HZSM-5(y)と表記する。ここで、x は P 担持量、y は Si/Al を示す。低密度ポリエチレン(LDPE)の接触分解反応は、二段バッチ式反応装置を使用して行った。455℃で LDPE 0.5g を熱分解して得られた気体を 525℃の触媒層に導入して反応を行った。得られた分解生成物はガスクロマトグラフ(FID および TCD)によって分析した。また、2-プロパノール(2-PA)、クメンおよび n-オクタン(n-C_8)分解反応に対する活性で全酸量、中酸量および強酸量を評価した。

3. 結果と考察

xP/HZSM-5(140)の低級オレフィン収率は P 修飾量の増加に伴って低下した。この際、2-PA およびクメン転化率が大幅に減少していることから、酸点が減少することで活性低下したと考えられる。次に酸量が多い HZSM-5(40)触媒に P 修飾を行い、その低級オレフィン収率および BTX 収率を検討した。結果を Table 1 に示す。P 修飾量 2wt％までは低級オレフィン収率が向上し、BTX 収率が低下した。この際、2-PA 転化率はわずかに減少したが、クメンおよび n-オクタン転化率は大幅に減少していることから、P 修飾によって強および中 Brønsted 酸量が低下したことで、BTX 化が抑制されたと考えられる。一方で、P 修飾量を 3wt％にすると低級オレフィン収率は低下し、2-PA およびクメン転化率も大幅に減少した。

したがって、LDPE の低級オレフィン化には中酸点が適度に存在する必要があり、酸性質を制御した 2P/HZSM-5(40)が最も高い活性を示すことを明らかにした。

Table 1 Yields of products in LDPE degradation and catalytic activities for model reactions.

Catalyst	Yields [wt%]		Conversion [%]		
	C_2-C_5 olefin	BTX	2-PA	Cumene	n-C_8
HZSM-5(40)	50.23	14.13	81.47	62.48	3.03
1P/HZSM-5(40)	56.40	8.92	79.55	62.16	1.09
2P/HZSM-5(40)	64.11	4.24	72.71	14.82	1.19
3P/HZSM-5(40)	42.02	3.29	41.90	2.05	1.25

謝辞

本研究の成果は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)グリーンイノベーション基金のプロジェクトを住友化学株式会社と共同で推進することで得られたものである。

文献

1）J. Liu, et al, *Catalysis Communications*, **10**, 1506-1509 (2009)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

LDPE 分解における NaHZSM-5 触媒の 低級オレフィン化活性に対する Na/Al 比の影響

(室蘭工大)○市橋 航（いちはし わたる）・上道 芳夫（うえみち よしお）・神田 康晴（かんだ やすはる）

1. 緒言

環境問題への意識の高まりから，炭素資源循環型社会の構築が求められている．なかでも，大量生産されるプラスチックの生産量において約半分を占めるポリオレフィンのケミカルリサイクルは，資源量の観点から非常に重要な技術となる．先に，芳香族化が進行しやすい強い Brønsted 酸性を低下させるため，H^+を Na^+でイオン交換した NaHZSM-5 触媒が高い低級(C_2-C_5)オレフィン収率を示すことが明らかにされている [1]．本研究では，NaHZSM-5 触媒の基礎的な知見を得るため，低密度ポリエチレン(LDPE)の接触分解反応における低級オレフィン化活性と Na/Al 比の関係について検討した．

2. 実験

Si/Al = 40 の HZSM-5 を用いて，Na の導入量を変えた NaHZSM-5 触媒を調製した．なお，Na 導入量は Al 量に対する比で表示する．LDPE 接触分解反応は触媒 0.1 g，LDPE 0.5 g，二段バッチ式反応装置を用いて行った．LDPE を 455℃で熱分解することで得られた気体を 525℃で接触分解し，生成物を得た．分析にはガスクロマトグラフ(FID および TCD)を用いた．また，2-プロパノール(2-PA)脱水反応およびクメン分解反応により触媒の酸性質を評価した．

3. 結果と考察

触媒の Na/Al 比を大きくすると，酸強度に関係なく起こる 2-PA 脱水反応の活性は緩やかに低下した．これに対して，強い Brønsted 酸点で起こるクメン分解反応の活性は，Na/Al 比が 0.6 以上で著しく低下した．この結果から，低い Na/Al 比では強い Brønsted 酸点が優先的に Na^+にイオン交換されることが分かった．NaHZSM-5 触媒を用いて LDPE 接触分解反応を行った際の C_2-C_5 オレフィン収率を Table 1 に示す．C_2 オレフィン(エチレン)の収率は Na/Al 比が 0.6 までは 11%以上であったが，これ以上 Na/Al 比が大きくなると著しく低下した．一方，C_3 オレフィン(プロピレン)の収率は Na/Al 比が 0.6 で最大となった．また，C_2-C_5 オレフィン収率は Na/Al 比が 0.6~0.8 で最大となった．とくに，高い C_2および C_3のオレフィン収率を示した Na/Al 比が 0.6 の NaHZSM-5 触媒は，LDPE から工業的に有用な低級オレフィンを得る触媒として適切であることが分かった．さらに，この触媒の BTX(ベンゼン，トルエン，キシレン)収率(7.73%)は HZSM-5 触媒の場合(13.87%)よりも非常に低くかった．そのため，Na/Al 比が 0.6 の NaHZSM-5 触媒では低級オレフィンの重合・脱水素環化反応が進行しにくく，高い低級オレフィン収率が得られたと考えられる．

表 1　Na/Al 比が異なる NaHZSM-5 触媒による LDPE 分解反応における低級オレフィン収率

Na/Al ratio	C_2-C_5 olefins yield (%)		
	C_2	C_3	C_2-C_5 total
0	13.03	22.14	50.30
0.4	11.85	24.16	54.83
0.6	11.38	29.66	64.47
0.8	5.91	26.95	64.72
1.0	3.03	10.65	33.65

謝辞

本研究の成果は，新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)グリーンイノベーション基金のプロジェクトを住友化学株式会社と共同で推進することで得られたものである．

文献

1）上道芳夫，加賀慎之介，神田康晴，*ファインケミカル*, **46** (12), 44-51 (2017).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

ニトリルゴム分解菌の探索およびゴム分解酵素の機能解析

（福島大・共生システム理工）中荒井拓真（なかあらいたくま）、千葉剛大（ちばたけひろ）、○杉森大助（すぎもりだいすけ）

1. 緒言

アクリロニトリル・ブタジエンゴム（ニトリルゴム：NBR）は、アクリロニトリル(AN)とブタジエン(BD)の共重合体である(図 1)。NBR はオイルシールやパッキン、使い捨てゴム手袋など幅広い分野で利用されている。一方、NBR 製品の製造過程で生じる余剰端材は製品とほぼ同量と廃棄率が極めて高く、国内では少なくとも年間約 10 万トンが廃棄されている。廃棄 NBR のリサイクル法が確立されておらず、大部分が焼却処分されていることが課題となっている。そこで発表者らは、NBR のバイオリサイクル法の開発を目指し、NBR 分解菌の探索および NBR 酵素分解メカニズム解明を目的に研究を行ってきた。本発表では、当研究室で分離した NBR 分解菌 *Gordonia* sp. J1A 株による NBR 酵素分解に関して得られた知見を報告する。

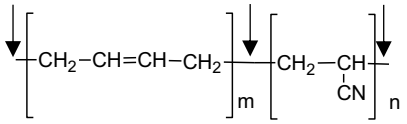


図 1. NBR の化学構造

矢印：酵素によって分解される位置

2. 実験

NBR 製品製造端材（wNBR)を C、N 源とした無機培地を用いて土壌等から NBR 分解菌を探索した。NBR 分解活性は wNBR シート（1 cm 角×1 mm 厚）の分解前後の乾燥重量変化により評価した。NBR 分解菌の分類学上の同定は 16*S* rDNA 解析により行った。NBR 分解の代謝経路と分解に関与する酵素を明らかにするため NBR 分解酵素の局在性試験、精製条件検討、分解生成物分析を行った。酵素活性は上述と同様に酵素反応前後の NBR シートの乾燥重量変化により評価した。酵素反応後の気相、水相、沈殿物について IR、 NMR、 MALDI-TOFMS 等を用いて分解生成物の同定を試みた。

3. 結果および考察

37℃、1 週間培養で wNBR を 6.5%分解した放線菌 *Gordonia* sp. J1A 株を取得した。培養条件検討により、本菌株は wNBR を最大で 11%分解した。分解後の wNBR シート表面を SEM、 AFM 観察した結果、シート表面に直径 5-10 mm×深さ 3 mm 程度の分解孔が多数観察された。

NBR 分解酵素の局在性試験の結果、NBR 主鎖分解酵素は細胞表層に局在していることがわかった。細胞膜画分を界面活性剤で可溶化後、2 種類のカラムクロマトグラフィーにより目的酵素を精製し、NBR の酵素分解試験を行った。その結果、pH 8、 37℃、 24 h で NBR を 1.5%分解した。また、酵素反応にともない O_2 消費とアルデヒド生成が認められた。IR 分析の結果、シート表面に存在していた-CN 基の減少が認められた。酵素反応によって wNBR 中の AN ユニットが 39 wt%から 34 wt%に減少したという結果を与えた ^{13}C-NMR 分析結果とよく一致した。これらの結果から、AN ユニットの両側の C-C 結合が切断されることにより AN ユニットが遊離したものと考えられる(図 1)。酵素反応後の気相を GC-MS 分析した結果、シアノ基を含む芳香族化合物が検出された。同化合物は NBR の熱分解生成物として報告例があることから、酵素反応においても NBR 熱分解と同様の反応が起こっている可能性が考えられた。さらに、酵素反応によって NBR 中に含まれるカーボンブラックと分解生成物と考えられる乳白色物質の沈殿の生成が観察された。乳白色沈殿を IR 分析した結果、CN 基を含まず、-OH、C=C 結合を持つエステルの可能性があると推定した（図 2)。酵素反応後の水相を MALDI-TOFMS 分析した結果、1、2 個の O 原子を含む分子量 500～3000 程度の NBR オリゴマー(繰り返し単位 5～25 程度)と予想される物質が検出された。

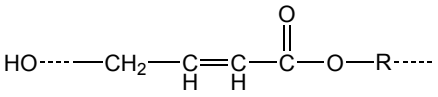


図 2. 分解生成物の予想構造

謝辞

本研究は（財）発酵研究所（IFO）および(独) 環境再生保全機構（ERCA）の環境研究推進費（JPMEERF20221005）の支援を受け実施した。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

ニトリルゴムの酵素分解メカニズムの推定

（福島大・共生システム理工）○千葉剛大（ちばたけひろ）、中荒井拓真（なかあらいたくま）、杉森大助（すぎもりだいすけ）

1. 緒言

ニトリルゴム（NBR）はアクリロニトリルと1,3-ブタジエンから合成される共重合体であり、オイルシールやグローブなどとして自動車産業や医療、食品、半導体産業など広く利用されている石油由来製品である。NBR 廃棄物の処分方法は焼却や埋立が主であり、これに代わる有効なリサイクル方法の開発が望まれている。本研究では、当研究室で取得した NBR 分解放線菌 *Gordonia* sp. J1A 株の NBR 分解酵素遺伝子の推定を行った。

2. 実験

2-1. NBR 分解酵素遺伝子の推定

J1A 株培養菌体からゲノム DNA を抽出し、DNBSEQ（ショートリード）および GridION（ロングリード）により J1A 株の全ゲノム配列を解読、取得した（実験 1）。次に、NBR 製品製造端材（wNBR）添加有無による培養にて抽出した全 RNA 由来の cDNA ライブラリを調製した。cDNA ライブラリを DNBSEQ-G400（2×100 bp）に供することにより発現遺伝子の塩基配列情報を取得した。実験 1 で得られた全ゲノム配列に cDNA ライブラリの配列情報をマッピングすることで、発現遺伝子とそれらのリード数を取得した。正規化した各遺伝子のリード数から wNBR の添加によって発現量が上昇した遺伝子を見出した（実験 2）。

2-2. 組換え NBR 分解酵素による wNBR 分解試験

J1A 株 NBR 分解酵素遺伝子を 発現プラスミドベクター pET24a に組み込み、宿主大腸菌 C43 株により組換え発現を試みた。TB 培地（400 mL）にて 37°C、3 h 振とう培養後、0.5 mM IPTG 添加し、さらに 30°C、4 h 振とう培養することで DUF の発現誘導を行った。遠心分離により菌体（10 g-wet）を回収し、100 mL の 20 mM Tris-HCl 緩衝液（pH 8.0）で懸濁し、氷上で超音波処理（20 kHz, 200 W, 10 min）することで細胞を破砕した。細胞破砕液全量に wNBR 約 250 mg（乾燥重量）を添加し、37°C で 24 h 振とう（160 min^{-1}）することにより酵素反応を行った。反応後、wNBR を回収し、水洗 3 回、真空デシケーター乾燥（48 h）を行い、反応前後の乾燥重量変化から分解率を算出した。

3. 結果および考察

3-1. NBR 分解酵素遺伝子の推定

実験 1 から、J1A 株のゲノムには石油分解菌が所持しているアルカン水酸化酵素 alkane 1-monooxygenase（alkB）[1] が見出された。一方、天然ゴム分解酵素（Lcp）[2] 遺伝子を持たないことがわかった。実験 2 から wNBR 添加培養によって転写量が約 7 倍上昇した遺伝子として DUF（Domain of unknown function）を見出した。一方、alkB 遺伝子 の転写量は wNBR の有無に影響を受けないことがわかった。DUF は Sec 分泌シグナルを有する 293 残基からなるタンパク質であり、そのアミノ酸配列を相同性検索にかけた結果、オキシゲナーゼ MpaB ファミリーと高い相同性を示した。一方で、Lcp[2] とのアミノ酸配列相同性は 12.8%と極めて低いことから、DUF は オキシゲナーゼ MpaB ファミリーに属する新規 NBR 分解オキシゲナーゼであると推定した。

3-2. 組換え NBR 分解酵素による wNBR 分解試験

組換え体細胞破砕液を用いた酵素反応（pH 8.0、37°C、24 h）を行った結果、 wNBR を 0.2% 分解したことから、DUF が NBR 分解酵素であることが確認できた。しかしながら、組換え発現させた DUF の大部分は宿主大腸菌細胞質内で不溶化していたことから、今後可溶性発現量を向上させる必要がある。

参考文献

1) *Lo Piccolo L., et al.*, *Appl Environ Microbiol*, **77**, 1204-13 (2011).
2) Hiessl S., *et al.*, *Appl Environ Microbiol*, **80**, 5231-5240 (2014).

謝辞

本研究は、（財）発酵研究所（IFO）および(独)環境再生保全機構（ERCA）の環境研究推進費（JPMEERF20221005）の支援を受け実施した。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

トランスエステル化と非環式ジエンメタセシス重合による ポリエステルのアップサイクル

（都立大院理）○田中（たなか） 麻斐（あさひ）・荻原（おぎわら） 陽平（ようへい）・野村（のむら） 琴広（ことひろ）

１．緒言

近年，資源循環型社会の実現に向けた研究，特に分解・再利用可能な高分子機能材料の創製 [1]と汎用プラスチックのケミカルリサイクルが注目を集めている．しかし，PET [poly(ethylene terephthalate)] の解重合にみられる様に，従来手法の多くは過剰の酸や塩基，高温条件が必要で，比較的温和な条件下で精製の容易なプロセスを実現する高性能触媒の開発が求められている．当研究室では，植物油のトランスエステル化に高活性・高選択性を示すハーフチタノセン触媒 Cp'$TiCl_3$ (Cp' = Cp, Cp*)を見出し，同触媒によるポリエステルの解重合反応へ展開している [2]．本研究では，$CpTiCl_3$ 存在下，当研究室で合成したバイオベースポリエステル [3]や汎用の PET と各種アルコールとの解重合を検討した．またアルケン-1-オールとの反応で得られる非共役ジエンをルテニウム触媒による非環式ジエンメタセシス重合（ADMET 重合）とつづくオレフィン水素化により，異なるポリエステルへと変換した．

２．実験

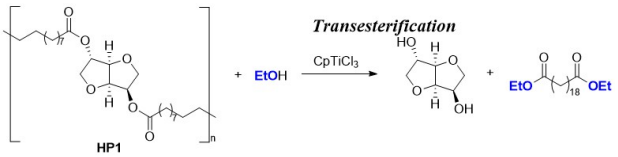
窒素雰囲気下のグローブボックス中，封管型反応容器に所定量のポリエステル，アルコール，触媒を加え，加熱撹拌することで解重合を行なった．メタセシス重合はグローブボックス中，Hoveyda- Grubbs 触媒とモノマーを加え，液体窒素で適宜凍結脱気しながら加熱撹拌した．得られた不飽和ポリマーの水素化は Wilkinson 触媒を用いた．生成物は ^1H および ^{13}C NMR スペクトルにより同定し，ポリマーは GPC により分子量・分子量分布を測定した．

３．結果および考察

$CpTiCl_3$ 触媒存在下，バイオベースポリマー**HP1** とエタノールとのトランスエステル化・解重合が定量的に進行した（Table 1, entry 1, 150 °C, 6 h）．無触媒や 100 °C の条件では反応は進行せず，120 °C では反応が完結しなかった（entry 2–4）．0.5 mol%まで触媒量を低減しても，解重合が進行した（entry 5）．PET と各種アルケン-1-オールとのトランスエステル化が定量的に進行し（180 °C，24 h），対応する α,ω-非共役ジエンを得た（**Scheme 1**）．

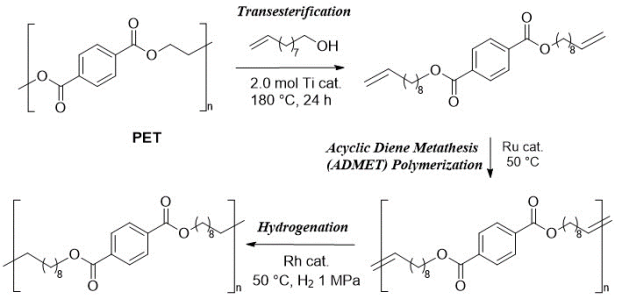
得られたジエンモノマーの Ru 触媒による ADMET 重合により，分子量の揃った高分子量体を与え，Rh 触媒による水素化で飽和ポリエステルへと変換した．また，引張試験により機械特性を測定した（**Scheme 2**）．発表では詳細を報告する．

Table 1. Depolymerization of **HP1** by $CpTiCl_3$ catalyst.[a]

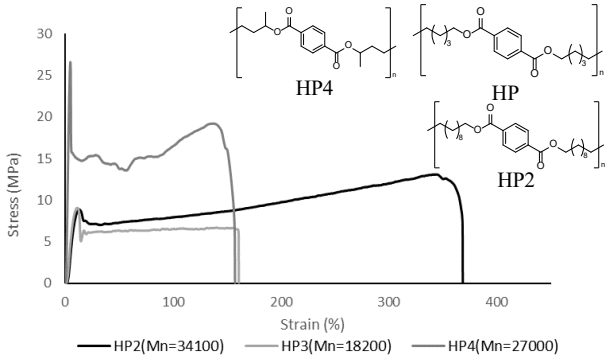


entry	cat. (mol%)	temp. (°C)	conv. (%)	yield [b] (%)
1	1.0	150	>99	96
2	0	150	-	-
3	1.0	100	2	2
4	1.0	120	77	70
5	0.5	150	>99	>99

[a]Conditions: HP1 (100 mg, M_n = 16900–20900, M_w/M_n = 1.59–2.06) and EtOH (2 mL). [b]Yield based on the diester estimated by ^1H NMR spectra.



Scheme 1. Upcycling of PET via transesterification and ADMET polymerization



Scheme 2. Tensile test of polyesters from PET

References

1) K. Nomura, N. W. B Awang, *ACS Sustainable Chem Eng.*, **9**, 5485 (2021).
2) K. Nomura, T. Aoki, Y.; Ohki, S. Kikkawa, S. Yamazoe, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **10**, 12504 (2022).
3) a) K. Nomura., Chaijaoroen. P., Abdellatif, M. M., *ACS Omega*, **5**, 18301 (2020). b) M. Kojima, M. M. Abdellatif, K. Nomura, *Catalysts*, **11**, 1098 (2021).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

インターナショナル sess.

[2D01-2D04] インターナショナル sess. (4)

座長:桑原 泰隆(大阪大学)

2023年10月27日(金) 09:00 〜 10:15 D会場 (7F-701号室)

[2D01] Impact of carbon-cobalt-acid combination to produce synthetic fuel from syngas

○Md Shahajahan Kutubi[1], Katsutoshi Sato[1], Satoshi Inagaki[2], Yoshihiro Kubota[2], Katsutoshi Nagaoka[1] （1. Graduate School of Engineering, Nagoya University, 2. Division of Materials Science and Chemical Engineering, Yokohama National University）

09:00 〜 09:15

[2D02] 極性勾配反応場でのスピロピランによる二酸化炭素吸脱着の光制御

○田代 啓悟[1]、大鳥 誠生[1]、里川 重夫[1] （1. 成蹊大学）

09:15 〜 09:30

[2D03] 電場を用いた低温での CO_2回収・再資源化のための二元機能触媒の開発

○友澤 慧大[1]、津野地 直[2]、上田 忠治[1]、小河 脩平[1] （1. 高知大学、2. 広島大学）

09:30 〜 09:45

[2D04] 錯体触媒による二酸化炭素の変換・利用技術開発

○兼賀 量一[1] （1. 産業技術総合研究所）

09:45 〜 10:15

©公益社団法人 石油学会

Impact of Carbon-Cobalt-Acid Combination to Produce Synthetic Fuel from Syngas

(Nagoya Univ.[1], Yokohama National Univ.[2]) ○KUTUBI Md. Shahajahan[1], SATO Katsutoshi[1], INAGAKI Satoshi[2], KUBOTA Yoshihiro[2] and NAGAOKA, Katsutoshi[1]

1. Introduction

Recently, it has been emphasized on reducing of CO_2 that enforces global warming, which empowers the drawback in global development sustainability goals and hence, CO_2 to important materials is the emerging topic. Among them, synthetic fuel (SF), aliphatic hydrocarbons (HCs): CH_4, LPG: C_2-C_4, and liquid fuel (LF): C_5-C_{19}, is renowned as clean, green and e-fuel, which is considered carbon neutral for the SF production by Fischer Tropsch Synthesis (FTS) from syngas (SG): CO/H_2, derived by renewable energy mediated electrolysis of captured CO_2 and H_2O. In-spite of numerous reports on catalytic systems to produce such LF, they are still less cost-effective owing to low LF yield with high by-product, greenhouse gas: CH_4 and CO_2. Besides, product selectivity control is a major problem for catalyst deactivation to synthesize LF.[1)] Therefore, suitable catalyst engineering is highly demanded for SF and LF manufacturing under the control of the FTS product selectivity. Here, we disclosed the investigation on the significant role of carbon-cobalt-acid pattern in hybrid Co catalysts (**HCCs**) in the control of FTS product selectivity and one-step FTS process for high LF selectivity and yield.

2. Experimental

$30Co_C$**AlZ$_x$** or $30Co_N$**AlZ$_x$** (**Z$_x$** = H^+ZSM5, x = Si/Al ratio, **Al** = γ-Al_2O_3), was prepared as i) firstly, synthesis of $30Co_C$**Al** or $30Co_N$**Al** by impregnation of C-related $Co(acac)_2$ complex in THF or C-free $Co(NO_3)_2$ in H_2O into γ-Al_2O_3, followed by Ar or air-treatment, and ii) hybridization of 1g $30Co_C$**Al** or $30Co_N$**Al** with 2g **Z$_x$** (x = 140,100, 40, 15) or SiO_2 by powdering palletization and H_2-reduction at 500ºC/1h. Then they were characterized by HRTEM, H_2TPR, NH_3-TPD *etc.*, and tested in a fixed-bed reactor at H_2:CO = 2:1, W/F = 10 (g_{Co}·h)/mol, 1.0 MPa and 230°C for 20 h. All species were quantified and identified in online/offline TCD/FID-GC/GC-MS.

