2020年11月13日(金)

A会場

水素・エネルギーキャリア・CCU

[2A01-02] 水素・エネルギーキャリア・ CCU 5
司会:里川 重夫(成蹊大学)
09:00 〜 10:00 A会場 (3F・大会議室A4)

[2A01] 【奨励賞受賞講演】金属酸化物担持ニッケル触媒を用いた水素キャリアの製造・利用技術の開発
○室山 広樹[1] （1. 京都大学大学院工学研究科）
09:00 〜 09:30

[2A02] 【論文賞受賞講演】有機ハイドライド法における残存トルエン吸着除去
鈴木 智大[1]、塩野 兄鯉[1]，眞鍋 将太[1]、矢部 智宏[1]、比護 拓馬[1]、小河 脩平[1]、○関根 泰[1] （1. 早稲田大学）
09:30 〜 10:00

B会場

水銀除去

[2B01-04] 水銀除去
司会:金田 英伯(インペックスソリューションズ(株))
09:00 〜 10:15 B会場 (3F・中会議室B3)

[2B01] 水俣条約を踏まえた水銀除去装置の導入過程
○幾島 賢治[1]、菅 伸治[2]、田中 隆史[2]、窪崎 信之[2]、八尋 秀典[3] （1. IHテクノロジー株式会社、2. ダイソーエンジニアリング株式会社、3. 愛媛大学）
09:00 〜 09:15

[2B02] 水俣条約と水銀廃棄物の適正処理
○岩瀬 博樹[1] （1. 野村興産株式会社）
09:15 〜 09:30

[2B03] 無添着炭を用いた石油類中の水銀吸着挙動の検討
○山浦 弘之[1]、櫻井 隼斗[1]、山口 修平[1]、八尋 秀典[1]、幾島 將貴[2]、幾島 嘉浩[2] （1. 愛媛大学、2. IHテクノロジー(株)）
09:30 〜 09:45

[2B04] 石油精製業における原油コスト低減の方策
○浜林 郁郎[1] （1. 石油連盟）
09:45 〜 10:00

E会場

インターナショナル sess.

[2E01-03] インターナショナル sess. 5
司会:三浦 大樹(東京都立大学)
09:00 〜 09:45 E会場 (3F・中会議室E1-2)

[2E01] ZSM-5担持 Rh二元機能触媒を用いた*n*-ヘキサン接触分解の低温化
○藤墳 大裕[1]、山地 真愛[1]、多湖 輝興[1] （1. 東京工業大学物質理工学院）
09:00 〜 09:15

[2E02] 高次な構造を有する Moおよび W酸化物触媒の合成と酸化触媒能
○下田 光祐[1]、宮沢 真維[1]、石川 理史[1]、上田 渉[1] （1. 神奈川大学工学部物質生命化学科）
09:15 〜 09:30

[2E03] フェノキシ配位ハーフチタノセン触媒によるエチレン共重合：活性への配位子効果
○Kitphaitun Suphitchaya[1]、野村 琴広[1] （1. 東京都立大学 理学研究科 化学専攻）
09:30 〜 09:45

F会場

資源開発

[2F01-04] 資源開発 1
司会:菅井 裕一(九州大学)
09:00 〜 10:00 F会場 (3F・中会議室F1-2)

[2F01] 米国シェールオイルは新フェーズに
○伊原 賢[1] （1. 石油天然ガス・金属鉱物資源機構）
09:00 〜 09:15

[2F02] ジェットポンプ採油坑井におけるアスファルテン・パラフィン共析出物による影響の低減を目的としたパラフィンインヒビターのフィールドテスト結果
○福田 潤[1]、黒澤 誠治[1]、吉本 達哉[1] （1. 国際石油開発帝石(株)国内E&P事業本部生産ユニット）
09:15 〜 09:30

[2F03] CO_2含有天然ガス集ガスラインの高流速化に伴う腐食抑制剤の選定
○砂場 敏行[1]、伊藤 孝[1]、平野 奨[1] （1. 国際石油開発帝石株式会社　技術研究所　金属材料G）
09:30 〜 09:45

[2F04] 我が国の地熱開発の現状と課題
○後藤 弘樹[1] （1. 出光興産株式会社）
09:45 〜 10:00

D会場

環境化学

[2D01-04] 環境化学 1
司会:寺井 聡(東洋エンジニアリング(株))
09:15 〜 10:15 D会場 (3F・中会議室D1-2)

[2D01] ハニカム型触媒のガス流れ方向における触媒反応解析

©公益社団法人 石油学会

○山本 朋佳[1]、羽田 政明[1] （1. 名古屋工業大学）

09:15 ～ 09:30

[2D02] HC-SCRにおける炭化水素の改質過程の検討

○西岡 海斗[2]、松方 正彦[2,1] （1. 早稲田大学理工学研究所先進理工学部応用化学科、2. 早稲田大学先進理工学研究科応用化学専攻）

09:30 ～ 09:45

[2D03] ゼオライト触媒による有機溶媒中のポリプロピレン分解反応の検討

○大道 康平[1]、酒井 求[2]、松方 正彦[1,2,3] （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. 早稲田大学理工学研究所先進理工学部応用化学科）

09:45 ～ 10:00

[2D04] 廃棄 CFRPの熱分解リサイクルにおける排気ガスの軽質化

○大島 一真[1]、藤井 大将[2]、森田 一将[1]、保阪 真喜[1]、室井 髙城[2]、里川 重夫[1] （1. 成蹊大学、2. フロンティア・ラボ株式会社）

10:00 ～ 10:15

C会場

石油精製

[2C01-04] 石油精製 1

司会:石原 篤(三重大学)
09:30 ～ 10:30 C会場 (3F・中会議室C1-2)

[2C01] FCC触媒の反応性に対する Alカチオン種の影響

○山崎 弘史[1]、長谷川 博紀[1]、三津井 知宏[1]、水野 隆喜[1] （1. 日揮触媒化成株式会社）

09:30 ～ 09:45

[2C02] TiO_2担持 Rh_2P触媒の水素化脱硫活性に対する Rhと Pの相互作用の影響

○小野 太輝[1]、神田 康晴[1] （1. 室蘭工業大学）

09:45 ～ 10:00

[2C03] 高性能な軽油サルファーフリー水素化脱硫触媒の開発

○内田 浩司[1]、松元 雄介[1]、田川 和成[1] （1. 日揮触媒化成株式会社　石油精製触媒研究所　HTC研究グループ）

10:00 ～ 10:15

[2C04] 昇温硫化法によるリン化パラジウム触媒の耐硫黄性評価

○神田 康晴[1]、上野 錬[1]、上道 芳夫[1] （1. 室蘭工業大学大学院）

10:15 ～ 10:30

E会場

ポリマー・オリゴマー

[2E04-05] ポリマー・オリゴマー 4

司会:野村 琴広(東京都立大学)、和田 透(北陸先端科学技術大学院大学)
10:00 ～ 11:30 E会場 (3F・中会議室E1-2)

[2E04] 分子の気持ちで考える自己組織化ー高分子ナノ材料における高次構造と特性相関ー<gdiv></gdiv>

○國武 雅司[1] （1. 熊本大学　産業ナノマテリアル研究所）

10:00 ～ 10:45

[2E05] セルロースナノファイバーのみで作る高機能材料の可能性

○奥村 浩史[1] （1. 利昌工業(株)）

10:45 ～ 11:30

A会場

水素・エネルギーキャリア・CCU

[2A03-08] 水素・エネルギーキャリア・ CCU 6

司会:壱岐 英(ENEOS(株))
10:15 ～ 11:45 A会場 (3F・大会議室A4)

[2A03] メチルシクロヘキサン脱水素反応における Pt触媒への Seの添加効果

○伊藤 大弥[1]、山本 剛[1]、岸田 昌浩[1]、加藤 譲[2]、森田 健太郎[2]、大橋 亜珠香[2] （1. 九州大学、2. 日鉄エンジニアリング(株)）

10:15 ～ 10:30

[2A04] トルエン水素化反応の変動操作における微量炭化水素生成予測手法の構築

○松本 秀行[1,2]、高井 陽平[2]、熱海 良輔[1]、難波 哲哉[1]、小島 宏一[1]、辻村 拓[1] （1. (国研)産業技術総合研究所、2. 東京工業大学）

10:30 ～ 10:45

[2A05] 再エネ水素貯蔵を目的とした Toluene水素化プロセスの非定常運転制御方法

○熱海 良輔[1]、松本 秀行[1,2]、高井 陽平[2]、小島 宏一[1]、辻村 拓[1] （1. 産業技術総合研究所、2. 東京工業大学）

10:45 ～ 11:00

[2A06] Pt/TiO_2上における低温メチルシクロヘキサン脱水素

○福原 可織[1]、小阪 美智[1]、比護 拓馬[1]、小河 脩平[3]、角 茂[2]、今川 健一[2]、関根 泰[1] （1. 早稲田大学、2. 千代田化工建設、3. 高知大学）

11:00 ～ 11:15

[2A07] 電場中での低温メタン水蒸気改質における担体の構造の影響

○永川 華帆[1]、高橋 綾子[1]、稲垣 玲於奈[1]、鳥本 万貴[1]、久

©公益社団法人 石油学会

井 雄大[1]、松田 卓[1]、Jeong Seo[3]、比護 拓馬[1]、常木 英昭[1]、小河 脩平[1,4]、Truls Norby[2]、関根 泰[1] （1. 早稲田大学、2. オスロ大学、3. 韓陽大学、4. 高知大学）

11:15 ～ 11:30

[2A08] ギ酸塩/炭酸塩の相互変換を駆動する PdAg合金ナノ粒子担持触媒の TiO_x被覆による高活性化

○下地 雄貴[1]、増田 晋也[1]、森 浩亮[1,2]、桑原 泰隆[1,2,3]、山下 弘巳[1,2] （1. 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻、2. 京大ESICB、3. JSTさきがけ）

11:30 ～ 11:45

F会場

資源開発

[2F05-07] 資源開発 2

司会:伊原 賢((独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構)
10:15 ～ 11:00 F会場 (3F・中会議室F1-2)

[2F05] マイクロバブル技術を適用したCCS/CCUS（ EOR)への取り組み

○中野 正則[1]、上田 良[2]、薛 自求[3] （1. 石油資源開発株式会社　国内事業本部　探鉱開発部、2. 石油資源開発株式会社　技術本部　技術研究所、3. 地球環境産業技術研究機構）

10:15 ～ 10:30

[2F06] 重質原油の熱特性に及ぼす微粒子の影響

○マム バタナ[1]、ンゲレ ロナルド[1]、佐々木 久郎[1]、菅井 裕一[1] （1. 九州大学）

10:30 ～ 10:45

[2F07] 酸化アルミニウムナノ流体を用いた重質油の増進回収技術の検討

○井上 紘希[1]、ンゲレ ロナルド[2]、佐々木 久郎[2]、菅井 裕一[2] （1. 九州大学大学院 工学府 共同資源工学専攻、2. 九州大学工学研究院 地球資源システム工学部門 ）