3. Result and Discussion

After preparation of hybrid catalyst Co_C**AlZ$_{140}$**, its characterization by HRTEM and H_2-TPR ratified the C-species surrounding the Co nanoparticles (NPs) and at the interface of Co NP and Al_2O_3 support, resulting in the decrease of metal-support-interaction.[2)] Here, we investigated NH_3-TPD of **HCCs** and the results as shown in Fig. 1 revealed the increase of acid sites with the change of Si/Al ratio.

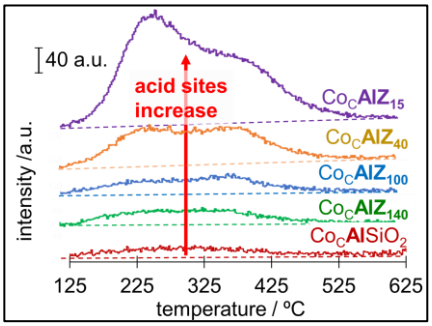


Figure 1. NH_3-TPD profiles of **HCCS**.

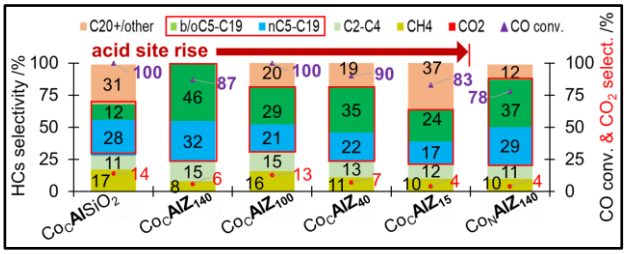


Figure 2. Activity and product selectivity for **HCCs**-catalyzed FTS.

Figure 2 disclosed the results of catalytic evaluation of **HCCs** in FTS reaction. Here Co_C**Al**SiO_2 having low acid sites compared to Co_C**AlZ$_{140}$** gave low LF, C_5-C_{19} selectivity with high CH_4, CO_2, wax and C_{20}+/others, while Co_C**AlZ$_{140}$** afforded high LF, ~78% selectivity with low CH_4 and CO_2 having 100±1% C-balance for sufficient hydrocracking in one step FTS. When relative to Co_C**AlZ$_{140}$**, the acid sites increased in Co_C**AlZ$_x$** (x = 100, 40,15), their FTS results individually showed low LF selectivity, but high selectivity to C_{20}+, wax, CH_4. These results suggest that the number of acid sites plays a great role in the control of FTS product selectivity. On the other hand, C-free Co_N**AlZ$_{140}$** also disclosed low LF with high C_{20}+/others. Therefore, such results explored that the impact of carbon-cobalt-acid combination governs the control of FTS product selectivity and the modest Co_C**AlZ$_{140}$** afforded high LF yield, ~60% in one step FTS process.

1) W. D. Shafer *et al.*, *Catalysts*, **9**, 259 (2019).
2) M. S. Kutubi *et al.*, 132nd Catalyst Symposium, Catalysis Society of Japan, Hokkaido, 2023, 1G03.

Acknowledgement: NEDO funded this research.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

Photo-Triggered CO_2 Capture/Release Mode Change by Using Photochromic Spiropyran in the Polar Gradient Environment

(Seikei Univ.) ○Keigo Tashiro, Masaki Otori, Shigeo Satokawa

1. Introduction

Carbon recycling technologies, in which carbon dioxide (CO_2) is converted into useful chemicals and fuels *via* industrial catalytic reactions, is a promising strategy to realize the carbon neutrality. In these catalytic processes, a stream of reactant CO_2 with high concentration is required, however, the concentration of CO_2 in the air is only ca. 400 ppmv. Hence, a CO_2 concentration system is also one of the most important processes in carbon recycling. At the present stage, "*Direct Air Capture*" is practical for the concentration of CO_2, while quite a lot of energy consumption of 178.3 kJ mol^{-1} on heating to release CO_2 is required. For the widespread application of carbon recycling, a novel CO_2 concentration system with lower energy consumption is strongly desired.

To overcome this issue, photo-driven CO_2 adsorption/desorption systems with photochromic molecules is considered as one of the most useful strategies.[1] In this context, we succeeded in fabrication of an exceptional photo-driven CO_2 capture/release system by the combination of utilizing the photochromic 1,3,3-trimethylindolino-8'-methoxybenzopyrylospiran (SP, **Figure 1a**) and constructing polar gradient field *via* supramolecular approach.[2] We also demonstrated the CO_2 capture/release phenomena by both experimental and computational techniques.

2. Experimental

An aqueous solution containing cetyltrimethylammonium cation (CTA^+) was unhurriedly added to the suspension of montmorillonite (**Mt**) to afford CTA^+-intercalated **Mt** (**CTA^+/Mt**). The obtained **CTA^+/Mt** was mixed with SP in toluene in a dark and dried to afford SP-introduced **CTA^+/Mt** (**SP/CTA^+/Mt**). The introductions of CTA^+ and SP were confirmed by X-ray diffraction (XRD) and UV-Vis spectroscopies. The photo-isomerized merocyanine (MC, **Figure 1a**)-introduced **CTA^+/Mt** (**MC/CTA^+/Mt**) was produced by the photo-irradiation ($\lambda < 325$ nm) using 300 W Xe lamp.

The CO_2 adsorption abilities of **SP/CTA^+/Mt** and **MC/CTA^+/Mt** were tracked by measuring CO_2 adsorption-desorption isotherms. The interaction of CO_2 with SP or MC was theoretically demonstrated by density functional theory (DFT) calculation with the basis set of ωB97XD/6-31+G(d,p).

3. Results and Discussion

The XRD measurements of **Mt** and **CTA^+/Mt** revealed that the interlayer distance of **CTA^+/Mt** (0.99 nm) was larger than that of **Mt** (0.30 nm), indicating that CTA^+ was successfully inserted into the interlayer of **Mt**. For **SP/CTA^+/Mt**, absorption bands around 300 and 400–600 nm appeared, which implies that SP exists in the hydrophobic region constructed by CTA^+. The CO_2 adsorption isotherms of the prepared materials strongly propose that only SP possesses CO_2 adsorption ability among the components in the system, and photo-triggered mode changes of CO_2 capture and release could be achieved (**Figure 1b**). Notably, 4.72×10^{-5} mol g^{-1} of CO_2 remained even after desorption at $p/p_0 = 0$. The residual CO_2 indicates that some CO_2 is captured by SP through electronic interaction. The existence of electronically trapped CO_2 was reasonable because DFT calculation also implied that SP could interact with CO_2 by not only weak physical interaction but also electronic interaction.

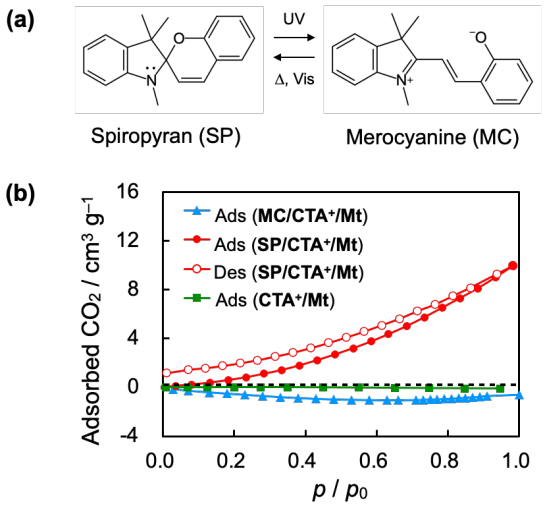


Figure 1. (**a**) Chemical structures of SP and MC utilized in this study. (**b**) CO_2 adsorption-desorption isotherms for **CTA^+/Mont**, **SP/CTA^+/Mont**, and **MC/CTA^+/Mt**.

Acknowledgement

This work was supported by JSPS KAKENHI Grant Number JP23K13828.

1) Y. Qiao, J. J. Bailey, Q. Huang, X. Ke, C. Wu, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 158, 112079 (2022).
2) K. Tashiro, M. Otori, S. Satokawa, *Chem. Commun.*, 59, 4304–4307 (2023).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

Development of bi-functional catalyst for CO_2 capture and its conversion at low temperature under an electric field

(Kochi Univ.*, Hiroshima Univ.**)
○Keidai Tomozawa*, Nao Tsunoji**, Tadaharu Ueda*, Shuhei Ogo*

1. Introduction

The development of new technologies for reduction of CO_2 emissions must be necessary to achieve the carbon neutrality by capturing CO_2 from exhaust gases in power plant/industry and converting it into useful substance (*e.g.* CO). The Pt-Na/Al_2O_3 worked as a dual-functional material for CO_2 capture and its conversion into CO under isothermal condition at 623 K.[1] However, heating at 623 K is still an issue from a carbon neutral point of view. On the other hand, we have succeeded in promoting the reverse water gas shift reaction below 500 K under an external electric field.[2] Based on the idea that the electric field assisting system could realize the isothermal CO_2 capture and conversion system at low temperatures. We have developed new low-temperature reaction system with an efficient bi-functional catalyst in this research.

2. Experimental

Pt-M/TiO_2 (M = Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba) catalysts were prepared by using co-impregnation method. 3 wt% Pt and 5 wt% M loaded. Structure and CO_2 adsorption capacity of the prepared catalysts were evaluated by XRD and TG-DTA, respectively. Before the catalytic activity tests, catalysts (100 mg) were reduced at 573 K for 30 min under hydrogen flow. CO_2-H_2 alternating supply tests were conducted using a fixed-bed flow-type reactor at 423 K. After adsorption of CO_2 on the catalyst by supplying a diluted CO_2 gas (CO_2:Ar = 1:4), a diluted H_2 gas (H_2:Ar = 3:4, total flow rate = 70 mL min^{-1}) flew for 27 min under the direct current electric field (5 mA). The produced gas was sampled every 5 min during the H_2 supply to analyze by GC-FID equipped with a methanizer.

3. Result and discussion

The Pt-Na/TiO_2 exhibited the highest CO_2 adsorption capacity from TG-DTA measurements. Fig. 1 shows the integrated formation amounts of products per gram of the Pt-Na/TiO_2 used during H_2 supply under the electric field at 423 K after CO_2 adsorption. Under the electric field, the adsorbed CO_2 was converted into CO without CH_4 formation even at 423 K, although *ca.* 25% adsorbed CO_2 was just desorbed without any reaction. Moreover, the similar amount of CO formed even in the second CO_2-H_2 alternating supply test. The Pt-Na/TiO_2 catalyst system under the electric field should be promising for the CO_2 capture and its selective conversion to CO at low-temperature.

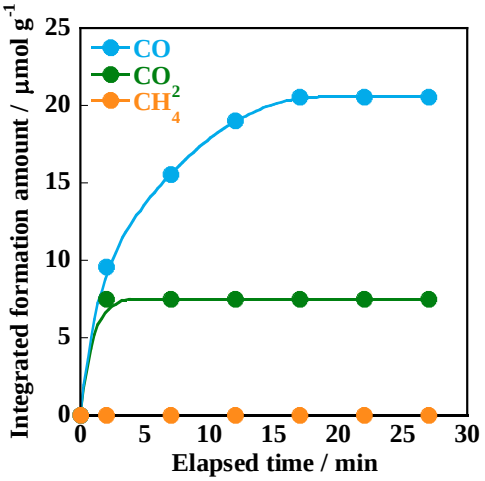


Fig. 1 Integrated formation amounts of products during H_2 supply over the Pt-Na/TiO_2 catalyst under the electric field at 423 K after CO_2 adsorption.

Acknowledgements: This research was supported by the NEDO Feasibility Study Program/Uncharted Territory Challenge 2050 (20M1E05Y).

1) L. Li *et al.*, *ACS Catal.*, 2022, 12, 2639.
2)K. Tomozawa *et al.*, 52nd Petroleum-Petrochemical Symposium of JPI, 1A01, 2022.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

Development of molecular catalyst for CO_2 conversion and utilization

（AIST）Ryoichi Kanega

1. Introduction

Recently, formic acid (formate) and methanol, which are produced from CO_2 and H_2, have attracted increasing attention for their function as H_2 storage materials. In particular, an H_2 storage system utilizing the interconversion of CO_2 and formic acid (or formate), named chemical hydrogen battery, was proposed. The system stored H_2 via CO_2 hydrogenation to produce formic acid (or formate) and released H_2 via formic acid (or formate) dehydrogenation. Beller et al. reported a catalytic system that was prepared by combining lysine with Mn-based molecular catalysts and pincer ligands to achieve 10 charging–discharging cycles.[1] In addition, our research group developed bifunctional Ir-based molecular catalysts that could drive a chemical hydrogen battery.[2]

In this presentation, we introduce Ir complex with amide ligands for CO_2 hydrogenation and formic acid dehydrogenation,[3)-4)] which are related to chemical hydrogen batteries. We also introduce an electrochemical device that can directly charge and discharge electricity based on the chemical hydrogen battery concept.[5]

2. CO_2 hydrogenation and formic acid dehydrogenation

In CO_2 hydrogenation (Figure 1), **1** bearing a simple amide ligand showed moderate catalytic acidity. **2** with the modified ligand exhibited twice as much catalytic activity compared to **1**. Moreover, **2** showed higher activity under mild conditions than Ir complexes having bipyridine and pyridyl-imidazoline type ligands (TOF: 167 h^{-1}).

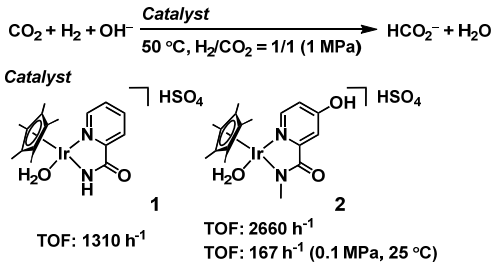


Figure 1. Ir catalysts for CO_2 hydrogenation.

In formic acid dehydrogenation (Figure 2), when using 1 M HCO_2H, **1** and **3** had similar catalytic activity. In contrast, when using 6 M HCO_2H, differences in catalytic performance were observed: while **1** could not decompose all formic acid, **3** could decompose most formic acid. This indicates that substituents on the nitrogen have an effect on catalytic durability.

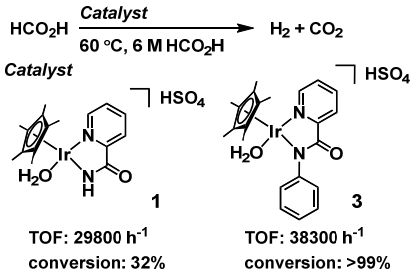


Figure 2. Ir catalysts for formic acid dehydrogenation.

X-ray structural analysis indicated that H^+ on N of the amide ligand was deprotonated at complex formation and an anion was formed. Ir complexes having amide ligands showed high activity for both reactions due to the electron donating effect of the anions.

3. Battery using CO_2 redox

Charging–discharging tests were conducted at 2 mA cm^{-2} using a **2**-**3**/$KHCO_3$ solution as the anolyte and a $MnSO_4/V^V/H_2SO_4$ solution as the catholyte (Table 1). Comparing the discharge capacity and capacity retention, **3** showed a higher value of 1.63 mAh. Without catalyst, the discharge capacity was 0.02 mAh, which means that a catalyst is necessary for the battery.

Table 1. Performances of battery using CO_2 redox with Ir catalysts

Catalyst	Discharge capacity (mAh)	Capacity retention (% $cycle^{-1}$)
2	1.32	96.6
3	1.63	> 99.9
—	0.02	—

References

1) D. Wei, R. Sang, P. Sponholz, H. Junge, M. Beller, *Nat. Energy* **2022**, *7*, 438-447.
2) J. F. Hull, Y. Himeda, W.-H. Wang, B. Hashiguchi, R. Periana, D. J. Szalda, J. T. Muckerman, E. Fujita, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 383-388.
3) R. Kanega, N. Onishi, D. J. Szalda, M. Z. Ertem, J. T. Muckerman, E. Fujita, Y. Himeda, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 6426-6429.
4) R. Kanega, M. Z. Ertem, N. Onishi, D. J. Szalda, E. Fujita and Y. Himeda, *Organometallics* **2020**, *39*, 1519.
5) R. Kanega, E. Ishida, T. Sakai, N. Onishi, A. Yamamoto, H. Yasumura, H. Yoshida, H. Kawanami, Y. Himeda, Y. Sato, A. Ohira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, e202310976.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

インターナショナル sess.

[2D05-2D07] インターナショナル sess. (5)

座長:藪下 瑞帆(東北大学)

2023年10月27日(金) 10:30 ～ 11:30 D会場 (7F-701号室)

[2D05] Reductive amination of acetal-protected 2,5-diformylfuran to synthesize 2,5-bis(aminomethyl)furan using Co_2P Nanorods

○Nirupama Sheet[1], Ryota Osuga[1], Satoshi Suganuma[1], Atsushi Fukuoka[1], Takato Mitsudome[2], Kiyotaka Nakajima[1] （1. Institute for Catalysis, Hokkaido University, 2. Department of Materials Engineering Science, Graduate School of Engineering Science, Osaka University）

10:30 ～ 10:45

[2D06] 2,5-ヘキサンジオンの分子内アルドール縮合反応における La修飾アルミナ触媒の効果

○凌 子健[1]、西村 俊[1] （1. 北陸先端科学技術大学院大学）

10:45 ～ 11:00

[2D07] 木質系バイオマスの再資源化に向けた各種反応と固体触媒の設計

○高垣 敦[1] （1. 横浜国立大学）

11:00 ～ 11:30

©公益社団法人 石油学会

Reductive amination of acetal-protected 2,5-diformylfutan to synthesize 2,5-bis(aminomethyl)furan using Co_2P Nanorods

(Hokkaido University*, Osaka University**) ○ Nirupama Sheet*, Ryota Osuga*, Satoshi Suganuma*, Atsushi Fukuoka*, Takato Mitsudome**, Kiyotaka Nakajima*

1. Introduction

Recently, the conversion of biomass-derived substrates into nitrogen-containing compounds, specifically primary amines, has gained tremendous attention.[1] 2,5-Bis(aminomethyl)furan (BAMF) is one of the most versatile diamines in the polymer industry, which can be obtained by reductive amination of 2,5-diformylfuran (DFF).[2] Highly reactive formyl groups in DFF causes oligomerization with *in-situ* formed primary amine during the reaction, resulting in low selectivity to BAMF. In addition, the lifetime and stability of catalysts are insufficient, mainly due to the poisoning of active sites by the adsorption of NH_3 and the deposition of carbon species.[3] Herein, we have explored an acetal protection strategy for the stepwise synthesis of BAMF by reductive amination of acetal-protected DFF (PD-DFF) using an air-stable and reusable Co_2P nanorods (NRs) catalyst and concentrated solutions (~10 wt%).

2. Experimental

PD-DFF was prepared by the acetalization of DFF with 1,3-propanediol (PD). Co_2P NRs were synthesized via solvothermal method following an earlier reported process.[4] The reductive amination of PD-DFF to acetal protected amionomethylfuran (PD-AMF) was conducted using Teflon-lined stainless steel autoclave reactors. A mixture of substrate (PD-DFF, 0.2 mmol), Co_2P NRs (4 mg), methanolic NH_3 solution (2 mL, 7 N), and water (1 mL) was stirred under pressurized hydrogen (0.5 MPa) at 120 °C for 2 h. After the reaction, the resulting mixture was diluted with ethyl acetate (50 mL) to dissolve all products and then analyzed by GC using chlorobenzene as an internal standard to quantify the products. The reductive amination of PD-AMF to BAMF was performed by almost the same experimental procedure as PD-AMF, where acetic acid was used as an additive.

3. Results and Discussion

The reductive amination of PD-DFF afforded PD-AMF selectively (> 90%) (Figure 1), while only humin-type byproducts were formed from DFF under the same reaction conditions, indicating that protecting the reactive formyl groups of DFF with an acetal functionality can significantly suppress the byproduct formation. The high stability of the six-membered ring acetal prevented the deprotection of PD-AMF even in the presence of water. Next, we designed the reaction route from PD-AMF to BAMF. To promote the partial hydrolysis of PD-AMF, the pH of the reaction mixture was controlled by the addition of acetic acid. BAMF was obtained selectively in high yield (94%) under the optimal conditions. The addition of acetic acid promoted partial deprotection of the acetal functionality of PD-AMF, leading to the rapid reductive amination to BAMF selectively. The Co_2P NRs showed outstanding performance compared to the state-of-art catalysts and can be reused several times without loss of its original activity. The present process can also be extended for the synthesis of BAMF from highly concentrated solutions of PD-DFF (10 wt%), thus making the process industrially feasible for the large-scale production of BAMF.

1) Zeng, H. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 1159-1161.
2) Xu, Y. M. *et al.*, *Green Chem.*, 2018, 20, 2697-2701.
3) Zhou, K. *et al.*, *ChemCatChem,* 2021, 22, 2074−2085.
4) Sheng, M. *et al.*, *JACS Au.*, 2021, 1, 501-537.

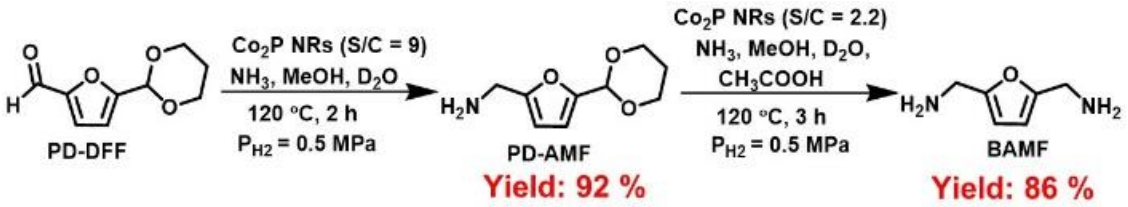


Figure 1. Reductive amination of PD-DFF with NH_3 in methanol-water (2:1, v/v) using Co_2P NRs.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

Effect of La-modified alumina catalyst on intramolecular aldol condensation reaction of 2,5-hexanedione

(Japan Advanced Institute of Science and Technology) ○Zijian Ling, Shun Nishimura

1. Introduction

Following to the demand of sustainable development and low carbon society, catalytic transformation of biomass-resources has been widely investigated in these decades.[1] Biomass-derived 3-methyl-2-cyclopentenone (MCP) was found as one of important intermediates for various natural products and gasoline additives. Here, the selective synthesis of MCP from 2,5-hexanedione (HD) over a bi-functional catalyst was investigated. In our previous studies, it has been demonstrated that alumina-based catalysts showed good performances for the intramolecular aldol condensation of HD to MCP with high yields and selectivity.[2] Therefore, this experiment mainly focuses on a further enhancement of alumina-based reactivity by genesis of Lewis acidity and/or acid-base nature on the surface of γ-Al_2O_3 by addition of various metals for the MCP production.[3]

2. Experimental

Boehmite (AlOOH, 1.0 g) was selected as the support precursor, and the 3wt% metal loaded-Al_2O_3 composite catalyst was prepared with metal nitrate resources by impregnation and successive thermal treatment. Then, the reactivity of 21 different metal-supported catalysts calcined at 600°C was compared. The reaction of HD to MCP was performed in an ACE pressure tube (18 mL vol.). At a typical procedure, 3 mmol of HD, 5 mL of 1,4-dioxane, and 50 mg of catalyst were introduced into a closed glass tube reactor, and then heated at 140 °C under vigorous stirring (500 rpm) in the oil bath.