10:45 ～ 11:00

B会場

石油化学

[2B06-10] 石油化学

司会:石川 理史(神奈川大学)
10:30 ～ 11:45 B会場 (3F・中会議室B3)

[2B06] 金属間化合物の規則的な表面原子配列が触媒特性に及ぼす影響

○倉地 康平[1]、髙山 大鑑[1]、小松 隆之[1] （1. 東京工業大学）

10:30 ～ 10:45

[2B07] 担持合金触媒を用いたニトリルの水素化による一級アミンの合成

○藤枝 崇周[1]、高山 大鑑[1]、小松 隆之[1] （1. 東京工業大学）

10:45 ～ 11:00

[2B08] テトラヒドロフランの重合における固体酸触媒の酸性質，細孔特性の影響

○古田 理紗[1]、菅沼 学史[1]、辻 悦司[1]、片田 直伸[1] （1. 鳥取大学グリーン・サスティナブル・ケミストリー研究センター）

11:00 ～ 11:15

[2B09] MFI型バインダレスゼオライトを担体とする Cu固定化触媒でのベンゼンの気相酸化反応

○宮本 柊平[1]、森本 匡哉[1]、谷屋 啓太[1]、市橋 祐一[1]、西山 覚[1] （1. 神戸大学大学院工学研究科応用化学専攻触媒反応工学研究グループ）

11:15 ～ 11:30

[2B10] 金属含有ゼオライトによるアルカンの芳香族化合物への転換

○今井 裕之[1]、高田 舞香[1]、池 祐樹[1] （1. 北九州市立大学国際環境工学部）

11:30 ～ 11:45

D会場

環境化学

[2D05-08] 環境化学 2

司会:永岡 勝俊(名古屋大学)
10:30 ～ 11:30 D会場 (3F・中会議室D1-2)

[2D05] ヒドロキシアパタイト担持 Rh触媒による NOの選択的還元

○土井 隼[1]、三浦 大樹[1,2,4]、宍戸 哲也[1,2,3,4] （1. 東京都立大学大学院、2. 水素エネルギー社会構築推進研究センター、3. 金の化学研究センター、4. 京都大学触媒・電池元素戦略ユニット）

10:30 ～ 10:45

[2D06] 水蒸気存在下での低温脱硝を目指したタングステン添加酸化バナジウム触媒

○猪股 雄介[1]、清永 英嗣[2]、盛田 啓一郎[2]、吉田 和広[2]、窪田 博愛[3]、鳥屋尾 隆[3]、清水 研一[3]、春田 正毅[1]、村山 徹[1,4] （1. 東京都立大学大学院 都市環境科学研究科附属 金の化学研究センター、2. 中国電力株式会社、3. 北海道大学 触媒科学研究所、4. 煙台大学 Au-SDARC）

10:45 ～ 11:00

[2D07] 担持バナジウム触媒上での C_3H_6優先酸化反応における活性制御因子

○酒井 亮佑[1]、植田 格弥[1]、織田 晃[1,2]、大山 順也[2,3]、薩摩 篤[1,2] （1. 名古屋大学、2. 京都大学触媒電池、3. 熊本大学）

©公益社団法人 石油学会

11:00 ～　11:15

[2D08] オレフィンの酸化的ジアセトキシル化に有効な担持Pd-Te触媒の構造解析

○保前 勇太[1]、三浦 大樹[1,2,4]、宍戸 哲也[1,2,3,4]（1. 東京都立大学大学院　都市環境科学研究科　環境応用化学域　、2. 東京都立大学　水素エネルギー社会構築推進センター、3. 東京都立大学　金の化学研究センター、4. 京都大学 実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略拠点）

11:15 ～　11:30

C会場

石油精製

[2C05-06] 石油精製 2

司会:永松 茂樹(日揮ユニバーサル(株))
10:45 ～ 11:15　C会場 (3F・中会議室C1-2)

[2C05] Ga交換 ZSM-5-アルミナ複合触媒を用いた*n*-pentaneからの芳香族生成に及ぼすマトリックスの影響

○石原 篤[1]、児玉 悠太[1]、橋本 忠範[1]（1. 三重大学大学院工学研究科）

10:45 ～　11:00

[2C06] 軽質炭化水素の脱水素における鉄系触媒の反応特性評価

○渡部 綾[1]、横山 遵匡[1]、依田 裕太[1]、宮城 裕一[2]、栢木 翔太[2]、大塩 敦保[2]、福原 長寿[1]（1. 静岡大学学術院　工学領域　化学バイオ工学系列、2. コスモ石油株式会社　中央研究所　燃料石化グループ）

11:00 ～　11:15

F会場

資源開発

[2F08] 資源開発 3

司会:中川 裕幸(石油資源開発(株))
11:00 ～ 11:30　F会場 (3F・中会議室F1-2)

[2F08] 【論文賞受賞講演】原油増進効果に対する炭酸水と炭酸塩岩の相互作用の影響ー実験と地化学モデリングー

○下河原 麻衣[1]、エラクネスワラン ヨガラジャ[2]、名和 豊春、高橋 悟[1]（1. (独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構 石油天然ガス開発技術本部技術部、2. 北海道大学大学院工学研究院環境循環システム専攻）

11:00 ～　11:30

A会場

水素・エネルギーキャリア・CCU

[2A09-12] 水素・エネルギーキャリア・ CCU 7

司会:菊地 隆司(東京大学)
13:15 ～ 14:30　A会場 (3F・大会議室A4)

[2A09] 【奨励賞受賞講演】均一系触媒を用いた二酸化炭素利用技術の研究

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

13:15 ～　13:45

[2A10] MOF修飾 PdAg/TiO_2触媒による CO_2水素化反応の活性向上

○小西 淳之[1]、森 浩亮[1,2]、ルイス キャサリン[3]、山下 弘巳[1,2]（1. 大阪大学大学院　工学研究科　マテリアル生産科学専攻、2. 京大触媒電池、3. ソルボンヌ大学）

13:45 ～　14:00

[2A11] 室温域で起動する CO_2の auto-methanationによる新しい CCU技術

平田 望[1]、尾崎 練[1]、渡部 綾[1]、○福原 長寿[1]（1. 静岡大学大学院総合科学技術研究科 工学専攻 化学バイオ工学コース）

14:00 ～　14:15

[2A12] 火炎噴霧熱分解法を用いた CO2メタン化用 Ni触媒の高担持量化

○藤原 翔[1]（1. 山形大学　理工学研究科）

14:15 ～　14:30

B会場

ポリマー・オリゴマー

[2B11-13] ポリマー・オリゴマー 3

司会:黒川 秀樹(埼玉大学)
13:15 ～ 14:00　B会場 (3F・中会議室B3)

[2B11] Synthesis and properties of star polymers with norbornene-alpha-olefin gradient copolymer arms using *ansa*-fluorenylamidodimethyltitanium-$[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ catalyst system

○袁 浩波[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系科学研究科応用化学専攻）

13:15 ～　13:30

[2B12] ポリ（ノルボルネン-*co*-ポリブタジエンマクロモノマー）の合成とその性質

○串間 由依[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系科学研究科応用化学専攻）

13:30 ～　13:45

[2B13] 非環式ジエンメタセシス重合によるバイオベースポ

©公益社団法人 石油学会

リマーの合成と特性解析

○小嶋 美華[2]、Chaijaroen Permpoom[1]、松本 祐一[1]、野村 琴広[1]（1. 東京都立大学大学院理学研究科化学専攻、2. 東京都立大学理学部化学科）

13:45 ～ 14:00

C会場

石油製品

[2C07] 受賞講演（技術進歩賞）

司会:萩原 和彦(コスモ石油(株))
13:15 ～ 13:45 C会場 (3F・中会議室C1-2)

[2C07] ステンレス鋼用塩素フリー加工油の開発

○髙木 智宏[1]、柴田 潤一[1]、北村 憲彦[2]、村尾 卓児[3]（1. ENEOS(株)、2. 名古屋工業大学、3. (株)野口製作所）

13:15 ～ 13:45

D会場

設備保全

[2D09-11] 設備保全 3

司会:髙本 仁(ENEOS(株))
13:15 ～ 14:00 D会場 (3F・中会議室D1-2)

[2D09] 熱交換器汚れを低減する添加剤に関する検討

○深津 直矢[1]、飯塚 喜啓[1]、岩船 聖敏[1]、新井 涼[1]、小森 一幸[1]（1. コスモ石油株式会社　中央研究所　環境技術グループ）

13:15 ～ 13:30

[2D10] 高温流体プロセス模擬装置を用いた熱交換器汚れの評価

○飯塚 喜啓[1]、深津 直矢[1]、小森 一幸[1]（1. コスモ石油株式会社）

13:30 ～ 13:45

[2D11] 排水処理設備の能力を診断するモバイル装置の活用事例

○斎藤 勇人[1]、豊田 光宏[1]、小森 一幸[1]（1. コスモ石油株式会社　中央研究所　環境技術グループ）

13:45 ～ 14:00

E会場

バイオマス利用

[2E06-09] バイオマス利用 1

司会:宮地 輝光(東京工業大学)
13:15 ～ 14:15 E会場 (3F・中会議室E1-2)

[2E06] 固体触媒によるキチンから乳酸への変換技術

○山口 有朋[1]、クンアサ コドチャコン[1,2]、レウブロイ チャロエン プラサート[2]、山崎 清行[1]、三村 直樹[1]、佐藤 修[1]（1. 産業技術総合研究所、2. チュラロンコン大学）

13:15 ～ 13:30

[2E07] 高圧二酸化炭素下における高温メタノール水溶液中でのバイオマスモデル部位の加溶媒分解反応

○谷口 賢吉[1]、七尾 英孝[1]、佐藤 修[2]、山口 有朋[2]、白井 誠之[1,2]（1. 岩手大学大学院総合科学研究科、2.（国研）産業技術総合研究所 化学プロセス研究部門）

13:30 ～ 13:45

[2E08] 木質バイオマスの熱分解ガス化に対する鉄鉱石共存の効果

廣田 順哉[1]、○戸髙 昌俊[1]、昆 竜矢[1]、斉間 等[1]、茂木 康弘[2]（1. 九州大学、2. JFEスチール株式会社）

13:45 ～ 14:00

[2E09] 貴金属系複合触媒によるプロリンの水素化

○加来 知奈実[1]、菅沼 学史[1]、辻 悦司[1]、片田 直伸[1]（1. 鳥取大学グリーン・サスティナブル・ケミストリー研究センター）

14:00 ～ 14:15

F会場

資源開発

[2F09] 資源開発 4

司会:中川 裕幸(石油資源開発(株))
13:15 ～ 14:00 F会場 (3F・中会議室F1-2)

[2F09] 熊本地域におけるエネルギー資源とその現状

○松田 博貴[1]（1. 熊本大学大学院先端科学研究部）

13:15 ～ 14:00

ポスター会場

ポスター sess.