3. Results and Discussions

As shown in **Figure 1**, 3wt% La-supported AlOOH calcined at 600°C showed the highest yield of 49% for MCP production from HD at present condition. Effect of calcination temperature and La loading amount were further investigated in the case of La/AlOOH. It was very interesting that those factors impacted the reactivity, and the 5wt% La/AlOOH calcined at 500°C served the highest yield of 60% at 84% conversion. As an advanced application, when a liquid-flow reactor system was examined using as-prepared La/Al_2O_3 catalyst, it worked stable for above 4 h with maintaining high HD yields; approximately 90%.

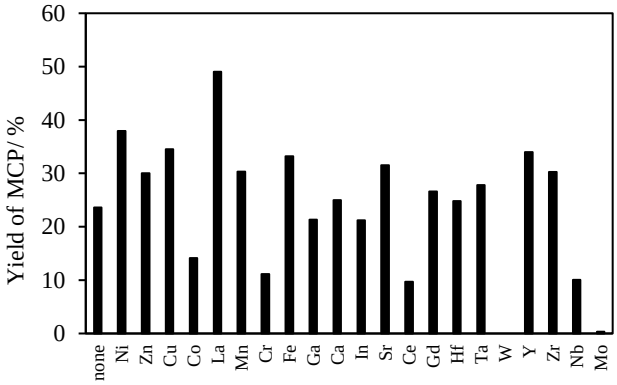
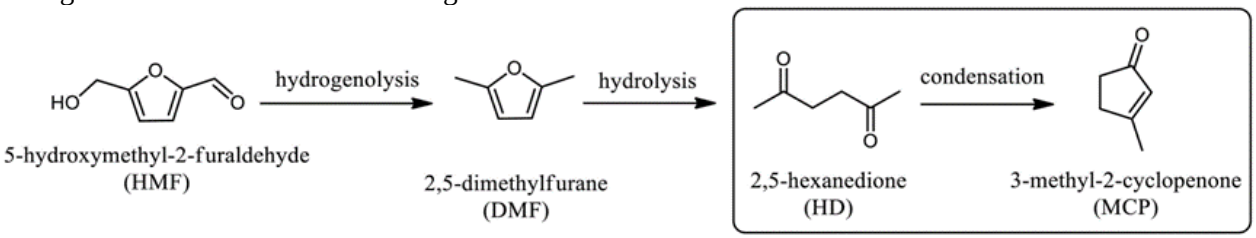


Figure 1. Yield of MCP for HD transformation over various 3wt% M-supported AlOOH catalysts calcined at 600°C.

The most active La-supported boehmite catalysts possessed a significantly large amount of basicity determined by using both phenolphthalein color indicator and benzoic acid poisoning experiments. Therefore, acid-base bi-functional catalysis can be expectable over La/Al_2O_3 composite. It can be concluded that a synergy from acidity on γ-Al_2O_3 and basicity on La can be contributed to the MCP production from MCP, significantly.

1) L. V. Romashov et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **6**, 8064 (2018).
2) S. Nishimura et al., *Fuel Proc. Technol.*, **196**, 106185 (2019); ibid., *Chem. Lett.*, **51**, 131 (2022).
3) S. Zhang et al., *Energy Technol.*, **9**, 2100653 (2021).



Scheme 1: Synthesis route from biomass−based HMF to MCP.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

Design of various reactions and solid catalysts for utilization of lignocellulosic biomass

(Yokohama Nat'l Univ.) ○Atsushi Takagaki

The conversion of lignocellulose, which is composed of cellulose, hemicellulose, and lignin, into fuels and useful chemical products involves a variety of reactions, and it is important to develop heterogeneous catalysts that can convert them efficiently and selectively. This presentation will highlight our previous work on the catalyst development for biomass conversion.

Fig. 1 shows representative reaction pathways for conversion of cellulose toward chemicals[1]. Cellulose is hydrolyzed to the monosaccharide glucose, which then undergoes various reactions to be transformed into raw materials for bioplastics such as 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA), lactic acid, and isosorbide.

Anhydroglucose was selectively obtained by reacting glucose in aprotic solvent with an ion-exchange resin Amberlyst-15, a strong Brønsted acid catalyst[2]. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) is also obtained via 3-deoxyglucosone intermediate when $HNbWO_6$ nanosheets solid Brønsted acid catalysts were used in water[3]. In early work on solid acid-base catalyzed synthesis of HMF from glucose, we reported a one-pot reaction in which a solid base (hydrotalcite) catalyzed glucose-fructose isomerization and a solid acid catalyst (ion-exchange resin) catalyzed the dehydration reaction in a later step[4].

The retroaldol condensation reaction of fructose gives trioses, glyceraldehyde and dihydroxyacetone. From these trioses, lactic acid is obtained via pyruvaldehyde intermediate. This reaction requires both Brønsted and Lewis acids, and we reported silica-supported Cr-Ti mixed oxides as a selective catalyst[5].

Glucose becomes a sugar alcohol sorbitol when reduced, and sorbitol undergoes isosorbide via 1,4-sorbitan intermediate through successive cyclodehydration reaction. Layered $HNbMoO_6$ is a solid acid catalyst we have developed that has strong Brønsted acid sites within the interlayers and functions well even in water[6]. It can also easily intercalate substrates such as alcohols. When the layered NbMo catalyst was used in the cyclodehydration of sorbitol in water, the intermediate 1,4-sorbitan was selectively obtained despite the sequential reactions[7]. This is attributed to the result that the intermediate is not easily intercalated again. The layered NbMo could also readily catalyze the epimerization of glucose to mannose as a heterogeneous catalyst[8].

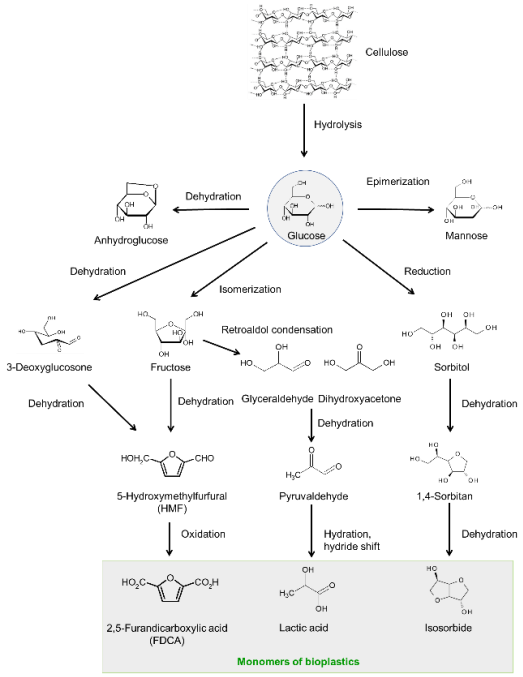


Figure 1 Reaction pathways for conversion of cellulose.

The layered NbMo could efficiently hydrolyze disaccharides in water[9], but it was difficult to degrade cellulose without modification. Therefore, a mechanochemical reaction was conducted to accelerate the solid-solid reaction, resulting in the high activity[10].

In addition, gas-phase hydrodeoxygenation using metal phosphide (Ni_2P/SiO_2) catalysts for upgrading of fast pyrolysis oil (bio-oil) will be also introduced in this talk.

1) A. Takagaki, *Catalysts*, **9**, 907 (2019). 2) A. Takagaki, K. Ebitani, *Chem. Lett.*, **38**, 650 (2009). 3) A. Takagaki, *Catalysts*, **9**, 818 (2019). 4) A. Takagaki, M. Ohara, S. Nishimura, K. Ebitani, *Chem. Comm.*, 6276 (2009). 5) A. Takagaki, H. Goto, R. Kikuchi, S.T. Oyama, *Appl. Catal. A*, **570**, 200 (2019). 6) C. Tagusagawa, A. Takagaki, S. Hayashi, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc*., **130**, 7230 (2008). 7) Y. Morita, S. Furusato, A Takagaki, S, Hayashi, R. Kikuchi, S.T. Oyama, *ChemSusChem*, **7**, 748 (2014). 8) A. Takagaki, S. Furusato, R. Kikuchi, S.T. Oyama, *ChemSusChem*, **8**, 3769 (2015). 9) A. Takagaki, C. Tagusagawa, K. Domen, *Chem. Comm.*, 5363 (2008). 10) S. Furusato, A. Takagaki, S. Hayashi, A. Miyasato, R. Kikuchi, S.T. Oyama, *ChemSusChem*, **11**, 888 (2018).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

製油所脱炭素化

[2B05] 製油所脱炭素化（1）

座長:秋本 淳(（一財）石油エネルギー技術センター)

2023年10月27日(金) 10:15 〜 10:45 B会場 (4F-404号室)

[2B05] 冷熱を活用する新しい大気中二酸化炭素回収技術の研究開発

○則永 行庸[1] （1. 名古屋大学）

10:15 〜 10:45

©公益社団法人 石油学会

冷熱を活用する新しい大気中二酸化炭素回収技術の研究開発

（名古屋大学・未来社会創造機構）則永（のりなが） 行庸（こうよう）

1. 2050年我が国の二酸化炭素回収・除去設備の導入状況を想像する

IEA Net Zero by 2050[1]に拠れば、2050年に炭素中立を達成するために回収すべき二酸化炭素量は、全世界で76億トンである。大気中からの二酸化炭素直接回収（Direct Air Capture、DAC）は、そのうちの9.8億トンとされる。

粗い仮定だが、我が国の現在の二酸化炭素排出シェアが、2050年の二酸化炭素回収・除去シェアと同じとすれば、2050年我が国が回収する二酸化炭素の量は、76×3.1%[2] ＝2.4億トン、そのうち DAC による二酸化炭素の除去量は、9.8×3.1%[2] ＝約3,000万トンと算出できる。

天然ガス生産等で既に商用化されている二酸化炭素回収設備の規模は、多くの場合、100万トン/年程度である[3]。これを標準的な商用機の規模とすれば、我が国においては、200基程度の二酸化炭素回収設備の設置を想定できる。

DAC は、文字通り大気中に含まれる希薄な二酸化炭素を捕捉し、濃縮するプロセスである。大気中の二酸化炭素の濃度は、約400 ppm(0.04%、40 Pa)であり、商用化実績のある二酸化炭素回収設備が対象としてきた天然ガスや燃焼排ガス中における二酸化炭素濃度より2から3桁も低い。

このことは、DAC の場合、同じ量の二酸化炭素を回収する際に処理するガスの量が、商用化実績のある多くの二酸化炭素回収プロセスと比較して2から3桁大きいことを意味する。

したがって、DAC の商用機の規模に関しては、既に商用化されている二酸化炭素回収設備の標準的な規模をそのまま当てはめるよりも、その処理ガス量の莫大さを考慮して、特段の根拠があるわけではないものの、数万～数十万トン/年というのが着地点としてありうるように思われる。

仮に、DAC 商用機設備の規模を20万トン/年とすれば、2050年我が国にも、150基程度の DAC 設備の存在を想像できる。

2. 冷熱を利用した DAC ～Cryo-DAC®～の開発

当研究室では、人為的かつ工業的な二酸化炭素回収が広く社会に実装される未来を見据え、二酸化炭素を選択的に吸収する液体開発をコア技術とし、化学吸収法による省エネルギー二酸化炭素分離回収プロセスの開発を行っている[4]。

競争力のある DAC プロセス開発という目標に対しては、様々な技術選択肢が考えられる。私たちは、二酸化炭素分離回収技術として最も成熟度の高い「化学吸収法」を選択した。

この意思決定を後押ししたのは、①超希薄な二酸化炭素であっても、化学反応による選択的な捕捉により、高純度の二酸化炭素の回収を期待できる、②大規模での実用化例があり、回収コストに与えるスケールメリットを期待できる、③水分が存在しても吸収性能には大きな影響を及ぼさない、④吸収液開発・二酸化炭素回収プロセス概念設計において当研究室で培ったノウハウがあること等である。

一方、最も懸念される点の一つは、吸収液の再生に必要なエネルギーが大きいことである。これは、化学結合を介して二酸化炭素を吸収する化学吸収法における、いわば固有の課題でもある。

化学吸収式 DAC の省エネ化を模索していた折に、液化天然ガス（LNG）を都市ガス原料として取り扱う都市ガス会社の方から、LNG を気化する際に周囲の熱を奪う冷熱が十分に利用されておらず、この未利用冷熱の活用が、LNG 導入以来の課題であることを知る機会を得た。そこで、LNG 冷熱を活用した化学吸収式 DAC プロセスについて検討を始めた[5]。

大きくは、図1に示す2つのアイデアを検討した。一つは減圧再生式で、LNG 冷熱を二酸化炭素の固化（ドライアイス化）に利用し、それによる減圧効果を利用して室温で吸収液から二酸化炭素を回収するものである。もう一つは、吸収冷却式で LNG 冷熱を吸収液の冷却に活用し、二酸化炭素の吸収量を増加させ、これを室温で再生し、省エネルギー化を図るものである。

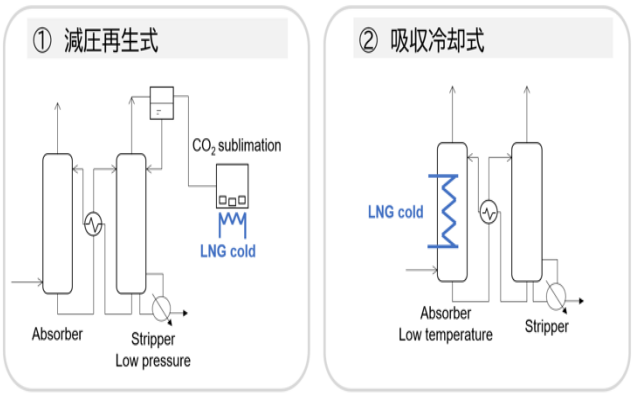


図1 検討した LNG 冷熱を利用する化学吸収法による二酸化炭素分離回収システムの概念[5]

後者は、低温での吸収速度の低下や、大量の大気を冷却するために LNG 冷熱の利用効率が低いという問題があることから、前者に優位性があると判断し、原理検証のための試験等を経て、図2に示すシステム「Cryo-DAC®」の発明に至った[6]。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

Cryo-DAC®の仕組みであるが、まず、吸収塔に大気を送り込み、大気と吸収液を接触させ、大気中の二酸化炭素を捕捉する。二酸化炭素を吸収した液は、再生塔に運ばれ二酸化炭素を放出する。このとき、従来のように、吸収液の加熱による再生ではなく、再生塔の下流に設けた昇華槽と呼んでいる熱交換器において、二酸化炭素を LNG の冷熱を使って冷却固化することで再生塔の圧力を下げる。これによって圧力スイングで二酸化炭素を吸収液から放散させることができる。

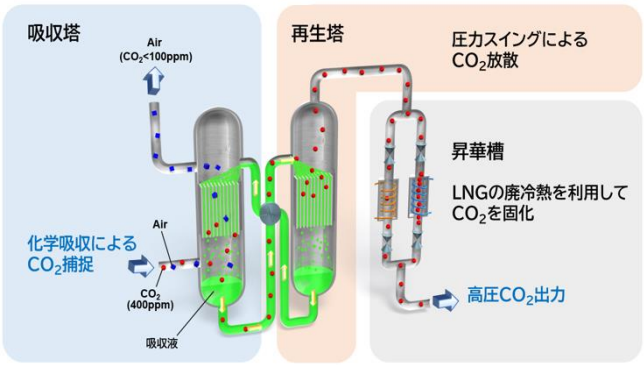
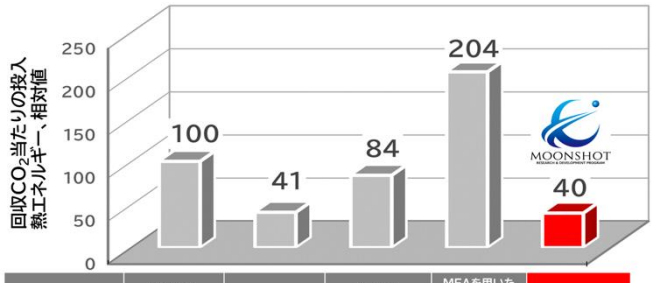


図2　Cryo-DAC®　LNG 冷熱を利用したクライオジェニックポンピングが駆動する圧力スイング型アミンプロセス[6)]

昇華槽に蓄積させたドライアイスは、昇華槽を密閉して復温し、高圧あるいは液体の二酸化炭素として流体化することにより払い出すことができる。昇華槽は、冷却（固化）と復温（液化、再ガス化）を繰り返すバッチ操作となるが、これを複数個設けて交互運転することにより、プロセスを連続化する。

回収した二酸化炭素を貯留あるいは利用するためには、圧縮操作が必要だが、このプロセスでは、高圧二酸化炭素を、動力なしで製造することができる。

プロセスシミュレーターを用いた Cryo-DAC®のエネルギー・コスト評価も実施している。開発中の吸収液の物性をモデル化し、ドライ大気を想定してプロセスフローダイアグラムを作成、回収エネルギーを評価した結果が図3である[7)]。



プロセス	Carbon Engineering	Climeworks	Global Thermostat	MEAを用いた温度スイングDAC	Cryo-DAC®
エネルギー、相対値	100※	41※	84※	204※	40
再生温度, ℃	900※	80-120※	105-130※	123※	25

※Techno-Economic Assessment for CO2 Capture From Air Using a Conventional Liquid-Based Absorption Process
https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenrg.2020.00092/full

図3　Cryo-DAC®の二酸化炭素回収エネルギーと先行 DAC との比較[7)]

化学吸収プロセスにおいて、ベンチマーク液体として知られる、モノエタノールアミン（MEA）を用いた温度スイング（加熱再生型）での DAC と比較して、大幅な省エネルギー化を見込むことができる。

また、他の先行 DAC の所要熱エネルギーよりも大幅に低い消費エネルギーで運用できることも示され、設備コストも含めた回収コストにおいても十分競争できるポテンシャルがあることも示された。吸収液の再生温度が、他と比べて低いことが特徴であり、低レベル廃熱、あるいは環境熱の利用も想定できる。

吸収液開発やプロセス設計と並行して、過酷な環境にさらされる昇華槽装置材料や健全性モニタリング技術の開発や LCA（ライフサイクルアセスメント）も進めている。

様々な課題はあるが、材料、プロセス設計、センシング技術、経済学を専門とする大学や、ガス会社、化学プラントを建設するエンジニアリング企業とのコンソーシアムでプロジェクトを推進中である。本プロジェクトの計画には、ベンチおよびパイロットスケール機の設計・建設・運転が含まれる。

3. Cryo-DAC®の展望

我が国は LNG 利用におけるパイオニアであり、長らくその輸入量で首位であった。しかし、2021年の LNG 輸入量は7,400万トンで、中国の7,900万トンを下回った[8)]。Cryo-DAC®における LNG あたりの二酸化炭素回収量の最大値は、二酸化炭素が固化する際に発生する熱を、LNG の蒸発潜熱で吸収するとすれば、二酸化炭素の昇華熱と LNG の蒸発潜熱から、約0.8トン-二酸化炭素/トン-LNG と算出される。

仮に、我が国が輸入している LNG の冷熱をすべて利用して Cryo-DAC®を稼働させた場合、最大約6,000万トンの二酸化炭素を回収できる。これは、冒頭で述べた2050年に想定される我が国の DAC による回収量、約3,000万トンを上回る。

低炭素燃料である LNG の需要は、脱炭素へのトランジションとして、中期的には今後も伸び続ける見通しである。海外の新設 LNG 基地への組み込みも想定できる。液体水素の生産・流通が始まれば、その冷熱利用も視野に入れることができる。

謝辞　本研究は、NEDO ムーンショット型研究開発事業の支援を受けて、東邦ガス株式会社、東京理科大学、東京大学、中京大学、日揮株式会社、名古屋大学の産学コンソーシアム体制で実施しているものである。ご関係の各位に感謝する。

参考文献

1) IEA (2021), Net Zero by 2050, IEA, Paris https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050
2) bp (2022), Statistical Review of World Energy 2022, 71th edition
3) Global CCS Institute, 2021. The Global Status of CCS: 2021. Australia.
4) 町田洋、名古屋大学研究フロントライン「二酸化炭素回収技術の省エネ化」(2020) https://www.youtube.com/watch?v=B0yFo8GcQn0
5) 新實立夏、冷熱を利用した大気中 CO2分離回収技術

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

の検討、名古屋大学工学部卒業論文（2020）
6) PCT/JP2021/016600, CARBON DIOXIDE RECOVERY DEVICE
7) 中山勇輝ら(2022)、LNG 未利用冷熱を活用した化学吸収式 DAC プロセスの所要エネルギー評価、化学工学会第87年会(神戸)
8) Nikkei Asia, Japan's 2021 LNG imports slip as China takes top spot, January 20, 2022.