[P14-26] ポスター sess. 2

13:30 ～ 15:00 ポスター会場 (3F・小会議室H1-2)

[P14] アイテムセットマイニングを用いたメタン酸化カップリング反応における 低温活性を示す触媒組成の探索

○木下 卓明[1]、大山 順也[2]、芳田 嘉志[2]、藤間 淳[3]、宮里 一旗[3]、髙橋 ローレン[3]、高橋 啓介[3]、宇野 毅明[4]、西村 俊[5]、町田 正人[2]（1. 熊本大学大学院自然科学教育部、2. 熊本大学大学院先端科学研究部、3. 北海道大学大学院理学研究院化学部門、4. 国立情報学研究所、5. 北陸先端科学技術大学院大学）

13:30 ～ 15:00

[P15] 金属カチオン交換モンモリロナイトによるメタン酸化

○ショ セツテイ[1]、レ ソン　ディン[1]、西村 俊[1]（1. 北陸先端科学技術大学院大学）

©公益社団法人 石油学会

[P16] 分子状酸素を用いたメタン部分酸化反応中の銅モルデナイト触媒の In Situ XAFS-DRIFT解析

○平山 愛梨[1]、大山 順也[2]、芳田 嘉志[2]、町田 正人[2]（1. 熊本大学大学院自然科学教育部、2. 熊本大学大学院先端科学研究部）

[P17] メタンの部分酸化に活性を示す鉄含有ゼオライトの探索

○坂本 和輝[1]、大山 順也[2]、芳田 嘉志[2]、町田 正人[2]（1. 熊本大学大学院自然科学教育部、2. 熊本大学大学院先端科学研究部）

[P18] Ptナノ薄膜の構造と C_3H_8酸化活性

○塩盛 凌[1]、芳田 嘉志[2,3]、大山 順也[2,3]、町田 正人[2,3]（1. 熊本大学大学院 自然科学教育部 、2. 熊本大学大学院 先端科学研究部 、3. 京都大 ESICB）

[P19] 発光性 Eu^{3+}ドープ C_3N_4ナノシートの創製と選択的VOCセンシングへの応用

○村上 貴瑛[1]、森 浩亮[1,2]、ルイス キャサリン[3]、山下 弘巳[1,2]（1. 大阪大学大学院工学研究科マテリアル科学コース、2. 京大ESICB、3. UPMC大学）

[P20] 酸化ジルコニウム系複合酸化物に担持したパラジウム触媒の NOx吸放出特性

○望月 大輝[1]、羽田 政明[1]（1. 名古屋工業大学）

[P21] 固体酸触媒によるフロ酸のヒドロキシメチル化

○犬塚 匠[1]、Son Le[1]、西村 俊[1]（1. 北陸先端科学技術大学院大学）

[P22] ベーマイトを用いた2,5-ヘキサンジオンの環化反応における焼成温度の影響

○西村 俊[1]、浅井 優作[1]、髙橋 夏樹[2]、LE Dinh Son[1]、大松 新太郎[1]（1. 北陸先端科学技術大学院大学、2. 金沢大学）

[P23] セリア担持 ReO_x-Ag触媒によるエリスリトールからブタジエンへの脱酸素脱水(DODH)反応

○山口 功祐[1]、中川 善直[1]、田村 正純[2]、冨重 圭一[1]（1. 東北大学、2. 大阪市立大学）

[P24] バイオオイルモデル物質の接触分解による脱酸素反応

○大沼 巧[1]、嶋田 五百里[1]（1. 信州大学）

[P25] 高濃度のグルコースを生産可能な海藻の効率的養殖技術

○岡本 優[1]（1. アルジェカルチャーテック合同会社）

[P26] バイオマス脂溶性成分の超臨界二酸化炭素抽出

○佐藤 修[1]、佐藤 雅英[1]、出村 幹英[2]、山口 有朋[1]（1. 国立研究開発法人　産業技術総合研究所　化学プロセス研究部門、2. 佐賀大学　農学部）

C会場

ペトロリオミクス

[2C08-12] ペトロリオミクス 3

司会:藤井 重孝(千代田化工建設(株))
14:00 ～ 15:15 C会場 (3F・中会議室C1-2)

[2C08] ペトロリオミクス技術を活用した重質油の分子構造と残炭分の相関解析

○新宅 泰[1]、佐瀬 潔[1]、加藤 洋[1]、渡部 光徳[2]（1. 一般財団法人石油エネルギー技術センター、2. 日揮触媒化成株式会社）

14:00 ～　14:15

[2C09] RDS/RFCC全体最適処理技術開発：触媒システムによる全体反応制御（２）

田中 隆三[1]、平松 義文[1]、坂倉 圭[1]、○三浦 裕紀[1]、原田 真吾[1]（1. 出光興産株式会社）

14:15 ～　14:30

[2C10] 重質残渣油の RFCC原料化のための RDS触媒システム開発(5) -実機 RDS装置による触媒システムの検証-

○松下 康一[1]、東 正浩[1]、永易 圭行[1]、中岡 哉徳[1]（1. ENEOS（株）中央技術研究所）

14:30 ～　14:45

[2C11] 重質残渣油の RFCC原料化のための RDS触媒システム開発(6) ー残油水素化精製評価の効率化を目指した高速反応評価(HTE)技術の開発ー

○中岡 哉徳[1]、小林 正英[1]、可児 正也[1]、永易 圭行[1]、松下 康一[1]（1. ENEOS株式会社　中央技術研究所　）

14:45 ～　15:00

[2C12] RDS/RFCC全体最適処理技術開発：トリクルベッド内気液流体の CFDモデリング（２）

田中 隆三[1]、平松 義文[1]、○坂倉 圭[1]、三浦 裕紀[1]、原田 真吾[1]（1. 出光興産株式会社）

15:00 ～　15:15

B会場

石油製品

[2B14-15] 石油製品

司会:萩原 和彦(コスモ石油(株))
14:15 ～ 14:45 B会場 (3F・中会議室B3)

[2B14] IMO（ International Maritime Organization：国際海事機関）規制適合油の製造と課題

○鈴木 和貴[1]、鎌田 健裕[1]、雨宮 正臣[1]（1. ENEOS株式会社）

14:15 ～　14:30

[2B15] ダイレクトヒーティング搭載 GCを用いた装置集約によるヘリウム削減対策

○中野 一生[1]、木村 一彦[1]（1. ENEOS株式会社水島製油所品質管理グループ）

©公益社団法人 石油学会

14:30 ～　14:45

D会場

設備保全

[2D12-16] 設備保全 4

司会:長谷川勝宣(出光興産(株))
14:15 ～ 15:30 D会場 (3F・中会議室D1-2)

[2D12] IoTを用いた「フィールド作業支援システム」による設備信頼性／安全性の向上

○小西 英則[1]（1. 昭和四日市石油㈱　工務部　計電機械課　計装係）

14:15 ～　14:30

[2D13] DCS HMIグラフィック画面の社内統一ルール（ガイドライン）の設定

○柳杭田 成一[1]、後藤 規正[1]（1. 東亜石油株式会社　京浜製油所　工務部　工事二課　計装係）

14:30 ～　14:45

[2D14] ラボ品質管理システム(LIMS)の更新と品質管理・人財育成のデジタル化推進について

○立山 努[1]、教蓮 亨[1]、永野 友浩[1]、緒方 和也[1]（1. 太陽石油（株）四国事業所　生産・技術部 試験研究グループ）

14:45 ～　15:00

[2D15] 電動機 状態監視保全システム

○秦 康博[1]（1. 東芝三菱電機産業システム株式会社）

15:00 ～　15:15

[2D16] 広域ガス監視システムの高度化

○都築 斉一[1]（1. コニカミノルタ株式会社）

15:15 ～　15:30

F会場

連続プロセスオペレーション

[2F10-12] 連続プロセスオペレーション 1

司会:樋口 文孝(出光興産)
14:15 ～ 15:45 F会場 (3F・中会議室F1-2)

[2F10] プロセス産業におけるオートメーション化への期待と要件

○渕野 哲郎[1]（1. 東京工業大学物質理工学院応用化学系）

14:15 ～　14:45

[2F11] ISA標準を中心としたプロセス産業の自動化に関する考察

○北島 禎二[1]（1. 東京農工大学工学研究院）

14:45 ～　15:15

[2F12] MTPの標準化の動向と横河電機の取り組み

○黒川 晋平[1]（1. 横河電機(株)マーケティング本部渉外・標準化戦略センター標準化戦略1部）

15:15 ～　15:45

E会場

バイオマス利用

[2E10-11] バイオマス利用 2

司会:蒲池 利章(東京工業大学)
14:30 ～ 15:30 E会場 (3F・中会議室E1-2)

[2E10] 熱溶菌糸状菌を用いた廃棄バイオマスの糖化およびエタノール発酵

○杉森 大助[1]（1. 福島大学）

14:30 ～　15:15

[2E11] Y_2O_3触媒によるグルコースからの乳酸一段合成とその反応経路

○畑 大地[1]、相原 健司[1]、三浦 大樹[1,2,4]、宍戸 哲也[1,2,3,4]（1. 都立大院都市環境、2. 都立大水素社会構築センター、3. 都立大金の化学研究センター、4. 京大触媒・電池元素戦略ユニット）

15:15 ～　15:30

A会場

水素・エネルギーキャリア・CCU

[2A13-16] 水素・エネルギーキャリア・ CCU 8

司会:眞中 雄一((国研)産業技術総合研究所 再生可能エネルギー研究センター)
14:45 ～ 15:45 A会場 (3F・大会議室A4)

[2A13] ギ酸脱水素酵素が触媒する CO_2還元反応に関する研究

○佐藤 涼平[1]、天尾 豊[1]（1. 大阪市立大学）

14:45 ～　15:00

[2A14] リンゴ酸酵素が触媒する二酸化炭素固定反応に対する補因子の効果

○片桐 毅之[1]、天尾 豊[1]（1. 大阪市立大学）

15:00 ～　15:15

[2A15] 鉄系触媒を用いる CO_2水素化による低級オレフィン合成

○朝見 賢二[1]、一色 美緒[1]、大庭 亮介[1]、森 翠[1]（1. 北九州市立大学　国際環境工学部）

15:15 ～　15:30

[2A16] 水中での直接 CO_2活性化によるギ酸合成のための PdAg担持親水性窒素ドープカーボンシリカ

○森 浩亮[1,2]、増田 晋也[1]、Louis Catherine[3]、山下 弘巳[1,2]（1. 大阪大学大学院工学研究科、2. 京大触媒電池、3. ソルボンヌ大学）