---

norinaga@nagoya-u.jp

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

製油所脱炭素化

[2B06-2B08] 製油所脱炭素化 (2)

座長:中野 宏二(日揮触媒化成(株))

2023年10月27日(金) 10:45 〜 11:30 B会場 (4F-404号室)

[2B06] 製油所熱交換器におけるファウリング挙動解析技術開発

○鈴木 昭雄[1]、佐瀬 潔[1]、田中 隆三[1,2]、加藤 洋[1] （1. 一般財団法人石油エネルギー技術センター　石油基盤技術研究所　ペトロリオミクス技術研究室、2. 出光興産株式会社）

10:45 〜　11:00

[2B07] アスファルテン加熱によるファウリング物質の形成

○麓 恵里[1]、佐藤 信也[1]、柿沼 敏弘[1]、森本 正人[1]、森田 剛[2]、田中 隆三[3,4]、鈴木 昭雄[4] （1. 産業技術総合研究所、2. 千葉大学、3. 出光興産株式会社、4. 石油エネルギー技術センター）

11:00 〜　11:15

[2B08] 小角散乱法によるファウリング゛物質内の凝集体の表面構造

○森田 剛[1]、麓 恵里[2]、森本 正人[2]、田中 隆三[3,4]、鈴木 昭雄[4] （1. 千葉大学大学院理学研究院、2. 産業技術総合研究所、3. 出光興産、4. 石油エネルギー技術センター）

11:15 〜　11:30

©公益社団法人 石油学会

製油所熱交換器におけるファウリング挙動解析技術開発

（JPEC※、出光興産※※）○鈴木昭雄※、佐瀬 潔※、田中隆三※、※※、加藤洋※

１．緒言

常圧蒸留装置(CDU)の熱交換器におけるファウリングは、CDU における長期連続運転の省エネ阻害要因となっているが、ファウリング物質生成挙動は十分解明されていない。また、今後、バイオマス由来の油等の低炭素原料と石油基材の混合処理(Co-Processing)技術の導入が予想されるが、Co-Processing 時のファウリング挙動に関する報告事例は殆どない。そこで、本発表では、現在～将来の製油所熱交換器におけるファウリング低減に資する基盤技術開発として行っているファウリング挙動解析技術開発についてその概要を紹介する。

２．ファウリング挙動解析技術開発

本研究では、ファウリング物質の組成分析と凝集挙動解析、及び試験用熱交換器による実験結果等からファウリング物質の生成機構を解明し、分子成分情報を活用したファウリング挙動解析技術(ファウリング解析モデル)の開発に取組んでいる。

本モデルにより原油種の違いによるファウリング物質析出挙動の違い等を解析可能とすることを目指し、以下の①～③について検討を行っている。

① ファウリング物質評価方法の構築
② ファウリング物質の評価結果等を踏まえたファウリング物質生成機構の検討
③ ②に基づくファウリング挙動解析技術の開発

①については、ファウリング物質の平均分子構造解析技術[1),2)]、及びファウリング物質の凝集状態の評価するための小角Ｘ線散乱法の開発[3)]を行っているが、技術開発状況については、産総研(2B07)及び千葉大(2B08)からご報告頂く予定である。

②については、熱交換器におけるファウリング物質の生成過程をモデル化するため、ファウリング原因物質やファウリング物質の生成反応等に関する先行研究を調査し、ファウリング原因物質については、有機物では原油中に含まれるアスファルテン等の極性が大きく凝集しやすい成分を選定するとともに、本技術を Co-Processing 時にも活用出来るよう低炭素原料中に含まれるオレフィン重合物を選定した。また、無機物については、鉄化合物と塩を選定した。

一方、ファウリング物質の生成過程については、以下の 3 つの過程を経てファウリング物質が生成すると考えた。(図 1 参照)

1st：熱交換器内を流れる流体中にファウリングの元となる原因物質が形成される。
2nd：ファウリング原因物質が熱交換器内を移動し、熱交換器の壁面に付着、もしくは既に壁面に形成されているファウリング物質上に新たに堆積する。
3rd：壁面に付着したファウリング物質は、堆積が進む間に高温で熟成され、コーク化のような反応が進む。

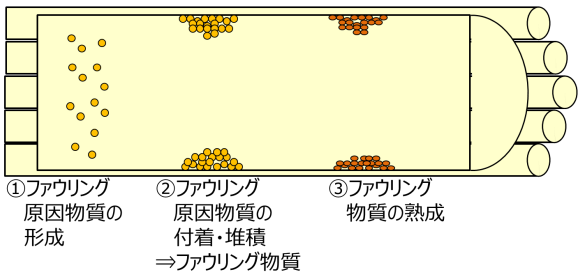


図１　ファウリング物質の生成機構案

また、ファウリング解析モデル開発に必要な実験データの取得、及び開発したモデルの検証を行うため、製油所の熱交換器をスケールダウンした試験用熱交換器の製作した(図２参照)。

今後、本装置を用いて汚れ評価試験を行い、モデルの開発及び検証を効率的、かつ効果的に進めていきたい。

多管型熱交換器（長さ：約1200mm、内径：約110mm）

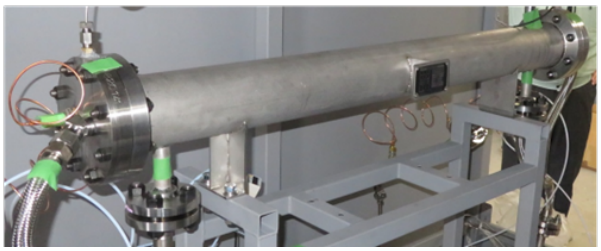


図２　試験用熱交換器の外観

謝辞

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

参考文献

1)森本正人他,第 58 回石炭化学会議,2-08,2021
2)麓恵理他,第 59 回石炭化学会議,2-18,2022
3)森田剛他,第 52 回石油・石油化学討論会,2D22,2022

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

アスファルテン加熱によるファウリング物質の形成

（産総研*・千葉大**・出光興産***・JPEC****）○麓 恵里*・佐藤 信也*・柿沼 敏弘*・森本 正人*・森田 剛**・田中 隆三***,****、鈴木 昭雄****

1. 緒言

石油精製装置熱交換器のファウリングは、熱効率の低下や装置トラブルを引き起こす要因となっており、ファウリング物質の形成メカニズム解明が急務である。原油熱交換器のファウリング物質には有機物や硫化鉄、硫黄等の無機物が含まれる[1,2]。原油中の重質成分であるアスファルテン（As）を加熱すると350℃ではトルエン不溶分（TI）はほとんど形成されず、370℃でTIが形成された[3]。Asと鉄化合物を365℃で混合加熱した際、α-Fe_2O_3の格子酸素により芳香環形成がやや促進されることが判明した[3]。本発表では、ファウリング物質形成における酸素の影響と、硫化鉄や硫黄等の無機物の影響について検討した結果を報告する。

2. 実験

酸素の影響を検討するため、酸素濃度2%、T=210–270℃、t= 1–3 hで中東系Asの加熱試験を実施した。加熱後の試料はTIとトルエン可溶分（TS）に分画した。

無機物の影響を検討するため、Asと鉄塩と硫化アンモニウムから無機物含有As（As-Fe-S, As/無機物 =1.1 g/g）を調製した。As-Fe-Sは窒素雰囲気下、210–370℃、0.5–4 h加熱し、TIとTSを回収した。比較のため、Asのみ、Asと硫化鉄粒子の混合物（As/FeS, As/無機物 = 1.0 g/g）の加熱試験も実施した。

回収したTIの元素分析と赤外分光（IR）分析を実施した。IRスペクトルと水素/炭素（H/C）比から芳香族性指数（fa）を推算した[4]。

3. 結果と考察

酸素濃度2%、210–270℃でAsの加熱試験を行った。Asを210℃で加熱してもTIは生成しないが、270℃で加熱すると約20%のTIが生成した（Fig. 1）。窒素雰囲気下でAsを加熱した場合、370℃でTI収率は約10%であり、酸素によってTI生成が促進されることが示された。

次に無機物の影響を検討するため、窒素雰囲気下でAs-Fe-SとAsの加熱試験を行った。Asを214℃で加熱してもTIは生成しないが、As-Fe-Sを210℃で加熱すると有機物のTIが生成した（Fig. 1）。原料のAs-Fe-Sの約50%は無機物のTIであり、加熱後にはTIが増加していることから、トルエン不溶の有機物が形成されたことがわかる。一方、As/FeSを210℃で加熱しても有機物のTIは生成しなかった。したがって、As-Fe-Sに含まれる無機物がTI形成を促進し、原油熱交換器温度と同程度の210℃で有機物のTIが形成された。

回収したTIのfaをFig. 2に示す。原料のAsのfa（fa_0 =0.57）と比較してTIのfaは高く、酸素や無機物によって芳香族形成が促進されたと考えられる。

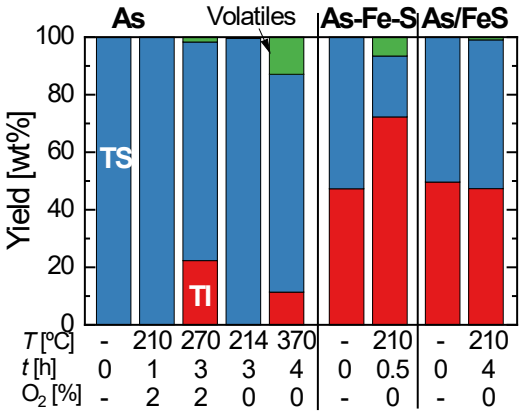


Fig. 1 Recovery yield before and after heating of As, As-Fe-S, and As/FeS.

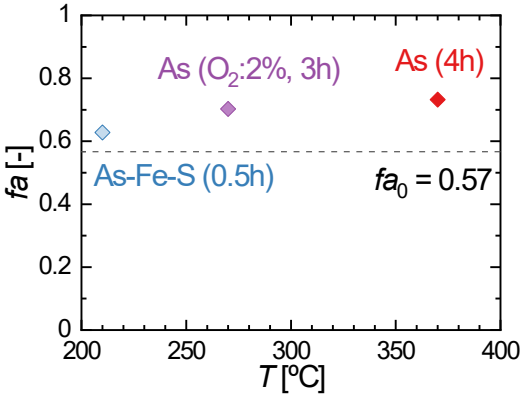


Fig. 2 fa estimated from IR spectra and H/C ratio of TI.

謝辞 本研究の一部は経済産業省・資源エネルギー庁の補助事業「製油所の脱炭素化研究開発事業」として一般財団法人石油エネルギー技術センターが実施している研究開発事業の一環として行われた。

1) Coletti, F., *et al.*, "Crude Oil Fouling," Gulf Professional Publishing, Boston (2015).
2) 麓恵里, *et al.*, "第52回石油・石油化学討論会," 石油学会, 長野 (2022), 2D21.
3) 麓恵里, *et al.*, "第59回石炭科学会議," 日本エネルギー学会, 札幌 (2022), 2-18.
4) Fumoto, E., *et al.*, *J. Jpn. Pet. Inst*, **66** (2023), in press.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

小角散乱法によるファウリング物質内の凝集体の表面構造

(千葉大[*]・産総研[**]・出光興産[***]・JPEC[****])

○森田 剛[*]・麓 恵里[**]・森本 正人[**]・田中 隆三[***,****]・鈴木 昭雄[****]

１．緒言

製油所の熱交換装置における汚れ付着（ファウリング）に起因するエネルギー損失は膨大であり，操業を高度に最適化し省エネルギーを達成できれば，二酸化炭素排出の大幅な低減へとつながる．また，新燃料（バイオ燃料，廃プラスティック油，合成燃料等）との共処理技術の開発は，循環型社会の構築に向けての重要な取り組みであり，多角的な観点から二酸化炭素排出の低減へとつながるものと期待される．

本研究では，ファウリングに大きく影響するナノからメゾスケールのサイズ領域[1]に注目し，無機・有機分が複雑に複合化された凝集体中の凝集状態，およびファウリング物質内に偏在化（表層や内部，もしくは，分布として偏在化）し凝集体中の存在する無機分と有機分が，凝集状態に及ぼす影響を把握することにより，熱交換器におけるファウリング物質形成メカニズムを解明することを目的として技術開発を進めている．本発表では，小角散乱法により解析した表面構造，および，表面構造とファウリング物質生成との相関について議論する．

２．実験

測定は，国内製油所の熱交換器より採取された実ファウリング物質，および，モデル的に調製された模擬ファウリング物質について，高エネルギー加速器研究機構のPhoton Factoryに設置のBL-6Aで実施された． 試料は，トルエン等の溶媒分画分と硫化鉄を添加した試料について，加熱の有無も含めて系統的に調製された．用いた手法は小角散乱法であり，表面の構造様態をラフネスとして定量的に解析することができる．本研究では小角散乱シグナルのPorod領域に表れる表面フラクタル次元をpower lawに基づき解析した．さらに，ナノスケール域に対応する表面構造とメゾスケール域に対応する階層的凝集構造のシグナルを取得するため，小角と中角カメラを併用し，表面の最小構造サイズについても評価した．

３．結果および考察

フラクタル性（自己相似性）には，質量フラクタルと表面フラクタルの概念があるが，本系の場合，表面状態のラフネスが観測されていることが分かった．表面フラクタルの数値が大きい場合，表面のラフネスが高い状態であり，前提条件として，吸着サイト等の相互作用サイトがより多く存在する状態と言える．解析の結果より，FeSを添加した試料において，特徴的に表面フラクタルが大きな値を示し，つまり，表面粗さが大きいことが明らかとなった．つまり，FeSの添加により，ファウリング物質の吸着サイトが増加していることとなり，ファウリングの進行に何らかの関係があることが示唆された．

さらに，power lawが成立する微視的サイズ領域の閾値について評価した．これは，フラクタル的に表面粗さが生じている構造領域が，実空間でどのサイズまで維持されているか，本系の場合，吸着サイトに相当するサイズがどのようなサイズであるか，の情報を与えるものと考えられる．図 1(右図)は，模擬ファウリング物質での表面フラクタル次元と表面ラフネスの最小構造サイズの相関を表したものである．図に示されるとおり，横軸に取られた表面フラクタル次元が大きく（表面のフラフネスが大きく）なると，表面の最小構造サイズが対応して小さくなることが分かった．本系において，吸着サイトと考えられる最小構造サイズがより小さいことは，表面に生じている凹凸が特徴的に強い吸着サイトを生じさせていることを示唆している．

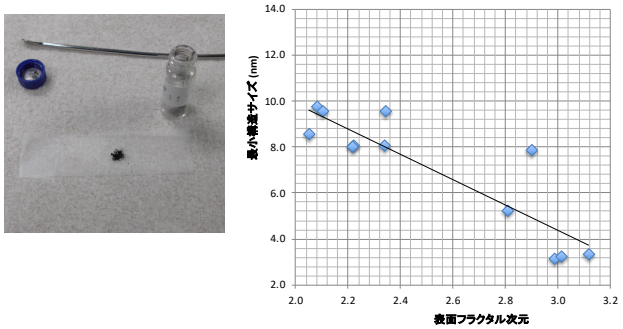


図１ (左図)小角散乱測定に使用した試料 (右図)小角散乱測定から評価した模擬ファウリング物質の表面フラクタル次元と最小構造サイズとの相関

謝辞

本研究は，経済産業省・資源エネルギー庁の補助事業「製油所の脱炭素化研究開発事業」として一般財団法人石油エネルギー技術センターが実施している研究開発事業の一環として行われた．ここに記し，謝意を表する．

1. Morita, T.; Morimoto, M.; Shibuta, S.; Imamura, H.; Yamamoto, H.; Tykwinski, R.R.; Scott, D.E.; Stryker, J.M.; Suzuki, T.; Tanaka, R. *Energy Fuels* **2022**, *36*, 10043–10051.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

製油所脱炭素化

[2B09-2B14] 製油所脱炭素化 (3)

座長:永松 茂樹(日本環境設計(株))

2023年10月27日(金) 13:00 ～ 14:30 B会場 (4F-404号室)

[2B09] 機械学習に基づく処理原油成分情報のリアルタイム予測モデルの開発（その２）

○中河 陽太[1]、松本 幸太郎[1]、新井 宏昌[1]、加藤 洋[1]、吉塚 淳平[2]、金子 弘昌[2]（1. 一般財団法人　石油エネルギー技術センター　石油基盤技術研究所　ペトロリオミクス技術研究室、2. 明治大学　理工学部　応用科学科）

13:00 ～　13:15

[2B10] 機械学習に基づく処理原油成分情報のリアルタイム予測モデルの開発（その３）

○松本 幸太郎[1]、中河 陽太[1]、新井 宏昌[1]、加藤 洋[1]、吉塚 淳平[2]、金子 弘昌[2]（1. 一般財団法人　石油エネルギー技術センター　石油基盤技術研究所　ペトロリオミクス技術研究室、2. 明治大学大学院　理工学研究科　応用化学専攻）

13:15 ～　13:30

[2B11] バイオオイルと重質油の混合接触分解における反応生成物組成を予測する機械学習モデルの構築

○嶋田 五百里[1]、安池 峻[1]（1. 信州大学）

13:30 ～　13:45

[2B12] 石油系原料と低炭素原料の Co-hydroprocessingによる 石化成分製造最適化技術開発

○日向 貴洋[1]、安斉 巌[1]、横井 真由美[1]、佐瀬 潔[2]（1. ENEOS株式会社中央技術研究所、2. 一般財団法人 石油エネルギー技術センター）

13:45 ～　14:00

[2B13] 減圧残油とバイオオイルの共熱分解によるコプロセッシングに向けた初期検討

○熊谷 将吾[1]、Kusumawati Miranti[1,2]、吉岡 敏明[1]（1. 東北大学、2. National Research and Innovation Agency of Indonesia）

14:00 ～　14:15

[2B14] アスファルテン分子凝集体の合成

○森本 正人[1]、Scott David[2]、Hamilton Robin[2]、Stryker Jeffrey[2]、Tykwinski Rik[2]、Gray Murray[2]（1. 産業技術総合研究所、2. アルバータ大学）

14:15 ～　14:30

©公益社団法人 石油学会

機械学習に基づく処理原油成分情報のリアルタイム予測モデルの開発（その２）

(JPEC*・明治大**)○中河陽太*、松本幸太郎*、新井宏昌*、加藤洋*、吉塚淳平**、金子弘昌**

１．緒言

製油所の常圧蒸留装置(CDU)では、最適化制御システムが広く用いられており、これにより収益最大となる運転を導き出し、その運転を実行している。

CDU の最適運転条件を導き出すためには、処理原油のアッセイデータが必要であるが、原油は同一油種であっても採油時期により成分や性状が異なることから、製油所では原油を受け入れる毎に評価を行い、最新のアッセイデータを準備することが必要である。

しかし、原油評価には数か月程度要することから、過去に評価を行った同一油種のアッセイデータを用いて運転制御が行われており、真に最適制御されているとは言えない。

そこで、本研究では、製油所で受け入れる原油及びその留分のアッセイデータを予測する AI モデル(AI モデル①)の開発を行っている(図 1)。

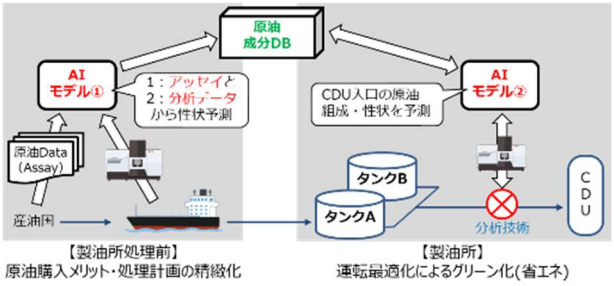


図 1　原油一般性状予測技術開発の概要

本発表では前回報告 [1]した原油及び留分のアッセイデータ予測モデルを改良し、予測精度の向上を実現したので、その結果を報告する。

２．実験：原油一般性状予測モデルの検討

前回報告したモデルでは、密度など製油所の試験室で簡易かつ迅速に測定可能な一般性状 6 項目及び原油種名・産油国名などを説明変数としたが、今回フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)による原油のスペクトルデータを新たに説明変数として追加し、原油/留分併せて 46 項目の一般性状を予測する AI モデルの開発を行った。

また、回帰分析手法は線形手法 7 種類、非線形手法 16 種類、モデルの評価指標は決定係数(R2)と Root Mean Square Error(RMSE)を用いた。

３．結果・考察

外部データに対する予測を繰り返すダブルクロスバリデーションによりモデルの予測精度を評価したところ、教師データに原油の FT-IR スペクトルデータ用いた AI モデルでは予測精度が R2＞0.7 となる一般性状が 21 項目から 35 項目に増えた。これは、FT-IR スペクトルデータから得られる組成情報が教師データに加わったことにより予測精度が向上したものと考えられる。

一方、原油以外の要因が影響する性状(例：Fe 分)など、説明変数を見直しても予測精度を大幅に改善することが難しい項目が存在することも分かった。(図 2)

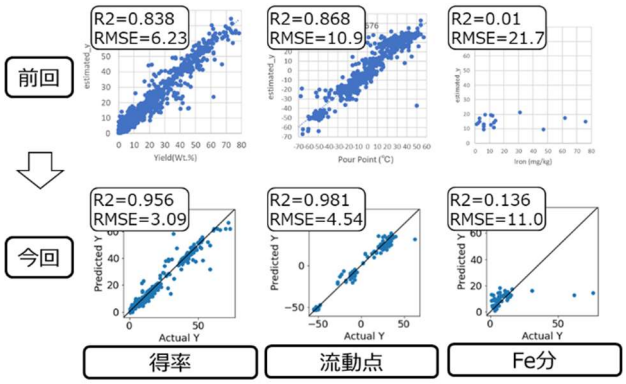


図 2　性状予測の改良結果
（説明変数　前回：原油一般性状のみ　今回：原油一般性状と FT-IR）

４．まとめ

原油及びその留分のアッセイデータを予測する AI モデルについて、原油の FT-IR スペクトルデータを説明変数に用いることにより予測精度を大幅に改善することが出来た。

今後は、予測値と実測値の誤差が大きい要因を解析しモデルの更なる改良を行うと共に、製油所での迅速な原油アッセイデータの更新を想定した説明変数の削減による予測精度への影響の見極めを行っていく予定である。

謝辞

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

参考文献

1) 吉塚純平, 第 52 回石油・石油化学討論会 2D18,2022

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

機械学習に基づく処理原油成分情報のリアルタイム予測モデルの開発（その３）

(JPEC*・明治大**)○松本幸太郎*、中河陽太*、新井宏昌*、加藤洋*、吉塚淳平**、金子弘昌**

１．緒言

原油には一般的な原油および原油留分の性状や留分得率を記載したアッセイデータが存在し、原油調達や製油所の処理計画に利用されている。しかし、原油種によっては採取時期により季節変動や年次変動が見られるため、アッセイデータと原油性状に差異があり、アッセイデータを更新するためには原油の蒸留から各留分の性状評価を含めると数か月程度の時間と労力が必要である。そこで、原油調達時(製油所処理前)に簡易的な機器分析結果等から原油・留分の一般性状・組成を予測する AI モデル(AI モデル①)と、常圧蒸留装置(CDU)入口に設置したオンライン分析計のデータ等から CDU 処理原油・留分の組成(成分情報）および一般性状を予測する AI モデル(AI モデル②)の開発を行っている(図 1)。

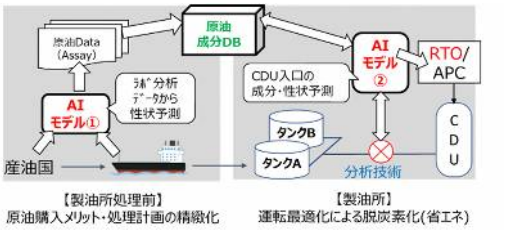


図 1 原油一般性状・成分予測技術開発の概要

本発表では、AI モデル①について、簡易かつ迅速に分析可能なフーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）による原油の分析結果から原油各留分の組成情報を予測するモデルを開発したので、その結果を報告する。

２．実験：原油一般性状予測モデルの検討

AI(機械学習)モデル構築では、教師データには原油の FT-IR スペクトル(透過法・反射法）を使用し、予測対象は原油各留分の組成とした。また、回帰分析手法は線形手法 7 種類、非線形手法 16 種類、モデルの評価指標は決定係数(R^2)と Root Mean Square Error(RMSE)を用いた。

３．結果・考察

原油の FT-IR スペクトルから、原油各留分の組成 19 項目を予測する AI モデル①を構築した。モデルの予測精度を外部データに対する予測を繰り返すダブルクロスバリデーションにより評価したところ、R^2>0.7 となったものが 12 項目、RMSE が試験法の繰り返し精度内となったものが 11 項目であったことから(表 1)、原油の FT-IR スペクトルデータから各留分の組成を良好に予測できる見通しを得た。

表 1　原油各留分の組成の予測結果

Product			R2	RMSE※
ナフサ (0-150℃)	PONA-GC (JIS)	Parafin	0.94	3.0
		Olefin	0.01	0.2
		Naothene	0.86	3.5
		Aroma	0.98	0.8
Kero,GO (150-360℃)	HPLC (JPI)	Saturate	0.90	1.8
		1 Aroma	0.54	1.6
		2 Aroma	0.96	0.8
		3+ Aroma	0.89	0.8
AR (360℃+)	Rod-TLC (JIS)	Saturate	0.88	5.2
		Aroma	0.64	5.7
		Resin	0.87	2.9
		Asphaltene	0.69	4.7
AR (360℃+)	Column Chromatography (JPEC)	Saturate	0.82	2.9
		Mono-Aroma	0.73	3.0
		Di-Aroma	0.33	1.0
		Poly-Aroma	0.44	2.7
		Poly-Resin	0.73	1.7
		Polarity-Resin	0.52	2.6
		Asphaltene	0.87	1.3

※単位 ナフサ,Kero,GO:vol% AR:wt%

一方、R^2の低い項目の例として AR の Di-Aroma、R^2 の高い項目の例として AR の Saturate の AI による予測値と実測値の比較を図 2 に示すが、今回の検討で R^2 が低かった項目は、いずれも予測値がほぼ一定となっていた。今後、データクレンジング、回帰分析手法の見直し、教師データを増やすこと等により、R^2 の向上に取り組む予定である。