15:30 ～　15:45

©公益社団法人 石油学会

B会場

ファインケミカルズ

[2B16-20] ファインケミカルズ

司会:田村 正純(大阪市立大学)
15:00 ～ 16:15 B会場 (3F・中会議室B3)

[2B16] 1, 2-Dichloro-1,1-difluoroethane(HCFC132b)の水素化脱塩素反応

○川上 卓也[1]、高宮 裕樹[2]、佐々木 完治[1]、佐野 誠[1]、三宅 孝典[1]（1. 関西大学大学院　理工学研究科　環境都市工学専攻　機能物質工学研究室、2. 東ソー・ファインケム株式会社　研究開発部　有機ファイングループ）

15:00 ～ 15:15

[2B17] ニトリルの選択的水素化反応に高い活性を示すナノ合金触媒の開発

○西田 吉秀[1]、Chaudhari Chandan[1]、佐藤 勝俊[1,2]、永岡 勝俊[1]（1. 名古屋大学大学院工学研究科化学システム工学専攻、2. 京都大学触媒・電池元素戦略研究拠点）

15:15 ～ 15:30

[2B18] イリジウム錯体と金属酸化物の複合による脱水素化用固体触媒の開発

○和田 健司[1]、空田 大地郎[2]、馮 旗[2]、西岡 正明[3]、藤田 健一[3]（1. 香川大学医学部、2. 香川大学大学院工学研究科、3. 京都大学大学院人間・環境学研究科）

15:30 ～ 15:45

[2B19] 金属酸化物修飾が担持 Au触媒のsp^3 C-O結合ボリル化に対する活性に与える影響

○福田 要平[1]、蜂屋 祐香[1]、三浦 大樹[1,2,3]、宍戸 哲也[1,2,3,4]（1. 東京都立大学大学院、2. 水素エネルギー社会構築推進研究センター、3. 京大触媒・電池元素戦略ユニット、4. 金の化学研究センター）

15:45 ～ 16:00

[2B20] 担持 Au触媒を用いた芳香族sp^2 C-H結合のシリル化

○平田 竜士[1]、豊増 智也[1]、三浦 大樹[1,2,3]、宍戸 哲也[1,2,3,4]（1. 東京都立大学大学院、2. 水素エネルギー社会構築推進研究センター、3. 京大触媒・電池元素戦略ユニット、4. 金の化学研究センター）

16:00 ～ 16:15

C会場

ペトロリオミクス

[2C13-15] ペトロリオミクス 4

司会:片田 直伸(鳥取大学)
15:30 ～ 16:15 C会場 (3F・中会議室C1-2)

[2C13] 分子構造情報を活用した RFCC分子反応モデルの構築（第2報）

○松本 幸太郎[1]、髙橋 祐樹[1]、佐瀬 潔[1]、加藤 洋[1]（1. 一般財団法人　石油エネルギー技術センター）

15:30 ～ 15:45

[2C14] 分子組成データの活用による原油 ARの反応性予測手法の検討

○辻 浩二[1]、橋本 益美[1]、加藤 洋[1]（1. 一般財団法人　石油エネルギー技術センター）

15:45 ～ 16:00

[2C15] 分子構造属性を用いた重油処理解析　ー原油の重質度の影響評価ー

○岩間 真理絵[1]、柴田 悠一[1]、島田 孝司[1]、松下 康一[1]（1. ENEOS株式会社）

16:00 ～ 16:15

D会場

設備保全

[2D17-21] 設備保全 5

15:45 ～ 17:00 D会場 (3F・中会議室D1-2)

[2D17] 過酷な腐食環境下における防食対策と事例

○木村 保久[1]、藤井 謙二[1]（1. ハイテックジャパン株式会社）

15:45 ～ 16:00

[2D18] 製油所におけるデジタル技術活用と作業改善ー360°ビューカメラの活用などー

○伊藤 裕之[1]（1. ENEOS株式会社　水島製油所　計装保全グループ）

16:00 ～ 16:15

[2D19] 油汚染土壌における汚染の判定調査方法および汚染土壌処理方法の開発

○牧 俊一[1]、近 信明[1]、上村 宏允[2]、比嘉 一葉[2]、市橋 永吉[2]（1. コスモエンジニアリング（株）、2. (株)エンバイオ・エンジニアリング）

16:15 ～ 16:30

[2D20] 石油精製装置におけるボルトカジリ改善検討ーノルトロック社製品スーパーボルト®の適用評価ー

○石坂 晃一[1]（1. 出光興産株式会社　生産技術センター　エンジニアリング室　設備技術グループ）

16:30 ～ 16:45

[2D21] フランジからの漏えい防止に対する元請会社の締結教育とその評価（続報）

○近藤 康治[1]、浦野 正夫[1]、小川 英之[1]（1. レイズネクスト株式会社）

16:45 ～ 17:00

E会場

©公益社団法人 石油学会

バイオマス利用

[2E12-14] バイオマス利用 3

司会:鳥羽 誠(産業技術総合研究所)
15:45 ～ 17:00 E会場 (3F・中会議室E1-2)