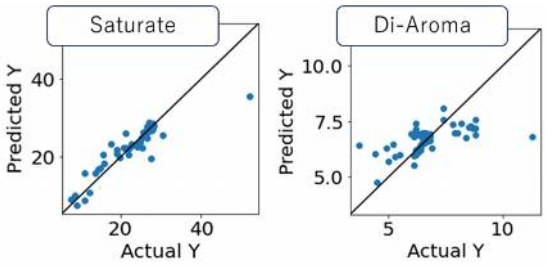


図 2　AR 留分の組成の予測結果(X 実測／Y:予測)

４．まとめ

限られた原油性状から予測する AI モデル①について、原油の各留分の組成情報を予測するモデルを開発した。今後は、AI モデル①の更なる予測精度を向上させるとともに、最終目的である組成を細分化した成分情報を予測する AI モデル②の検討を進める。

謝辞

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

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

バイオオイルと重質油の混合接触分解における反応生成物組成を予測する機械学習モデルの構築

（信州大）○嶋田（しまだ） 五百里（いおり）・安池（やすいけ） 峻（しゅん）

1. 緒言

製油所の脱炭素化に向けた戦略の一つとして、バイオマス液化油（バイオオイル）の共処理が期待されている。バイオオイルによる石油代替のためには脱酸素化が重要であるが、多くのプロセスではバイオオイル投入による水素消費量の増大が課題となる。一方、残油流動接触分解（RFCC）プロセスにおける共処理では、外部水素の投入が不要であるにもかかわらずバイオオイルの脱酸素化が進行する。これは、RFCC 反応場で進行する水素移行反応によって重質油成分からバイオオイル成分への水素供与が起こるためである[1]。しかし、重質油やバイオオイルは組成が極めて複雑で、その成分の組み合わせの数は膨大であり、どのような相互作用が重要なのかは明らかではない。また、成分組成を考慮した反応モデルは構築されていない。

本研究では重質油とバイオオイルのモデル物質を用いた反応試験データを対象とし、複雑な反応系に対する機械学習を利用した反応モデル構築に取り組んだ。一般に機械学習では予測精度と解釈可能性にトレードオフの関係があることが知られているが、本研究では解釈可能性の高い線形回帰モデルに物理化学に基づく特徴量エンジニアリングを導入することで高予測精度かつ高解釈可能性な予測モデル構築を目指した。

2. 実験

反応試験の原料にはパラフィンや芳香族などの重質油モデル物質 18 種と含酸素芳香族などのバイオオイルモデル物質 10 種を用い、触媒には工業用 RFCC 平衡触媒を用いた。反応温度、接触時間、原料組成を変更して行った 257 点の接触分解反応データを解析対象とした。反応条件及び原料組成から特徴量を作成し、単環芳香族、H_2O、CO の収率を目的変数として，線形回帰（LASSO）を用いた予測モデルを作成した。モデルの検証にはテストデータの二乗平均平方根誤差（RMSE）及び決定係数（R^2）を比較した。

3. 結果および考察

本研究で考慮した特徴量を Table 1 に示す。基本特徴量（反応温度、接触時間、入口濃度）に加え、原料間の相互作用を表現する濃度交差項を組み込んだ。さらに、反応速度論や反応工学に基づいて変換された特徴量を追加し、LASSO による線形回帰モデルを構築した。

Table 1 Descriptors used in model construction

Basic descriptors	
Temperature	T
Contact time	t
Feedstock concentration	X_i (i = 1 – 28)
Additional descriptors (Physics-based feature engineering)	
Concentration interaction	$X_i \cdot X_j$ (i, j = 1 – 28)
Arrhenius type temperature	$\exp(-E_a/RT)$
Reaction rate	$\exp(-E_a/RT)\cdot X_i$ $\exp(-E_a/RT)\cdot X_i \cdot X_j$
Concentration change (Differential reactor)	$\exp(-E_a/RT)\cdot X_i \cdot t$ $\exp(-E_a/RT)\cdot X_i \cdot X_j \cdot t$
Concentraition change (Integral reactor)	$X_i \cdot \exp(-kt)$ $X_i^2/(X_i+(kt)^{-1})$
Intermediate term	X_i/X_j $\exp(-E_a/RT)\cdot X_i/X_j$ $\exp(-E_a/RT)\cdot X_i/X_j \cdot t$

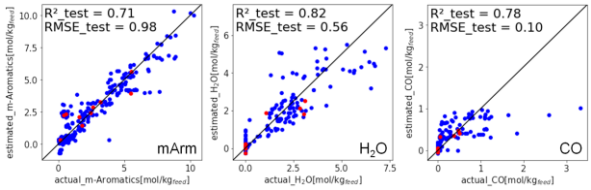


Fig. 1 Parity plot from LASSO model with basic descriptors.

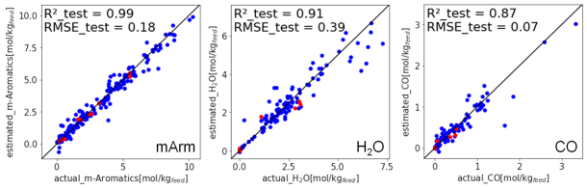


Fig. 2 Parity plot from LASSO model with physics-based feature engineering.

基本特徴量のみを用いて構築した LASSO モデルにおける実測値と予測値の関係を Fig. 1 に示し、物理化学に基づく特徴量エンジニアリングを施した LASSO モデルでの結果を Fig. 2 に示す。基本特徴量のみのモデルでは予測精度が悪かったのに対し、物理化学に基づく特徴量エンジニアリングによってすべての生成物収率を高い精度で予測できるようになった。さらに、LASSO モデルの標準回帰係数から重要な反応の組み合わせを解釈できる可能性も示すことができた。

謝辞 本研究は経済産業省の補助により(一財)石油エネルギー技術センターが実施する技術開発事業の一環として行われたものである。

1) Á. Ibarra *et al.*, *Ind. Ing. Chem. Res*, **55**, 1872-1880 (2016).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

石油系原料と低炭素原料の Co-hydroprocessing による石化成分製造最適化技術開発

（ENEOS*・JPEC**）○日向貴洋*・安斉 巖*・横井真由美*・佐瀬 潔**

1. 緒言

製油所脱炭素化の一方策として、廃プラスチックやバイオマスといった低炭素原料が注目されている。欧米ではこれらを石油系原料に混合し、製油所の二次装置で共処理する技術の導入が進んでいる [1)2)]。筆者らは、今後も需要が堅調な石化成分製造を志向して、減圧軽油(VGO)との共水素化分解反応(Co-hydroprocessing)によるナフサ製造の最適化を検討している [3)]。現在、低炭素原料の性状把握、触媒反応評価に加え、収率予測技術確立および触媒システム最適化に向けた検討を実施中である。

2. 実験

2.1 事前検討

代表的な低炭素原料の性状を**表 1** に示す。これらの原料と VGO の相溶性確認試験等により、Co-hydroprocessing を想定した検討を行った。低炭素原料は、塩素や酸素等の不純物を多く含むものがある。特に塩素は、装置腐食の観点から除去が必要である。そこで、亜鉛系吸着剤によるバッチ式モデル実験で塩素除去を試み、吸着特性を確認した。

表 1　原料油の分析データ（代表サンプル）

項目	単位	PE+PP 熱分解油	PE+PP+PS 熱分解油	コンビニゴミ分離廃プラ熱分解油	粗パーム油熱分解油	FAME	VGO
密度(15℃)	g/cm3	0.7785	0.8113	0.8322	0.8154	0.8849	0.89 ~ 0.94
硫黄	wtppm	2	7	6	9	1	1000 ~ 30000
窒素	wtppm	13	51	140	48	14	200 ~ 1000
塩素	wtppm	1	3	46	1	3	0 ~ 5
水素	wt%	14.1	12.7	11.4	13.5	11.8	11 ~ 13
酸素	wt%	0.4	0.3	0.3	2.1	11.3	0
沸点範囲							
T10	℃	112	117	111	148	333	320 ~ 370
T50	℃	222	193	157	269	356	420 ~ 470
T90	℃	331	333	303	357	359	520 ~ 570

※PE：ポリエチレン、PP：ポリプロピレン、PS：ポリスチレン、FAME：脂肪酸メチルエステル

2.2 Co-hydroprocessing 触媒反応評価

各原料油について、**図 1** のようなベンチ装置に水素化前処理触媒と水素化分解触媒を別々に充填し、**表 2** に示す反応条件で評価を行った。

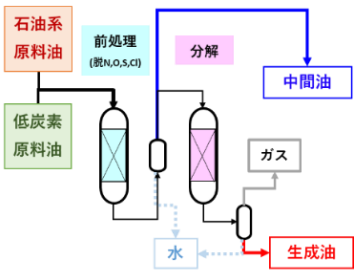


表 2　評価条件

項目	運転範囲
低炭素原料比率	40vol%
温度	300 ~ 450 ℃
LHSV	0.1 ~ 10 h-1
水素分圧	5 ~ 15 MPaG
触媒	金属硫化物系

図 1　ベンチ装置概要図

3. 結果および考察

3.1 事前検討

バッチ塩素吸着試験の結果、評価した低炭素原料の一部の塩素を除去できることを確認した。ただし、飽和吸着量が少なく、**図 2** に示す通り、特に塩素濃度が高い原料種に対しては、完全除去は難しいことが分かった。今後は吸着剤以外の可能性も視野に入れ、工業スケールでの実装を見据えた検討が必要である。

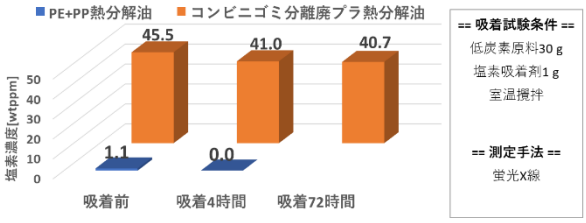


図 2　塩素吸着試験

3.2 Co-hydroprocessing 触媒反応評価

低炭素原料を VGO と Co-hydroprocessing したところ、ガス・ナフサから重油まで幅広い沸点留分の生成を確認した。反応機構・触媒への影響等、詳細なデータおよび考察は当日紹介する。

4. 謝辞

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

1) 2023 年度 JPEC フォーラム　製油所脱炭素化に関する共処理技術調査(2023/5/10 開催)
2) 2023 年度 JPEC フォーラム　プラスチック資源循環プロセス技術開発概要ケミカルリサイクル技術の開発動向調査(2023/5/10 開催)
3) 2023 年度 JPEC フォーラム　石化成分製造最適化技術開発(2023/5/10 開催)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

減圧残油とバイオオイルの共熱分解によるコプロセッシングに向けた初期検討

（東北大学*・National Research and Innovation Agency of Indonesia**）
○熊谷 将吾*、Kusumawati Miranti*,**、吉岡 敏明*

1．緒言

本研究は、既存の石油精製設備そのものを活用した、廃プラスチックやバイオマスの再資源化ルートの開発を目指している。本発表では、減圧蒸留残渣油（VR）とバイオオイルの混合物をコークドラムに投入し、VRとバイオオイルの共熱分解により直接処理するコプロセッシングに着目している（図 1）。著者らはこれまでに、VR とプラスチックの共熱分解において、共熱分解における温度プロファイルを制御することによって、コークスや重質留分が減少し、軽質留分が増加する共熱分解シナジー効果が発現することを報告した[1]。

本発表では、減圧残油とバイオオイルの共熱分解によるコプロセッシングに向けた初期検討として、VR およびバイオオイルとしてトール油を選択し、それらの共熱分解試験の結果について報告する。

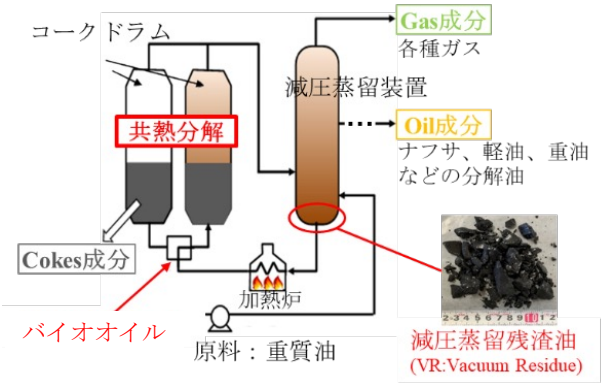


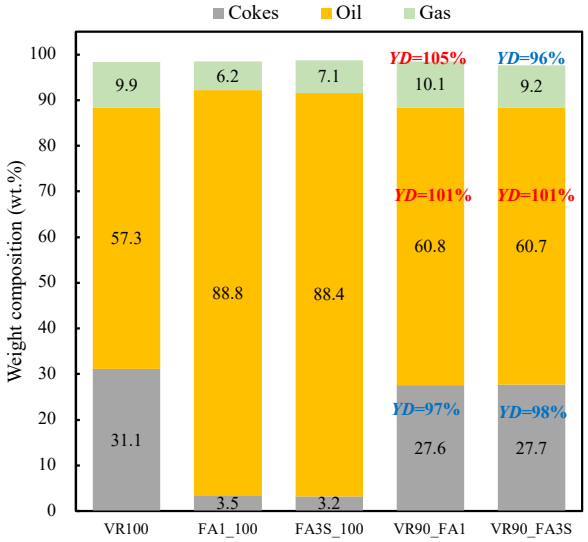
図 1　ディレードコーカーを活用した VR 及びバイオオイルの共熱分解のイメージ

2．実験

反応器容積 250 mL の熱分解反応器を用いて、ディレードコーカーを想定した熱分解温度かつ微加圧条件下において、VR 及びトール油（FA1 および FA3S）の熱分解および VR：トール油 ＝90：10 混合物を、5 °C/min で 470 °C まで昇温しながら共熱分解を行い、オイル、ガス、及びコークスを回収した。なお、トール油はいずれもオレイン酸およびリノレン酸を主成分とし、FA1 および FA3S に含まれる樹脂酸は、それぞれ 0.7% および 10%であった。

3．結果および考察

VR、FA1、FA3S、および VR と各バイオオイルの共熱分解試験において得た生成物の収率を図 2 に示す。本条件下においては、VR を FA1 または FA3S と共熱分解することで、僅かではあるがオイル収率が増加しコークス収率が減少するシナジー効果が発現することが確認された。今後、回収したオイルを軽質・重質留分に分留し、それらの詳細構造解析等を通じて、VR およびバイオオイル双方の熱分解生成物の間でどのような相互作用が生じているのか、検討していく計画である。将来的に、熱分解生成物組成をコントロールできるようになれば、製油所活用と生成物の品質向上を可能とするコプロセッシングの一手法として有望となることが期待される。



YD:計算収率に対する実測収率の割合、共熱分解効果を表す指標。
YD<100%：収率減、YD>100%収率増

図 2　VR、FA1、および FA3S の熱分解生成物及び VR:バイオオイル ＝10:90 混合物の共熱分解生成物の収率

4．謝辞

本研究は、一般財団法人石油エネルギー技術センター（JPEC）との共同研究により実施されました。

1) 熊谷将吾，吉田暁弘，中塚康夫，高澤隆一，豊岡義行，吉岡敏明ら，第 51 回石油・石油化学討論会

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

アスファルテン分子凝集体の合成

（産総研* ・Univ. Alberta **）○森本 正人（もりもと まさと）* ・Scott, D. E.** ・Hamilton, R. J.** ・Stryker, J. M.** ・Tykwinski, R. R.** ・Gray, M. R.**

１．緒言

石油に含まれるアスファルテンは分子凝集に起因する問題を引き起こすため、分子構造と凝集体構造を解明することが求められる。近年、原子間力顕微鏡を用いた分析技術の進展により、一部の分子の詳細な化学構造が明らかになってきた。例えば、大きな縮合環に複数の長い側鎖が連結されている分子が観測されている [1]。我々はこの分子をモデルとした化合物を合成する試みを実施し、得られた混合物がアスファルテンと極めて似た性状を示すことを発見した。これまでアスファルテンの化学構造を推定する目的で様々なモデル化合物が合成されてきた [2-5] が、単分子では混合物のアスファルテンと同様の溶解性や溶融性を示すものはなく、混合したとしてもアスファルテンとは全く異なる性状を示すものであった。

２．実験

Fig. 1 に示す経路 [6, 7] で合成アスファルテン（SA）を得た。中東原油から抽出したアスファルテン（ArA、ヘプタン不溶成分）を SA との比較に用いた。両者の溶媒親和性と熱溶融性を評価し、質量分析（MALDI TOF MS）、NMR、FTIR 等の各種機器分析を実施した。

３．結果と考察

SA の外観は暗橙色で、顕微鏡下で ArA と同様の色味であった。いずれも約 150～250℃で溶融し、液状に変化した（Fig. 2）。SA はトルエンに可溶でヘプタンに不溶というアスファルテンの定義を満たすだけでなく、その他 34 種類の有機溶媒に対しても ArA と同様の親和性を示した。SA は $C_{84}H_{76}$（分子量 1085.5）と $C_{84}H_{78}$（1087.5）の混合物であり、不純物をほぼ含まないことを確認した（Fig. 3）。$C_{84}H_{76}$ と $C_{84}H_{78}$ の存在比は、MS ピーク強度比、芳香族炭素の存在割合（^{13}C-NMR）により 2 : 1 であることが示唆された。$C_{84}H_{76}$ は 17 個の芳香環に炭素数 12 個の側鎖が 2 本付いた構造であり、$C_{84}H_{78}$ は 8 環の芳香環に炭素数 12 個の側鎖付いた構造が 2 つ連結されていると考えられる。

^{1}H-NMR、^{13}C-NMR、FTIR スペクトルにおいて、SA に観測されたピークは全て ArA 中にも存在し、SA は ArA の化学構造を部分的に有していることが示された。SA と ArA を chroloform-d 中 3000 ppm で測定した ^{1}H-NMR スペクトルは、いずれもブロードなピークを示し、両者とも有機溶媒中で分子凝集していることが示唆された。

SA はあたかも ArA の一部を抽出して得られたかのような分析結果を示した。SA は「ほぼ単一分子量のアスファルテン分子凝集体」と言える。本研究を通じてアスファルテンの合成に成功しただけでなく、アスファルテンの性状が発現する化学構造分布を解明するための有用な知見が得られた。

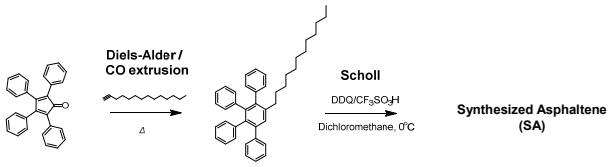


Fig. 1　Synthesis scheme

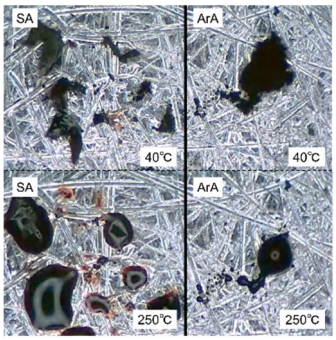


Fig. 2　外観（白金パン上、顕微鏡）

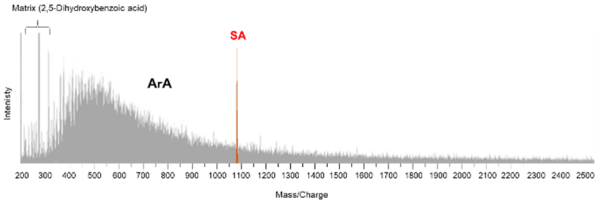


Fig. 3　マススペクトル

1) Schuler, B., *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 137, 9870 (2015).
2) Scott, D.E., *et al.*, Chem. Soc. Rev. 50, 9202 (2021).
3) Morimoto, M., *et al*, Energy Fuels 32, 11296 (2018).
4) 森本正人，えねるみくす 98, 670 (2019).
5) 森本正人，炭素 303, 1 (2023).
6) Fechtenkötter, A., *et al*, Tetrahedron 57, 3769 (2001).
7) Jones, D.J., *et al*, Chem. Commun. 48, 8066 (2012).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

デジタル技術の応用

[2D08-2D11] デジタル技術の応用 (1)

座長:木村 としや(東洋エンジニアリング(株))

2023年10月27日(金) 13:00 〜 14:15 D会場 (7F-701号室)

[2D08] 気象データを活用した水素キャリア製造プロセス設計

○熱海 良輔[1]（1. 長岡工業高等専門学校）

13:00 〜 13:30

[2D09] 機械学習を用いた多段膜分離プロセスの構造最適化

○松田 圭悟[1]（1. 名古屋大学大学院情報学研究科）

13:30 〜 13:45

[2D10] 排ガス中の NOを用いた新規 NH_3合成プロセス設計のための不確実性定量化

○劉 俊傑[1]、松本 秀行[1]（1. 東京工業大学）

13:45 〜 14:00

[2D11] CO_2分離のための吸着・膜ハイブリッドシステムのシミュレーションによる最適設計

○藤井 陽太[1]、松田 圭悟[2]（1. 山形大学、2. 名古屋大学）

14:00 〜 14:15

©公益社団法人 石油学会

気象データを活用した水素キャリア製造プロセス設計

（長岡高専）○熱海（あつみ） 良輔（りょうすけ）

1. 緒言

再生可能エネルギーを有効利用するためには，水素キャリアを用いた貯蔵・輸送技術の利用が効果的である．水素キャリアとして注目されている物質は，アンモニア，メチルシクロヘキサン（MCH），ギ酸，メタノールやエタノール等があげられるが，どれも水素重量密度が高く，液化・貯蔵が容易であるという特徴がある．

再生可能エネルギーは気象条件の変化によって再エネ電力発電量が変動するという特徴を有し，こうした変動は，蓄電池や水素ガスホルダ（バッファタンク）により変動を吸収する必要があり，または，変動を直接，触媒反応器で受け止める必要がある．前者のプロセスでは，変動吸収に必要十分な付帯設備を合目的的に設計する必要があり，後者のプロセスでは，水素製造量の変動が触媒反応器に与える影響を評価し，変動に追従しながら触媒反応器を運転操作しなければならない．

変動をバッファタンクまたは触媒反応器で吸収するにせよ，気象条件の変化がプロセスに与える影響を評価し，その結果をプロセス設計と運転制御にフィードバックしなければならない．本研究では，このようなプロセス設計を可能とするためには，再エネ電力の変動を考慮できる非定常シミュレータの利用が有効であると考えた．しかし，気象条件の変動を考慮した非定常シミュレーション技術において，以下の課題を解決しなければならないと考える．すなわち，

① 非定常プロセスシミュレータにおける気象ビッグデータ利用方法の確立
② 気象データとプロセスモデルを連携可能な再エネ発電モデルの確立
③ 気象ビッグデータを用いたプロセス設計方法の確立
④ 本手法の計算コストの明確化

である．本研究では，グリーンアンモニア製造プロセスにおける風況ビッグデータまたは日射量ビッグデータの利用方法を想定し，現在確立している数理モデルやデジタル技術を応用した新規非定常プロセスシミュレーション技術について議論する．

左記に挙げた研究課題について，課題①において，気象庁が公開している AMeDAS データは，我が国における風況を広範囲かつ長期間に亘り提供する非常に有益なものであるが，一方でデータ数が 10 分に 1 ポイントの平均風速・最大瞬間風速であり，非定常プロセスシミュレータの時間ステップのスケール（10^0 s）と乖離している．現在整備されている気象ビッグデータをプロセスシミュレータで使用するために，合理的なデータ前処理方法の確立が必要となる．

課題②において，風車や PV パネルではパワーカーブや IV 特性が公開されているが，非定常プロセス計算では，風車タービンの慣性力（イナーシャ）や傾斜面日射量・PV パネル温度の経時変化を考慮した再エネ発電量モデルの組み込むことが必要となる．しかし，現行のプロセスシミュレータに精緻な再エネ発電モデルが組み込まれた事例はほとんど存在しない．

課題③において，課題①および②を解決した新規シミュレータをどのようにプロセス設計に活かすか考える必要がある．また，気象条件は季節により変動し，また数年～数十年周期で変動するため，長期間非定常プロセス計算を実施する必要があると予想できる．一般に非定常プロセスシミュレーションの計算コストは高いため，どの程度の計算コストを要するか評価する必要がある．

本研究では上記の課題を解決するために，気象ビッグデータを利用可能な新規プロセスシミュレーション技術を考案したので報告する．

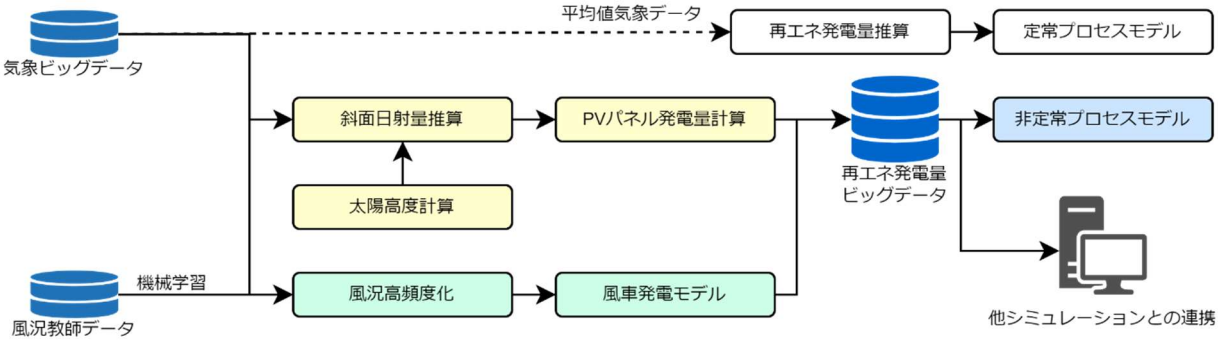


Fig.1 気象ビッグデータと連携可能な非定常プロセスシミュレーションの概念図

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

2. プロセスシミュレーションモデル

2.1 高頻度風況データの合成

ランダムに変化する風況において，風速vの出現確率に対する累積分布関数$F(v)$は Weibull 分布に従うことが知られている．

$$F(v) = 1 - \exp\{-(v/\alpha)^{\beta}\}$$

上式における形状係数と尺度係数は Weibull 分布の形状を決定する係数である．この逆関数

$$v(t) = \alpha\{-\ln(1 - F(t))\}^{1/\beta}$$

から，$F(t)$に 0～1 までの一様乱数$U(t)$を用いることで，Weibull 分布に従うランダムな風況を再現することができる（逆関数サンプリング法）．本研究では非定常プロセス計算における時間ステップと同じ頻度で一様乱数を生成し，逆関数サンプリング法を用いて高頻度の風速を生成した．

形状係数および尺度係数は，平均風速と分散により統計的に求めることができる．しかし，一般に利用できる風況ビッグデータには平均風速と最大瞬間風速しか含まれていない．そこで，本研究では，既知の形状係数・尺度係数に対して逆関数サンプリング法により風況データを合成した．この風況データを教師データとして，多層パーセプトロン（MLP）により平均風速と最大瞬間風速から形状係数と尺度定数を予測する機械学習モデルを構築した．

合成した高頻度風況データから，風車のエネルギー収支式を用いて発電量を評価した．

2.2 触媒反応プロセスモデル

触媒反応器における非定常熱・物質収支式は，以下のように表すことができる．

$$\frac{\partial T}{\partial z}\Sigma F_i C_{p,i} + \frac{\partial T}{\partial t} S\rho_{bed} C_{bed} = r\Delta H_r + UA_h(T_s - T)$$

$$\frac{dF_i}{dt} = rS$$

ある時刻tの水素流量$F_{H2}(t)$は，風車または PV パネルから給電された水電解槽で製造した水素がバッファタンクを通った後の水素流量を示している．バッファタンクは 2 MW 級風車 1 基に対して，容積 100 m^3，圧力範囲 0.5～0.9 MPa の範囲で操作すると仮定した．

3. 結果と考察

3.1 高頻度風況データ生成

本研究で合成した高頻度風況データの妥当性を，Fig. 2 に示す．この図は，縦軸に 2021 年東京地上観測所の平均風速･最大瞬間風速の 10 分値，横軸に合成した高頻度風況データの平均風速・最大瞬間風速の 10 分平均値を示す．この結果から，合成した風況データの平均風速は実際の平均風速とほぼ一致することが分かった．また，最大瞬間風速が±20%誤差の範囲で風況データを合成できることが分かった．

3.2 通年 NH_3 プロセス運転状態の非定常計算

合成した高頻度風況データ（データ頻度 1 s^{-1}）を用いて NH_3 合成プロセスの非定常計算を実施した．バッファタンク容量 100 m^3 では風速が弱い日が続いても，連続的に水素を反応器に供給できることが分かった．また，通年のプロセス挙動を計算できることが分かった．Fig. 3 には一例として，反応器圧力に対する反応器 GHSV の通年変化を示す．

4. 結言

本稿では，風況ビッグデータを利用した NH_3 合成プロセスの非定常シミュレーションについて報告した．紙面の都合で PV パネルにおける発電量推算方法の記述は省略したが，当日の発表では日射量ビッグデータの利用方法についても言及する．

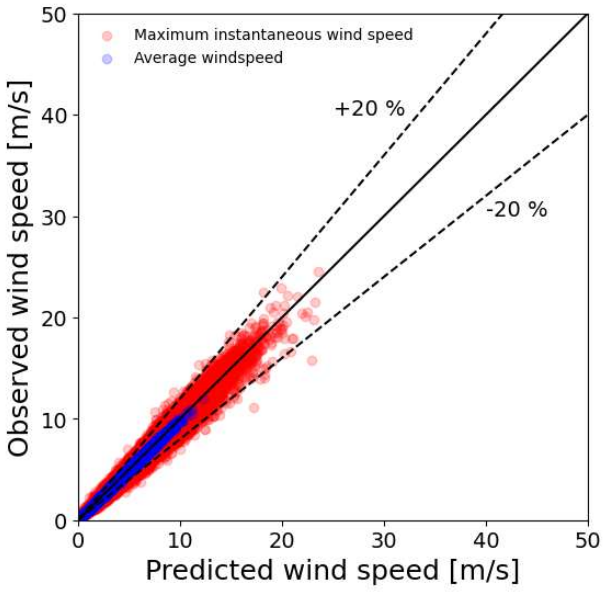


Fig. 2 合成した高頻度風況データの 10 分平均風速・最大瞬間風速に対する気象データ（平均風速・最大瞬間風速 10 分値）の変化．

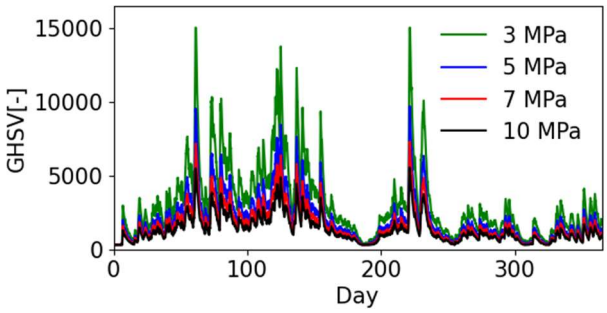


Fig. 3 反応器圧力に対する反応器内 GHSV 値の経年変化（2021 年東京地上観測所データ）

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

機械学習を用いた多段膜分離プロセスの構造最適化

（名大院情報*）○松田圭悟（まつだけいご）*

1. Introduction

エタノールは燃料や工業溶剤として需要が高まっている[1]. その製造工程で一定量の水が生成するため脱水プロセスの省エネルギー化は重要な課題である[2]. 現在水選択膜による膜分離プロセスでエタノール組成約 90 wt%から工業用途に求められる組成 99.5 wt%以上への濃縮が行われているが[3], 水選択膜とエタノール選択膜を組み合わせた多段膜プロセスを用いることでエタノール組成 40 wt%から工業用エタノールの製造が可能となり省エネルギー化を実現できることが示されている[4].

しかし多段膜プロセスでは一つの膜について何を選択する膜か，透過側，非透過側どちらを製品とするか，パージ，リサイクルを行うか行わないかの 8 通りの構造が存在しそれを複数組み合わせると構造の数は指数関数的に増加する．そのためすべての構造を設計，計算して最適な性能を持つ構造を決定することは難しい．

近年，機械学習を用いることで効率的に最適な構造を設計することが可能であるとの報告がなされている[5]. そこで本研究では機械学習を用いて消費エネルギー，エタノール組成，回収率についてプロセス構造の最適化を検討した．

Modelling

Fig. 1 にエタノール選択膜と水選択膜による 3 段膜プロセスの一例を示す．その後，ニューラルネットワークと多目的遺伝的アルゴリズムを組み合わせた機械学習によって消費エネルギー，エタノール組成，回収率を目的関数としてそれぞれ最小，最大、最大となるように構造最適化を行った．

原料は圧力 400 kPa，温度 403 K，流量 1000 kg/h，エタノール:水= 40:60 wt%で供給した．透過側圧力は 10 kPa として透過側がパージ，リサイクルされる場合はコンプレッサを用いて 400 kPa まで加圧した．水選択膜の水透過率は 1.11×10^{-7} kg/(m²･sPa)，水/エタノール選択性は 10000，エタノール選択膜のエタノール透過率は 2.83×10^{-8} kg/(m²･sPa),エタノール/水選択性は 100 とした．膜面積は 1 から 28 m² とした．

2. Results and discussion

機械学習によるエタノール組成，回収率，消費エネルギーを目的関数としてプロセス構造を最適化した結果を **Fig. 2** に示す．最適化計算から透過側，非透過側どちらもリサイクルする構造と非透過側だけをリサイクルする 2 種類の構造が提案された．

Fig. 3 にその際のエタノール組成，回収率と消費エネルギーの関係を示す． Structure 1 の構造はエタノール組成 99.7 wt%，回収率 0.997 [-]を実現するが，消費エネルギーが 181 kW と Structure 2 の構造に比べ多くなっている．これは低圧の非透過側を再び加圧してプロセスに戻すためだと考えられる．これは使用している水選択膜の数とエタノール選択膜の数に起因しており、水選択膜が多いと組成が高くなり回収率が下がる，エタノール選択膜が多いとその反対の傾向を示すと考えられる．

このようにニューラルネットワークと多目的遺伝的アルゴリズムを組み合わせた機械学習を用いることで，多くのプロセスの中から短時間で消費エネルギー，組成，回収率がそれぞれ最小，最大，最大に近づくよう構造を最適化し，プロセス構造の特徴を明らかにすることができた．

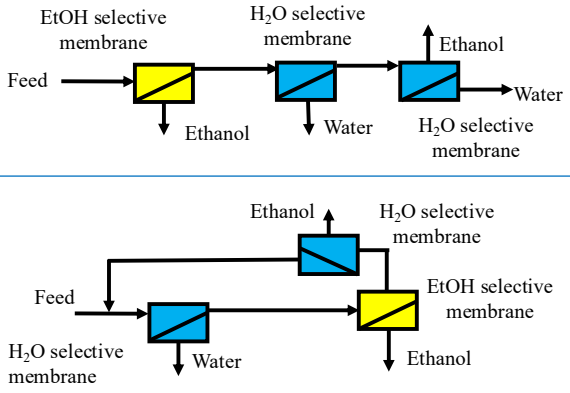


Fig. 1 Schematic diagram of ethanol concentration membrane separation process

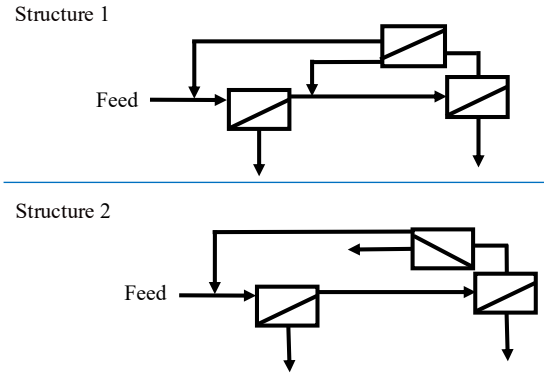


Fig. 2 Optimized membrane separation process configurations

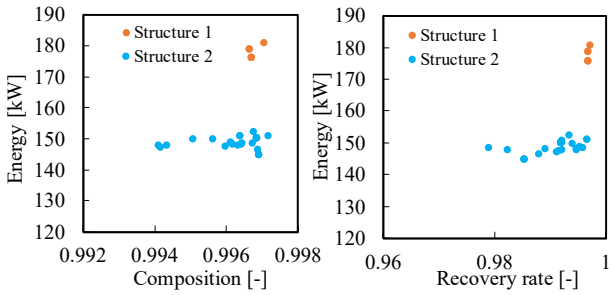


Fig.3 Energy consumption of the optimized membrane separation process

Reference

1) S.Xiaojun *et al.*; *Ind.Eng.Chem.Res*,51, 12073(2012)
2) C. A.Cardona *et al.*; *Bioresour. Technol*,98,2415(2007)
3) J.Gascon *et al.*; *Chem. Mater.*,24,2829(2012)
4) N.Mittal *et al.*; *J. Membr. Sci* ,540,464(2017)
5) R.Deniz *et al.*; *J. Membr. Sci*,608,118208(2020)

*matsuda@i.nagoya-u.ac.jp

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

Uncertainty quantification for design of novel NH_3 synthesis process utilizing NO from exhaust gas

(Tokyo Tech) ○ Junjie Liu , Hideyuki Matsumoto

1. Introduction

Chemical process design involving novel catalyst always faces the uncertainty originating from unknown/unclear kinetics, inadequate experiment data and poor reproducibility of catalyst, which in the worst case will be amplified due to the nature of strong non-linearity of chemical process, causing unexpected risk and less optimality. A strategy to quantitate uncertainty in novel chemical process design is therefore strongly in need. This study, based on Bayesian Inference and Markov Chain Monte Carlo method, aims at designing an adsorption process using novel adsorbent Pd/Zeolite while considering the uncertainty resulting from unclear chemisorption mechanism.

2. Methodology

A first principal model of kinetics of interest was first derive from analyzing the possible reactions, whose parameters as well as theirs variance will be estimated by Bayesian Inference.

$$\boldsymbol{p(\theta|X_{data}) \propto p(X_{data}|\theta)p_{prior}(\theta)} \qquad (1)$$

In this case, likelihood $p(X_{data}|\theta)$ is given by Temkin adsorption model.

$$\boldsymbol{\hat{q}_e = \theta_1 T + \theta_2 * 10^{-2} + \theta_3 T \ln\left(\frac{P}{P0}\right)} \qquad (2)$$

$$\boldsymbol{p(q_e|\theta,\sigma^2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(q_e-\hat{q}_e)^2}{2\sigma^2}\right)} \qquad (3)$$

Prior distribution $p_{prior}(\theta)$ was set to be a uniform distribution.

Experimentally, equilibrium adsorption amount at certain partial pressure was measured by Belsorp MAX, after the sample of Pd/Zeolite being heated at 300 °C overnight.

3. Results and Discussion

The result of isothermal adsorption experiment showed high consistency with Temkin adsorption mechanism, in terms of high regression coefficient as shown in Fig. 1. However, regression coefficient is not considered as a good indicator of parameters uncertainty. Parameters uncertainty is said to be high if the model prediction accuracy deteriorates when the parameters are slightly moved away from the optimum estimation. In another words, the loss function (square error) is sensitive to the value of parameters.

In this study, parameters uncertainty was described using the posterior distribution $p(\theta|X_{data})$, which is interpretated as "the probability for parameters taking certain value when a set of experimental data has been observed". As shown in Fig. 2, in more than 95% samples, parameter θ_2 took value in range of [4.5 , 6.5] , which is a relatively large interval, implying that parameter has certain degree of uncertainty because of the large variance. Additionally it is known from density cloud plot (Fig. 2) that there might be some relevance between parameters.

Specifically in this case it is clear that θ_1 and θ_2 are strongly relevant since theirs joint distribution cloud is in a flat oval shape. In sense of model simplification, identifying such relevance is beneficial because two parameters can be combined into one parameter without losing too much prediction performance.

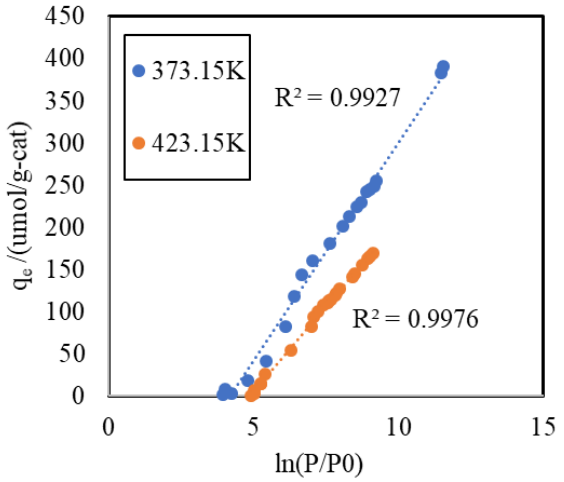


Fig. 1 Temkin fitting plots

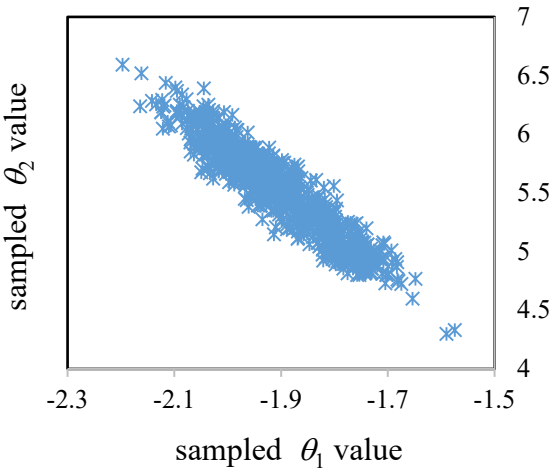


Fig. 2 Joint distribution of θ_1 , θ_2

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

CO_2 分離のための吸着・膜ハイブリッドシステムのシミュレーションによる最適設計

（山形大院理工*・名大院情報**）○藤井陽太*・松田圭悟**
（ふじいようた　まつだけいご）

1. Introduction

近年，カーボンニュートラルの実現に向けてCCS(Carbon Capture and Storage)などの省エネ対策が行われている [1]. CCS に用いられる CO_2 分離技術においてはガス吸収プロセスに比して，吸着，膜分離プロセスは省エネルギーに分離可能だと注目されている一方で，それらは純度，回収率等の分離性能が低いことが課題となっている [2]. また，プロセスの設計に関しても従来型の物理モデルを用いては厳密開放型モデルの計算負荷が大きく，マシンタイムが増加する問題が生じている．近年，機械学習を用いた統計モデルを用いることで計算負荷を避けることができるという報告がなされている [3]. 本研究では吸着と膜分離プロセスを対象に，機械学習を用いて CO_2 分離プロセスの設計を行う．

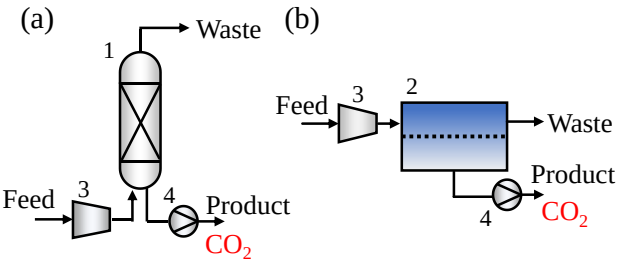
2. Modeling

Fig. 1(a)に吸着プロセスの概略を示す．吸着塔は高さ 1 m，直径 0.20 m とし，吸着剤は Zeolite13x とした．操作スケジュールは吸着工程，圧力均等化工程，脱着工程で構成され，吸着工程の時間を 250- 2500 s とした．Fig. 1(b)に示す膜分離モデルの CO_2 の透過係数は 3.3×107 mol/(m^2•s•Pa)，CO_2/N_2 選択性は 50 [-]，膜面積は 0.10 - 30 m^2 とした．コンプレッサー，真空ポンプの操作圧力の範囲はそれぞれ 200 - 500 kPa, 5 - 20 kPa とした．また，供給ガスの CO2 組成は 0.05 - 0.90 [-]，流量を 0.01 - 0.5 mol/s とした．これらの操作圧や時間，膜面積，供給ガス条件の範囲内で物理モデルからランダムにデータを得た．それらのデータをもとにニューラルネットワークにより学習した統計モデルを構築し，NSGA-II によって多目的最適化を行った．

3. Results and discussion

吸着と膜分離それぞれの単段プロセスについてサロゲートモデルを用いた最適化を行い，**Fig. 2** に示すパレート解が得られた．ここでは製品の CO_2 組成と回収率を最大化する多目的最適化を行った．パレート解における物理モデルと統計モデルの精度を示す決定係数の値はどちらのプロセスにおいても製品 CO_2 組成，回収率で 0.97 以上の値となったことから高い精度で予測可能なことがわかった．回収率が 90%の時，製品の CO_2 組成は吸着と膜それぞれで 0.92[-], 0.74 [-]となり，CCS に求められる分離性能(製品 CO_2 組成 0.95 [-]，回収率 90%)に達しないことが分かった．この時のパレート解におけるコンプレッサーと真空ポンプのそれぞれの操作圧を **Fig. 3** に示した．どちらのプロセスにおいても高い圧縮比と真空圧で操作する結果となった．特に，吸着プロセスにおいては操作条件のほとんどが 5 kPa 程度の非常に低い真空圧が要求される．これはコンプレッサーの操作圧にかかわらず CO_2 の脱着に高いエネルギーが必要なためと考えられる．また，膜分離プロセスでは分圧差を動力として分離するためコンプレッサーの圧力が増加するにしたがって要求される真空レベルは低下したと考えられる．

これらの異なる特性を持つ吸着と膜のプロセスを組み合わせ，多段化することで分離性能を CCS 要件に達するまで向上させ，要求される操作圧も抑えられると推測できる．また，サロゲートモデルは上記のような単段プロセスだけでなく複雑な多段プロセスに対しても最適化にも活用できる可能性がある．本発表ではこれらのサロゲートモデルを組み合わせた多段分離プロセス合成についての議論も行う．



1 : Adsorption bed, 2 : Membrane module
3 : Compressor, 4 : Vacuum pump

Fig. 1 Schematic diagram (a) adsorption and (b) membrane process

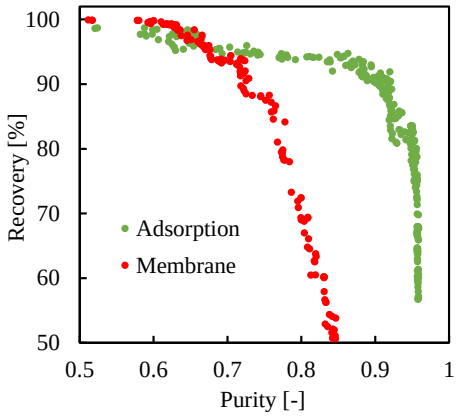


Fig. 2 Multi-objective optimization result of the membrane and adsorption process

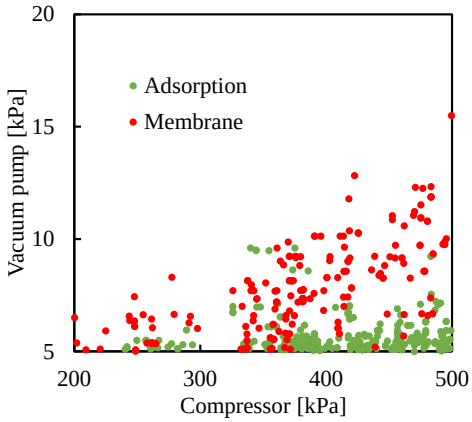


Fig. 3 Operating pressure in Pareto solution

Reference

1) M. Bui *et al.*, *Energy Environ. Sci.,* **11**, 1062-1176 (2018)
2) M. K. Mondal *et al.*; *Energy*, **46**, 431-441 (2012)
3) M. Rahimi *et al.*, *Cell Rep Phys Sci*, **2**, 100396 (2021)

**matsuda@i.nagoya-u.ac.jp

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

デジタル技術の応用

[2D12-2D14] デジタル技術の応用 (2)

座長:松田 圭悟(名古屋大学)

2023年10月27日(金) 14:30 〜 15:15 D会場 (7F-701号室)

[2D12] プラント O&M分野におけるデジタルツイン

○高野 光[1]（1. 千代田化工建設㈱ 地球環境プロジェクト事業本部 O&M-Xソリューション事業部 O&M-Xソリューション企画開発セクション）

14:30 〜　14:45

[2D13] デジタル技術を用いた入槽作業のリモート監視 ー CSEモニタリングー

○砂山 洋樹[1]（1. ドレーゲルジャパン株式会社）

14:45 〜　15:00

[2D14] 保全業務一括管理システムによる SDM業務の効率化

佐久間 修也[1]、○片山 修太郎[1]（1. 出光興産株式会社　千葉事業所）

15:00 〜　15:15

©公益社団法人 石油学会

プラント O&M 分野におけるデジタルツイン

千代田化工建設(株)・高野光(たかのひかる)

1. はじめに

国内の製油所を始めとするプラント設備の多くは、高経年による不具合対応に伴い、保全コストが年々増加傾向にある。また少子高齢化に関係する人手不足による要員の確保が困難になると共にベテランの勇退に伴う若手への技術継承に課題があると見受けられる。また、温室効果ガス出目標達成に向けた新規事業へリソースを投入する一方で、既存のエネルギーや化学品の需要に応えるため、装置を安全・安定に操業する必要がある。設備保全の担当者としては、これらの環境下にて少人数で状態監視保全（CBM）や予知保全により保全コストを適正化する取組みを行いつつ、保全サイクルを回していると認識している。

当社は、そのような環境変化の中、顧客の「安心、安全な企業活動」（ビジネスセイフティー）に貢献すべく、フィジカル（工事・定期修理）とサイバー（デジタル技術）の両面からプラント設備の操業支援を行っている。本発表では、保全業務を効果的に回す仕組みとしてのデジタルツインについて、その現状と活用事例を紹介する。

2. デジタルツインの利用

デジタルツインは物理的な製品、システム、またはプロセスの仮想複製物であり、IoT 技術を駆使して現実世界(フィジカル)のあらゆるデータをサイバー空間に展開し、現実世界の対象と全く同じ、もしくは近似された原理原則でふるまうサイバー空間の双子として定義される。プラントにおいて、センサー・IoT を用いてデータをサイバー空間に集積することでプラントのデジタルツイン（プラントデジタルツイン）が構築されるが、そのプラントデジタルツインを構築・利活用しフィジカルへのアクション(保全活動)を実施するうえで、エンジニアリングの知見を用いたセンサー設置、データ収集とデータエンジニアリングを用いたデータ処理が重要となる。

そこで当社ではエンジニアリングの知見によりプラントデータを更に効率的に活用するための IoT・センサーソリューションとしてプラント診断サービスプラットフォームである『O&M Mother®』を提供している。O&M Mother®内の個別サービスとして腐食診断システム『C-Dr.s』、回転機診断サービス『M-Dr.s』及び、熱炉診断サービス『F-Dr.s®』を展開中であり、当社のデータエンジニアリングを通したデータ可視化により、❶設備の遠隔自動診断❷不具合の早期検知❸点検ランニングコスト極小化を可能としている。これらサイバー上に構築されたプラントデータから構成されるデジタルツインが、プラントデジタルツインであり、このプラントデジタルツインに視覚的かつ直感的な方法でアクセスし、没入的な操作を可能とするものが 3D デジタルツインである。

3. 3D デジタルツインとその利点

3D デジタルツインは設備保全に必要な現実の三次元空間（3D）をサイバー上に再現している。3D デジタルツインが各種プラントデータへのアクセス窓口となり、3D 位置情報と関連付けることで、前述の O&M Mother®にて可視化された診断データや備情報へのアクセスが容易になり、データドリブンなプラント操業が可能となる。

3D デジタルツインでは 3D モデルを通じて設備保全の観点から保全・検査・工事の計画と実施をするための情報が網羅される。機器台帳に管理される単位の機器 ID や配管 ID 毎の 3D 形状は大前提として表現され、加えて過去と現在進行中の工事・検査等の情報が物理的位置と関連付けて表示されることで保全業務に対し、より効果的に活用することが出来る。更に保全サイクルを回すために、図 1 に示すように設備劣化・損傷リスクの算定結果に基づく色分け表示を工事計画や保全最適化へ応用できる。また、工事計画を組み換え、周辺の補修工事と合わせた保全最適化も可能となる。

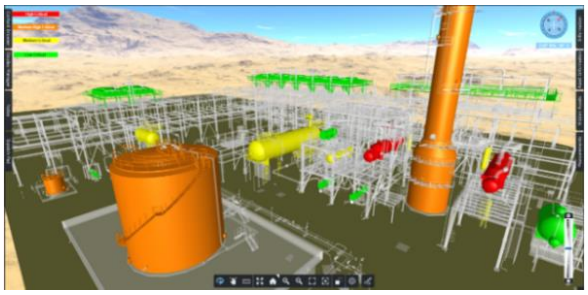


図 1 3D デジタルツインの表示例（設備劣化・損傷リスク）

4. おわりに

デジタルツイン、および 3D デジタルツインは、様々なプラント診断システム、設備保全や検査管理システムとの連携により情報が一元化され、その活用シーンが飛躍的に拡大すると思われる。また、フィジカルに対し最適なアクションを行うにあたり直観的な方法でデータを整理し、保全業務や製造業務をより効率的に実施することで、ビジネスセーフティへの貢献が期待できる。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

デジタル技術を用いた入槽作業のリモート監視―CSE モニタリング―

(ドレーゲルジャパン株式会社)砂山(すなやま) 洋樹(ひろしげ)

1. 緒言

昨今のデジタル技術の発展に伴い、石油プラントにおいても様々な場面でデジタル技術が活用されているが、本稿では安全の向上に寄与する入槽作業のリモート監視について紹介する。

2. 入槽作業リモート監視システム概要

入槽作業は閉所での作業であり、かつ酸欠や有毒ガスの発生などプラント内でも特に危険を伴う作業である。危険を回避するためドレーゲルジャパン社及びオランダ VISICS 社では CSE モニタリングと呼ぶ入槽作業環境や作業状況を監視するシステムを提供している。

CSE モニタリングは現場設置機器、監視室設置機器、現場監視者、モニタ監視者からなる 4 項目で構成されており、それぞれ次の機能を有する。

現場設置機器：入槽箇所内部に赤外線カメラ、RFID 付通信システム、温度湿度センサを設置し、入槽箇所外部には赤外線カメラ、通信システム、吸引式ガス検知器、アクセスユニットを設置し入槽箇所内部外部の環境や画像を出力する。

監視室設置機器：大画面モニタ及び小画面モニタ、PC、マイクを設置し、無線機を通して現場機器からのデータを表示する。また、現場機器との通信を行う。

モニタ監視者：監視室に滞在し画像およびガス濃度、温度湿度に異常がないか監視する。

現場監視者：異常発見時にモニタ監視者から連絡を受け現場対応を行う。

入槽作業時は現場設置機器から出力されるデータを監視室でモニタ監視者が監視し、異常発見時は通信システムを用いて現場監視者へ連絡する。なお、アラーム発報時な緊急を要する場合は直接作業者へ連絡し状況に応じた指示を行う。

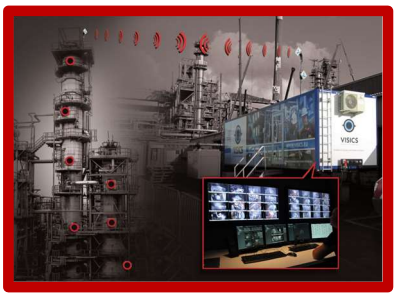


図 1 . CSE モニタリングシステム

3. 導入効果

導入した事例では、入槽箇所内部及び外部のカメラによる保護具の未着用や不適切な使用の確認、環境変化によるガス濃度異常も早期に認識し適切な対応をとれたことで事故を予防できた。また、訓練された第 3 者が常時監視することも工事進捗にとらわれず客観的に事象を判断し対応できるため安全向上に繋がる有効な手段として挙げる。

4. おわりに

海外では安全向上に加えて人員不足やコスト削減のため入監視者の代わりに CSE モニタリングシステムを導入する事例が増加している。国内では、各地域の労働基準監督署により判断が異なるため入槽監視人の代わりに CSE モニタリングを使用できる箇所は限定されるが、デジタル化による安全向上と人員不足の対応を同時に為すべく CSE モニタリングによるリモートでの入槽監視を継続して導入していきたい。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

保全業務一括管理システムによる SDM 業務の効率化

（出光興産（株）千葉事業所事業構造改革・DX 推進室）○片山（かたやま） 修太郎（しゅうたろう）
佐久間（さくま） 修也（しゅうや）

１．はじめに

弊社では全社的な生産性向上を目的に業務プロセスの変革を進めており、製油所・事業所の製造現場においてはＤＸ推進体制を設け活動している。ビジネスプロセス全体をデジタル技術で変革させ、業務プロセスのシンプル化とデジタル化を行うことで生産性を向上させ、新たな価値創造に繋げる取り組みを行っている。

２．背景と目的

弊社の主要事業として石油製品の製造があるが、これらを精製する装置の保全業務には経営面、現場面双方に課題が山積みの状態が続いていた。現場への詳細なヒアリングを実施した結果、機器の高経年劣化やトラブルによる保全コストの増加、またベテラン社員の減少や膨大な手作業から従業員の負担が極めて大きく、中でも定期補修に関する業務に困り事が集中していることが分かった。これらの困り事を解決し時間を創出することで設備信頼性向上やコスト適正化等の改善業務に、より注力できる働き方へシフトさせるべくデジタルを活用した業務改革を実施した。

３．取組み内容

定期補修業務は計画から工事、評価までの一連の業務を行うが、基幹システムの他に各々の情報がローカル環境や紙に分かれ、担当者が個別に管理する情報も多く、結果、重複した作業が発生する等、極めて煩雑であり膨大な手作業が発生していることが分かった。（図１．従来の業務 参照）

そこで、これら関連業務を一括管理するシステムを開発。当該システムにアクセスすれば、基幹システムとも連携し、情報が一元管理されるため、業務プロセスもシンプルになり、重複作業を大幅に減らすことができた。
（図２．現在の業務 参照）

当該システム開発に於いては従来とは異なるアプローチで、デザインシンキングを基に現場の意見を取り入れ、アジャイル方式で開発した。今までの業務方法を見直しながら短期間で効果実証を行い、機能追加と改修に繋げたことで早期に効果を享受できた。また、システム構築を外部に委託するのではなく、実際に現場経験を有する弊社社員が専属スタッフとなってシステム開発に加わり、外部プログラマーと共にシステム開発を進めることで、システムの手の内化を実現。より現場サイドに即したシステムを構築した。

４．結果と今後の計画

2020 年下期からシステム開発をスタートし、計画から評価まで各々の機能開発が完了し実運用を開始している。現在は４２個の機能をリリースし保全業務の２０%を削減。弊社の基幹システムに成長した。

今後も継続した開発により各機能の深化と関連資料の検索機能を強化、連携をすることで更なる業務効率化と業務精度向上に繋げていく。

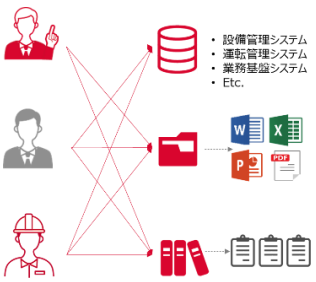


図１．従来の業務

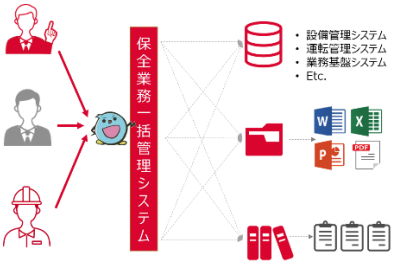


図２．現在の業務

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

デジタル技術の応用

[2D15-2D18] デジタル技術の応用 (3)

座長:松本 秀行(東京工業大学)

2023年10月27日(金) 15:30 〜 16:30 D会場 (7F-701号室)

[2D15] 最先端コンピューティング技術を活用したエネルギ・環境材料ものづくり革新

○實宝 秀幸[1]（1. 富士通株式会社）

15:30 〜　15:45

[2D16] エンジニアリング会社によるエチレンプラントへのデジタル技術の導入（第1報）分解炉ソフトセンサー

○坂本 克[1]（1. 東洋エンジニアリング株式会社　次世代技術開拓部）

15:45 〜　16:00

[2D17] エンジニアリング会社によるエチレンプラントへのデジタル技術の導入（第2報）分解ガス圧縮機デジタルツイン

○坂本 克[1]（1. 東洋エンジニアリング株式会社　次世代技術開拓部）

16:00 〜　16:15

[2D18] 流体シミュレーションによる配管合流部における流動状態の検討

○夏原 健太[1]、鈴木 伸也[1]、森永 正隆[1]（1. コスモ石油株式会社）

16:15 〜　16:30

©公益社団法人 石油学会

最先端コンピューティング技術を活用したエネルギ・環境材料ものづくり革新

（富士通） ○實宝（じっぽう） 秀幸（ひでゆき）

1. 緒言

我々は、量子インスパイアード、ハイパフォーマンスコンピューティング、AI などの高度なコンピューティング技術を連携したサービス提供により、社会課題解決に繋がるイノベーションをお客様と共に実現することを目指している。本講演では、電池や触媒などエネルギ・環境材料開発へのマテリアルズインフォマティクス適用や研究開発から製造・量産領域への展開を目指した取り組み、サーキュラーエコノミーへの貢献の全体像を紹介する。更に、大規模ソフトセンサ制御にフォーカスして事例を紹介する。

2. 検証手法

今回我々は、プラント反応装置における生産量の最大化を想定した大規模ソフトセンサ制御を検証した。20×20×20 のメッシュで構成される 3 次元の化学反応器を考え、反応性物質 A の初期濃度分布のみで任意の時間における生成物 B の濃度分布が制御されると仮定した。反応前後の物質濃度分布の例を図 1 に示した。反応器内の化学反応及び輸送現象は非線形偏微分方程式に従うこととした。

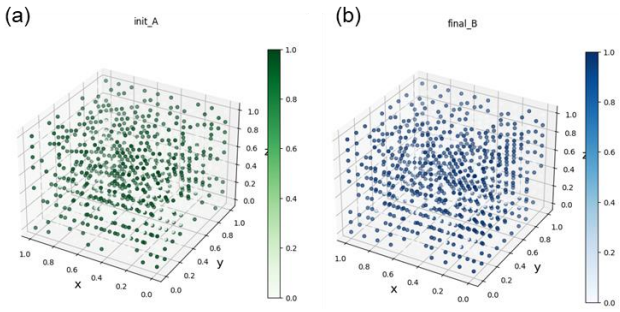


図 1. (a)反応開始前の初期条件における反応性物質 A の濃度分布、(b)反応開始後の任意の時間における生成物 B の濃度分布

任意の時間内で生成される物質 B の濃度の空間積分値が最大化されるような物質 A のメッシュ配置を最適化した。最適化には、弊社で FM-DA と呼んでいる手法を用いた。FM-DA は、2020 年に提唱された FMQA[1,2]をベースに、富士通の量子インスパイアード技術であるデジタルアニーラ(Digital Annealer; DA)と機械学習手法(Factorization Machine; FM)を融合したフレームワークであり、探索性能を向上させるための富士通特許を複数実装している。大規模なブラックボックス最適化が可能である。

3. 検証結果及び考察

最適化の過程を図 2 に示した。初期の 100 点のデータは学習用にランダム生成したものである。FM-DA の試行を繰り返すことで、任意の時間内で生成される物質 B の濃度の空間積分値に相当するエネルギEが徐々に下がっていく様子が確認できる。このような大規模な問題設定でも反応生成物の配置を最適化できることが分かった。今回実施したのは、20×20×20=8000 個のソフトセンサの出力の合計が最大になることを目的とする最適化である。FM-DA は、連続プロセスなど大規模で複雑なソフトセンサの最適化が必要となるケースで有効な手法であると考えている。

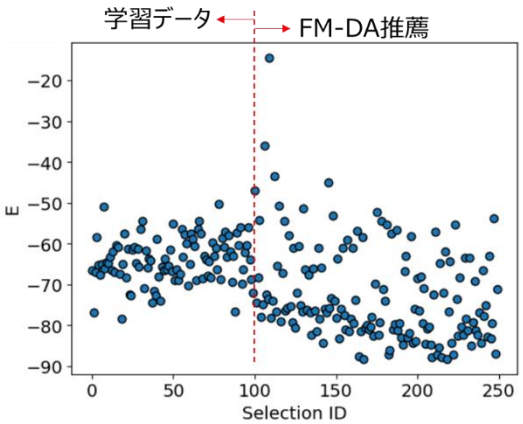


図 2. FM-DA 手法による反応性物質の配置最適化の過程

【参考文献】

[1] K. Kitai et al., Phys. Rev. Research 2, 013319 (2020).
[2] https://github.com/tsudalab/fmqa

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

エンジニアリング会社によるエチレンプラントへのデジタル技術の導入（分解炉ソフトセンサー）

（東洋エンジニアリング株式会社）　○坂本（さかもと）　克（まさる）

１．緒言

東洋エンジニアリングはプラント操業効率化を目的とした DX サービスである DX-PLANT®をエチレンプラントに提供している。本稿ではエチレンプラント向けに丸善石油化学株式会社と共同で構築した RL-Tracker®の報告を行う。

２．概要

RL-Tracker®は、エチレン分解炉運転計画の最適化支援アプリケーションである。分解炉では、コークスの生成により熱分解管の外表面温度（Tube Metal Temperature、以下 TMT）が上昇するため、TMT が材質上の限界温度を超える前にコークスを除去するデコーキング作業が必要になる。TMT は運転員によって現場で測定されるが、分解炉の基数が多く、測定作業の手間もかかることから頻繁に測定することは困難である。そのため、予め設定した運転時間で計画的にデコーキングが実施されているが、実際の運転可能時間に余裕があってもデコーキングを実施している分解炉も多く、余計なコストがかかっている。今回報告する RL-Tracker®は、プロセスデータから現時点および将来の TMT を予測する。TMT を予測することで測定作業の手間削減および、デコーキングタイミングの最適化が可能になると考えられる。

３．TMT 推算モデル

図１に RL-Tracker®の構成を示す。RL-Tracker®の TMT 推算モデルは物理モデルと統計モデルから構成されたハイブリッドモデルであり、後述のモニタリング機能とケーススタディ機能の２つの機能を有している。

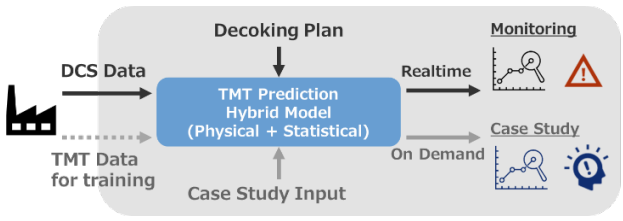


図１ RL-Tracker®構成

物理モデルはコークスの堆積を表現するコークス成長モデルと熱分解管の伝熱を表現する伝熱モデルから構成されている。物理モデルは熱分解管の特徴を表す固有のパラメータを有しており、過去の運転データから TMT の実測値と推測値の平均二乗誤差を最小化するように求める。なお、分解炉のデコーキング後の運転再開から次のデコーキング開始までの期間をランと呼ぶが、過去のラン単位の運転データを精査し、推算モデルへ利用可能な運転データを抽出している。図２に TMT 推算モデルの評価結果の一例として、実測値と推算値をプロットしたものを示す。左が学習データ、右がテストデータである。いずれも対角線近辺に結果がプロットされているので未学習にも過学習にもなっておらず、適切に TMT を推算できるモデルと判断できる。

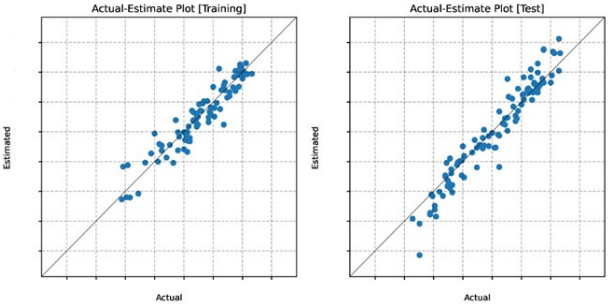


図２　TMT の実測値と推算値の比較
（左：学習データ、右：テストデータ）

４．RL-Tracker®機能

モニタリング機能では、オンラインの運転データを基に現在の TMT 推算値をリアルタイムで確認することができる。本機能により、現地 TMT 測定回数の低減や、TMT 測定の適切さの確認、運転条件と TMT の関係の分析への利用が期待される。また TMT 予測値が TMT 閾値を超える日がデコーキング計画日よりも前の場合にはアラートを表示し、運転員へのプロアクティブなアクションを取ることを促す。

ケーススタディ機能では、入力された将来運転条件を基に TMT の変化を予測することができる。運転期間延長のための調整可否やデコーキング実施時期などは定性的で属人的な判断となっていたが、RL-Tracker®により、属人性を排し、データにもとづく定量的な運転条件の変更判断が可能となる。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

エンジニアリング会社によるエチレンプラントへのデジタル技術の導入（分解ガス圧縮機デジタルツイン）

（東洋エンジニアリング株式会社）　○坂本（さかもと）　克（まさる）

１．緒言

東洋エンジニアリングはプラント操業効率化を目的とした DX サービスである DX-PLANT®をエチレンプラントに提供している。本稿ではエチレンプラント向けに丸善石油化学株式会社と共同で構築した分解ガス圧縮機デジタルツインの報告を行う。

２．概要

対象のエチレンプラントでは、原料であるナフサを分解した分解ガスから各種製品に分離している。その過程では水素分離のため圧縮工程を経て深冷分離を行っている。この圧縮工程に用いるのが分解ガス圧縮機（Charge Gas Compressor、以下 CGC）である。CGC の動力値はプラント高稼働時、更なるロードアップ可否検討に必要な値となる。また、CGC の停止はプラント全体の運転停止を意味する。このため、CGC の運転最適化と状態監視はエチレンプラントの運転において重要である。しかし、圧縮機の性能計算や状態監視に必要なプロセスデータの全てを DCS で得ているわけでは無い。また、原料や分解炉運転条件で圧縮ガスの組成は大きく変化する。現実には、測定されていない箇所やガス組成は、設計条件を基に補完したデータを用いて性能計算が行われている。そのため、設計条件と実運転条件の違いにより、性能計算結果に差異が生じる可能性がある。本事例ではプロセスシミュレーションモデルから成るデジタルツインを構築し、DCS から直接得られないガス組成やフローバランスなどのリアルタイムデータを算出し、実運転条件での性能モニタリングを可能にしている。

３．CGC 動力管理

一般的に圧縮機や蒸気タービンの動力管理に必要なデータは全てリアルタイムで得られていない。本事例の CGC では、トルクメータが設置されておらず、圧縮機動力はプロセスガス側の運転条件から求めることになる。しかし、分解ガスのガス組成は原料組成や分解炉運転モードにより変わり、直接測定・計算する事は難しい。また、流量計は全てのセクションに設置されているわけでは無い。そのため、シミュレーションを活用し動力、性能に必要なデータを推算する仕組みを構築した。図１にシステムの構成を示す。DCS データはクラウド上に集約され、シミュレーションを逐次実行する。本シミュレーションでは、CGC 下流の精製設備における各製品の流量データを用いて CGC におけるフローバランス、ガス組成の推算を行っている。 そして、シミュレーションの出力結果と温度・圧力といったリアルタイムの DCS データを基に圧縮機の設計者・製作者である三菱重工コンプレッサ（MCO）が CGC の動力・性能計算を行い結果が返される。一連の計算結果は、クラウド上の専用画面上で可視化され、モニタリングに用いる事ができる。クラウド上のモニタリング画面では、圧縮機および蒸気タービンの動力、圧縮機各段の設計効率からのギャップ値、遠心圧縮機各段性能マップを表示する。 また、本事例の目標である CGC 動力最大化を行うために、設計上のボトルネックとなっているカップリングトルクのモニタリングとして、シミュレーション結果を基に計算した各カップリングトルクと許容カップリングトルクを画面上に表示している。カップリングトルクには閾値を設定し、閾値との裕度からロードアップの可否を直感的に判断することが可能となる。

４，デジタルツイン検証結果

システム構築後、DX-PLANT® CGC デジタルツインと DCS の圧縮動力の検証を行った。これまでの検証の結果、DX-PLANT®による圧縮機動力値と DCS による設計条件ベースの動力値を評価した結果、最大 4%の差があることが確認された。DX-PLANT®による圧縮機動力値を採用することで、分解ガス圧縮機の機械的裕度をより精度よくモニタリングすることができ、プラントロードアップのボトルネックの改善が可能になると考えている。

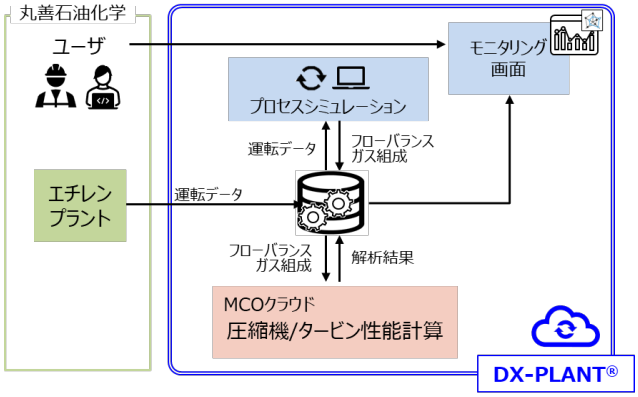


図１　システム概要

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

流体シミュレーションによる配管合流部における流動状態の検討

（コスモ石油）○夏原（なつはら） 健太（けんた）・鈴木（すずき） 伸也（しんや）・森永（もりなが） 正隆（まさたか）

1．緒言

弊社ではデジタル技術の活用により、製油所の高稼働および高効率操業の実現を目指している。デジタル技術の一つとして、流体シミュレーションを活用しており、製油所の最適な設備検討や不具合対策などへ役立てている。

製油所では、別々の管路を流れる流体が合流する配管が多く存在する。一般的に、合流部では流れが複雑となるため、流動状態に起因した配管減肉、熱疲労、混合不足といった問題が発生することがある。

本検討では、配管合流部での形状変化によるフローパターンの変化を確認するため、一定流量で混合される液単相流のプロセスを対象に、流体シミュレーションを実施した。

2．解析

図 1(a)～(c)における配管形状を対象に、表 1 の解析条件で流体解析ソフト Fluent2022R1(Ansys 社)を用いて流体シミュレーションを実施した。内部流体は、非混和性の液単相流である。

表 1. 解析条件（流体物性）

		液相A	液相B
流量	kL/h	120.0	34.8
密度	kg/m3	608.1	972.7
粘度	Pa・s	1.9E-04	3.7E-04
温度	℃	18	80
圧力	MPaG	0.8	0.8

3．結果および考察

配管形状により、フローパターンが変化することを確認した。形状(a)では、液相 B が主管壁面に沿う流れの壁面噴流となった。形状(b)では、液相 B が主管底部へ衝突する衝突噴流となった。形状(c)では、液相 B が主管中心部を円形となって流れる偏向噴流となった。本検討は一定の解析条件で実施しており、装置運転条件を変更できない箇所での混合状態を制御するための有用な知見になると考える。

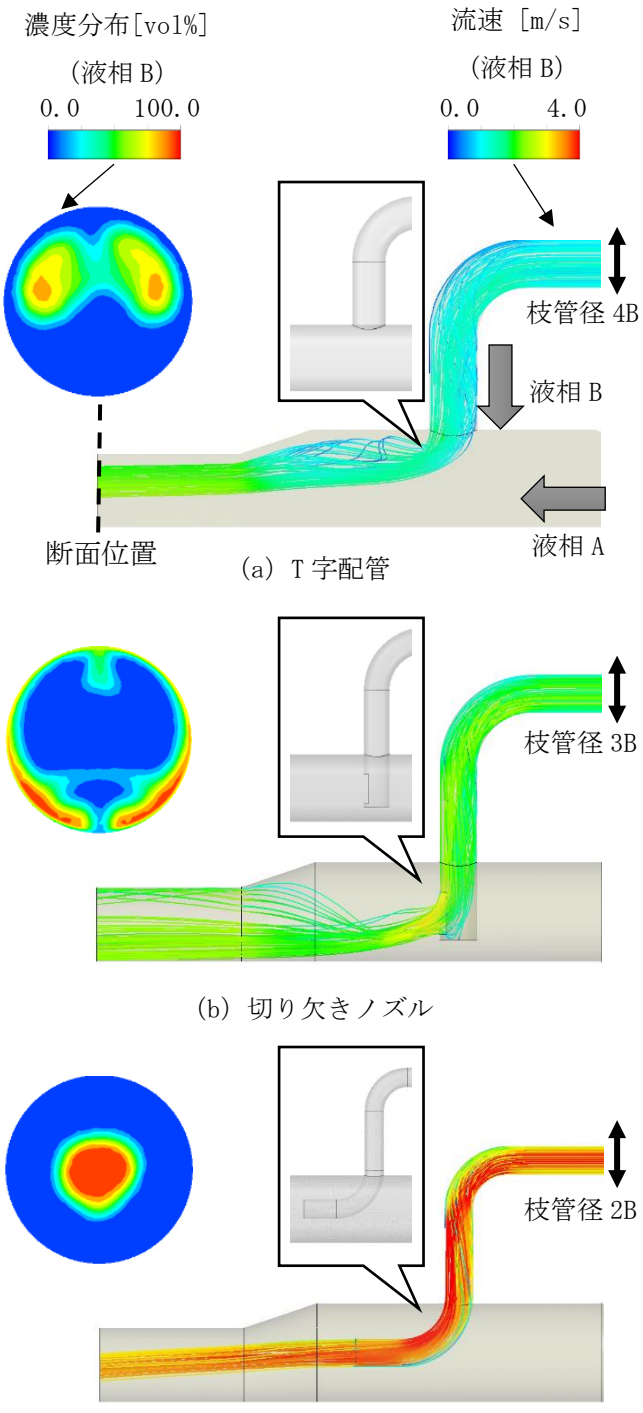


図 1. 解析結果

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

潤滑油・分析

[2E07-2E09] 潤滑油・分析

座長:佐々木 正和(東洋エンジニアリング(株))

2023年10月27日(金) 11:00 〜 11:45 E会場 (7F-702号室)

[2E07] MAC中における Si系セラミックスの摩擦特性に対する Cuコーティングの影響

○鈴木 萌恵[1]、松本 元輝[1]、七尾 英孝[2] （1. 岩手大学大学院総合科学研究科、2. 岩手大学理工学部）

11:00 〜 11:15

[2E08] ガソリン全組成分析解析ソフト SmartDHA3の紹介

○成瀬 裕介[1]、高橋 慶[1] （1. ケン商品開発株式会社）

11:15 〜 11:30

[2E09] VUV(真空紫外)検出器の特徴と分析例の紹介

○木村 一彦[1]、高橋 慶 （1. ケン商品開発株式会社）

11:30 〜 11:45

©公益社団法人 石油学会

MAC 中における Si 系セラミックスの摩擦特性に対する Cu コーティングの影響

（岩手大院総合*・岩手大**）○鈴木萌恵（すずき もえ）*・松本元輝（まつもと げんき）*・七尾英孝（ななお ひでたか）**

1. 背景と目的

セラミックス材料は、軽量、高硬度といった性質を有するため、過酷な環境下で使用が期待されている[1]。トライボロジー分野におけるセラミックスの研究では、固体潤滑剤であるグラファイトを潤滑剤中に添加することで、セラミックスの摩擦や摩耗を抑制する結果が報告されている[2]。これは、グラファイトが摩擦面に付着することで保護膜の役割を果たしており、グラファイトがセラミックス材料の摩擦特性の向上に寄与したためである。そこで、我々はグラファイトによる潤滑に注目した。既往の研究より、炭化水素油と触媒作用を示す金属コーティングを施した高炭素クロム軸受鋼の摩擦試験によって、摩擦場にグラファイトの形成が報告されている[3]。本研究では摩擦材に金属コーティングを施したセラミックス、潤滑剤に炭化水素油を用いることで、摩擦によるグラファイトの自己形成および摩擦特性の向上を目的とした。

2. 実験

2-1. Cu コーティング

摩擦材である SiC disk には、脱水素化反応を促進する触媒効果を期待し、Cu をコーティングを施した。コーティングは Fig .1 に示した ball-on-disk 型回転摩擦試験機を用いた。コーティング条件は大気中、荷重 4 N に統一し、 Cu 摺動回数を 500, 2000, 6500 回と異なる 3 種類のサンプルを作製した。

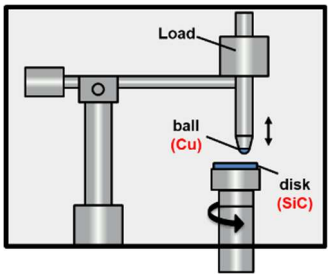


Fig. 1 Ball-on-disk 型回転摩擦試験機

2-2. 摩擦試験

Fig. 1 と同様の回転摩擦試験機を使用し、摩擦材として ball に Si_3N_4、disk に Cu コーティング SiC を使用した。潤滑剤として炭化水素油である Multiply-alkylated cyclopentane (MAC)を使用し、ball と disk の間に塗布した。摩擦試験条件は、摩擦距離 10000 m、荷重 4 N、摩擦速度 0.025 m/s として、大気中で試験を行った。摩擦試験後に光学顕微鏡で観察した ball の摩耗痕から平均摩耗痕径を算出し、ロードセルで検出した摩擦力から摩擦係数(COF)を求めた。

3. 実験結果および考察

摩擦試験の結果、Cu コーティングを施したサンプルでは、Cu なしのサンプルに比べて摩擦を抑制した(Fig. 2)。その中でも、Cu 摺動回数の最も多い 6500 回のサンプルで約 0.06 の低い摩擦係数を示した。試験後の表面観察の結果、すべてのサンプルから Si_3N_4 ball 表面に黒色物の付着を確認した。ラマン分光法を用いて表面分析を行ったところ、Cu コーティングを施したサンプルのみ、炭素材料の構造の乱れや欠陥に由来する D-band、炭素原子の平面内運動に由来する G-band のピークを確認した(Fig. 3)。また、摩擦を最も低減させた Cu 摺動回数 6500 回のサンプルでは G-band/D-band 比が 1 以上の欠陥の少ないグラファイトライクな生成物が ball 表面に存在することがわかった。以上の結果から、摩擦低減などの摩擦特性の向上は摩擦場に形成したグラファイトライクな生成物が影響すると示唆された。

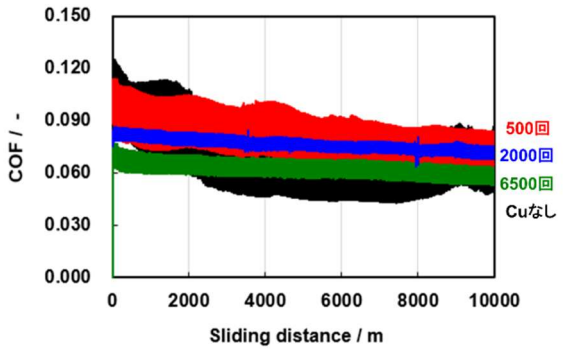


Fig. 2 Cu 摺動回数の違いによる摩擦係数への影響

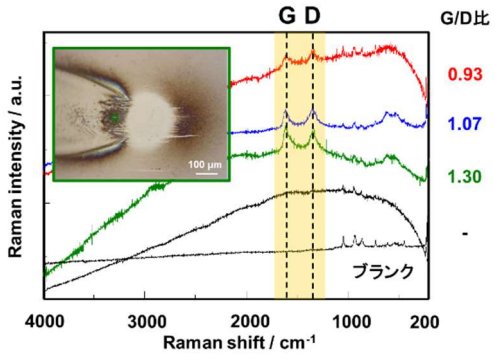


Fig. 3 Si_3N_4 ball に付着した黒色物のラマンスペクトル

1) 早川康武, トライボロジスト, **63** (2018) 818-823
2) L. Wu, Z. Xie, L. Gu, B. Song and L.Wang, *Tribology International,* **128** (2018) 113-120
3) A. Erdemir, G. Ramirez, O. L. Eryilmaz, B. Narayanan, Y. Liao, G. Kamath and S. K. R. S. Sankaranarayanan, *NATURE,* **536** (2016) 67-71

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

ガソリン全組成分析解析ソフト SmartDHA3 の紹介

(ケン商品開発㈱)○成瀬(なるせ) 裕介(ゆうすけ) ・高橋(たかはし)慶(けい)

1. 緒言

昨年 5 月、GC によるガソリン全成分試験法(JIS K2536-2)が改正された。改正内容は分離度、キャリアガス、相対補正係数測定試料の調製方法、数値の丸め方などである。この JIS 改正に伴い、現状の解析ソフトをバージョンアップした。この解析ソフトの主な特徴は各物質の濃度による保持時間のズレの補正を行い、高い同定精度で解析できる。今年 11 月に、Smart DHA3 としてリリースする為紹介する。

2. 主な JIS K2536-2 改正点

2.1 カラム分離度

分離度 R が 1.4 以上から、1.0 以上に変更された。

2.2 キャリアガスの種類

ヘリウムのみから、水素が追加された。但し、試験条件を調整後、妥当性の確認が取れた場合に限る。また、水素発生器の使用も可能になった。

2.3 含酸素化合物の相対補正係数、測定試料の調整

従来の希釈用ガソリンで希釈し、各成分ごとに調整する方法に、トルエンとヘプタンを用いて、含酸素化合物を混合して調整することを追加した。希釈ガソリン及び希釈トルエンによる比率は Table1,2 に示す。

Table 1 相対補正係数測定試料（希釈ガソリン）
単位　質量分率%

	メタノール	エタノール	MTBE	ETBE	希釈用ガソリン
メタノール測定用	1	—	—	—	99
エタノール測定用	—	5	—	—	95
MTBE 測定用	—	—	7	—	93
ETBE 測定用	—	—	—	5	95

Table 2 相対補正係数測定試料（希釈トルエン）
単位　質量分率%

メタノール	エタノール	MTBE	ETBE	n-ヘプタン	トルエン
1	5	7	5	10	72

2.4 面積同定率

改定前は具体的な表記はなかったが、面積同定率が 99%以上に明記された。

2.5 重複ピークの処理

従来は、トルエンの重複ピークは JIS K 2536-3 で得られた結果に従うことと、ETBE の重複ピークは 3,3-ジメチル-1-ペンテンまたは 3-メチル-*t*-2-ペンテン。改正点は、トルエンの重複ピークの分割処理計算方法も記載した。ETBE の重複ピークは 3-メチル-*t*-2-ペンテンのみである。

2.6 数値の丸め方

面積%から質量%を算出する過程、質量%から体積%を算出する過程の 2 段階で丸めることを禁じた。改正点は、計算過程では丸めを行わず、結果を表示する際に丸めを行う(丸めは 1 回)。

3. SmaetDHA3 の特徴及び改良点

・各物質の濃度による保持時間のズレを補正
　高い精度で解析可能
・操作画面の改良による操作性の向上 (Fig1 参照)
・JIS K2536-2 の改正内容を反映
・JIS K2536-2 の全成分に加え、品確法の強制規格である、ベンゼン、メタノール、エタノール、MTBE、 ETBE、灯油分の分析が可能

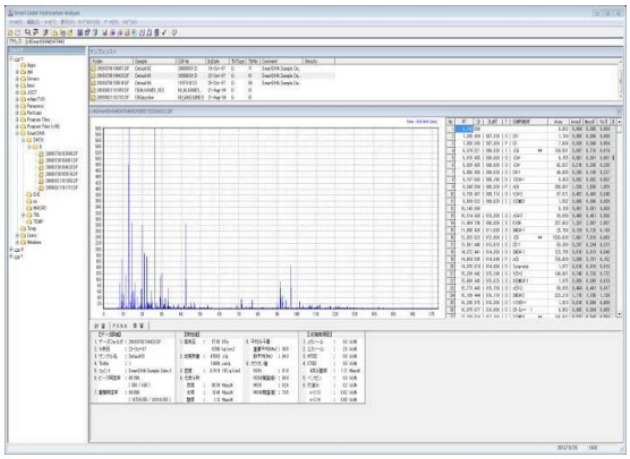


Fig1 SmartDHA3 操作画面

4. 参考文献

1) ガソリン全成分試験法 JIS K 2356-2

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

VUV(真空紫外)検出器の特徴と分析例の紹介

きむら　かずひこ　たかはし　けい
(ケン商品開発（株）)○木村　一彦・高橋　慶

1. 緒言

VUV 検出器の波長範囲(100～200nm)は、空気中の酸素分子や窒素分子に吸収されるため、真空中で測定する必要がある。測定試料の分子量限界は一般的に数百ダルトンである。質量分析では識別できないオレフィンとナフテンの識別が可能である。この検出器の特徴と分析例を紹介する。

2. VUV 検出器の特徴

1) 真空紫外領域で高感度、高分解能を有するので物質の構造解析にむいている。
2) 眞空のため安定性が高く、熱、放射線の影響を受けにくいので低ノイズを保てる。
3) オレフィン、ナフテンの同定が可能である。

GC で分離され、VUV 検出器に送られて、重水素ランプで励起される。そして電子遷移により独特のスペクトル指紋が作成される。代表的なスペクトルを Fig1 に示した。

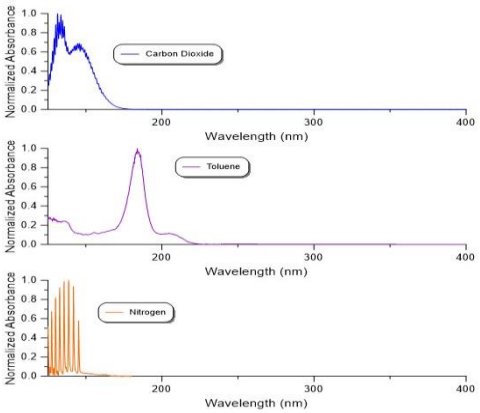


Fig1　VUV-Spectrum

3. 実験

ナフサ留分を ASTM D8701 メソッド(PIONA グルーピングができる)とディーゼル燃料用の ASTM D8368 メソッドで測定し、結果を比較した。

4. 結果と考察

ASTM D8701 及び D8368 で測定したクロマトグラムを Fig2､3 に示した。炭素数毎の結果を Table1、2 に示した。D8701 で PIONA 分析結果、D8368 で芳香族の環別が得られた。D8701 で得られたパラフィン、オレフィン、ナフテン分の総和が D8368 では飽和分として得られた。

この結果、ナフサ留分において、オレフィン、ナフテンの識別が確認できた。今後、ナフサ留分より重い留分についても検討していきたい。

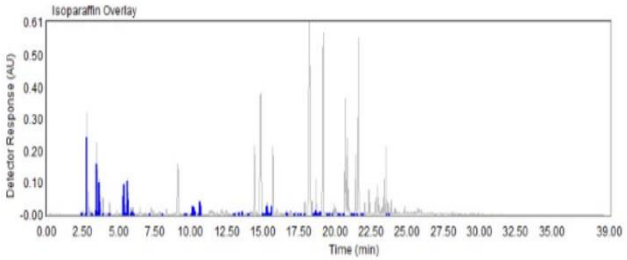


Fig2 D8701(iso-P)

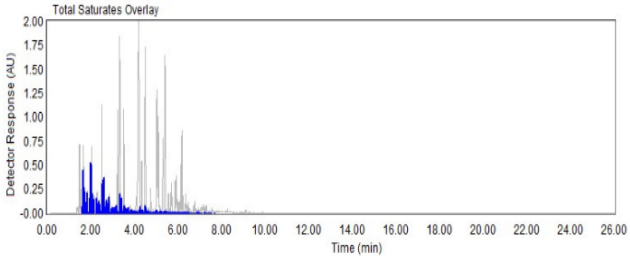


Fig3 D8368(Sat)

Table1 D8701

Volume % Table

C#	Paraffin	Isoparaffin	Olefin	Naphthene	Aromatic	Oxy	Totals
C1							
C2							
C3							
C4	0.18	0.12					0.30
C5	1.25	5.72	0.16	0.11			7.24
C6	1.05	6.85	0.42	0.89	0.08		9.29
C7	0.57	5.00	0.58	3.50	1.95		12.59
C8	0.23	3.95	0.93	4.11	10.33		19.56
C9	0.01	2.57	0.74	2.16	19.55		25.03
C10	0.04	1.04	0.38	1.00	15.71		18.17
C11		0.17	0.01	0.16	4.78		5.12
C12		0.02		0.01	2.08		2.10
C13					0.61		0.61
C14							
C15							
Totals	3.33	26.44	3.22	11.94	55.08		100.00

Table2 D8368

Volume % Table

C#	Total Saturates	Total Aromatics	Total Mono-Aromatics	Total Di-Aromatics	Total Tri(+)-Aromatics	Total PAHs	Total FAMEs	Totals
C1-C5								
C6	5.8716	0.0949	0.0949					5.9664
C7	11.5062	2.0619	2.0619					13.5681
C8	9.9323	11.0046	11.0046					20.9369
C9	5.7175	20.2308	20.2308					25.9483
C10	2.7669	17.4580	17.4432	0.0148		0.0148		20.2249
C11	1.9440	7.0733	7.0067	0.0666		0.0666		9.0172
C12	0.5499	2.3748	2.2895	0.0853		0.0853		2.9247
C13	0.2830	0.8320	0.7974	0.0347		0.0347		1.1150
C14	0.0111	0.2717	0.2642	0.0074		0.0074		0.2828
C15		0.0157	0.0157					0.0157
Totals	38.5822	61.4178	61.2090	0.2088		0.2088		100.0000

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

ポスター発表

[P01-P13] ポスター sess. A

2023年10月27日(金) 09:00 〜 16:00 P01-P13 (4F-403号室)

質疑応答（1日目奇数番号，2日目偶数番号）：11：00〜12：30および15：00〜15：30

詳細はこちら

©公益社団法人 石油学会

ポスター発表

[P14-P25] ポスター sess. B

2023年10月27日(金) 09:00 〜 16:00 P14-P25 (4F-405号室)

質疑応答（1日目奇数番号，2日目偶数番号）：11：00〜12：30および15：00〜15：30

詳細はこちら

©公益社団法人 石油学会