[2E12] ASEAN地域の持続可能な発展を目指した藻類からのバイオエネルギー開発

○Quitain Armando T.[1]、Assabumrungrat Suttichai[2]、Zullaikah Siti[3]、Tan Raymond[4]、Auresenia Joseph[4]、木田 徹也[5]（1. 熊本大学・大学教育統括管理運営機構付属多言語文化総合教育センター、2. チュラロンコン大学、3. スラバヤ工科大学、4. デラサール大学、5. 熊本大学・大学院先端科学研究部 物質材料生命工学部門）

15:45 ～ 16:30

[2E13] 光化学系 II再構成膜を用いたメタンモノオキシゲナーゼによる光駆動メタン/メタノール変換への電子伝達体添加効果

○関戸 崚太[1]、杉本 航[1]、伊藤 栄紘[1]、蒲池 利章[1]（1. 東京工業大学生命理工学院）

16:30 ～ 16:45

[2E14] ビタミン B_{12}によるメタン資化性菌*Methylosinus trichosporium* OB3bの増殖促進

○宮地 輝光[1]、古谷 大稀[1]、折田 和泉[2]、馬場 俊秀[1]（1. 東京工業大学　物質理工学院、2. 東京工業大学　生命理工学院）

16:45 ～ 17:00

A会場

水素・エネルギーキャリア・CCU

[2A17-20] 水素・エネルギーキャリア・ CCU 9

司会:大塩 敦保(コスモ石油(株))
16:00 ～ 17:00 A会場 (3F・大会議室A4)

[2A17] Pt担持モリブデン亜酸化物触媒を用いた CO_2からのメタノール合成反応における酸素欠陥の役割

○桑原 泰隆[1,2,3]、三保木 隆志[1]、小林 久芳[1,4]、山下 弘巳[1,2]（1. 大阪大学、2. 京都大学ESICB、3. JSTさきがけ、4. 京都工芸繊維大学）

16:00 ～ 16:15

[2A18] メタンからのメタノール直接合成を指向した Fe置換ポリオキソタングステート触媒の開発

○矢部 智宏[1]、和知 慶樹[1]、鈴木 康介[1]、山口 和也[1]（1. 東京大学大学院工学系研究科）

16:15 ～ 16:30

[2A19] CO_2水素化によるメタノール合成のためのスポンジ銅とジルコニアの複合触媒

木下 和也[1]、本間 優花[1]、高 志明[1,2]、大島 一真[1]、○里川 重夫[1]（1. 成蹊大学、2. 北京理工大学）

16:30 ～ 16:45

[2A20] 銅系共沈触媒の新規合成法とその触媒特性

○斉間 等[1]、戸髙 昌俊[1]、茂木 康弘[2]（1. 九州大学　鉄鋼リサーチセンター、2. ＪＦＥスチール株式会社　スチール研究所）

16:45 ～ 17:00

F会場

連続プロセスオペレーション

[2F13-14] 連続プロセスオペレーション 2

司会:渕野 哲郎(東京工業大)
16:00 ～ 17:00 F会場 (3F・中会議室F1-2)

[2F13] AI-シミュレータ連携技術による予測・最適化のプラント適用事例紹介

○平松 隆志[1]（1. 千代田化工建設(株)）

16:00 ～ 16:30

[2F14] 自律型 APCシステムと垂直統合型のオペレーション最適化自動制御紹介

○高里 耕治[1]（1. (株)アスペンテックジャパン）

16:30 ～ 17:00

C会場

ペトロリオミクス

[2C16-18] ペトロリオミクス 5

司会:中野 宏二(日揮触媒化成(株))
16:15 ～ 17:00 C会場 (3F・中会議室C1-2)

[2C16] 極性レジンの FT-ICR MS測定における GPCによる包括性向上

○片野 恵太[1]、鈴木 昭雄[1]、加藤 洋[1]（1. 一般財団法人　石油エネルギー技術センター）

16:15 ～ 16:30

[2C17] Ir/Al_2O_3を触媒とする高圧水素中でのデカリン開環反応

○金治 弘樹[1]、菅沼 学史[1]、辻?? 悦司[1]、片田 直伸[1]（1. 鳥取大学GSCセンター）

16:30 ～ 16:45

[2C18] 実減圧軽油中のアルキル多環芳香族の脱アルキル化活性に対するアルミナ担持シリカモノレイヤー触媒の担体の影響

○胡摩 智英[1]、中野 史哉[1]、菅沼 学史[1]、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）

16:45 ～ 17:00

©公益社団法人 石油学会

水素・エネルギーキャリア・CCU

[2A01-02] 水素・エネルギーキャリア・ CCU 5

司会:里川 重夫(成蹊大学)

2020年11月13日(金) 09:00 〜 10:00 A会場 (3F・大会議室A4)

[2A01] 【奨励賞受賞講演】金属酸化物担持ニッケル触媒を用いた水素キャリアの製造・利用技術の開発

○室山 広樹[1] （1. 京都大学大学院工学研究科）

09:00 〜 09:30

[2A02] 【論文賞受賞講演】有機ハイドライド法における残存トルエン吸着除去

鈴木 智大[1]、塩野 兄鯉[1]，眞鍋 将太[1]、矢部 智宏[1]、比護 拓馬[1]、小河 脩平[1]、○関根 泰[1] （1. 早稲田大学）

09:30 〜 10:00

©公益社団法人 石油学会

金属酸化物担持ニッケル触媒を用いた水素キャリアの製造・利用技術の開発

（京都大）室山 広樹（むろやま ひろき）

1. 緒言

水素は次世代のエネルギー源として期待されている。一方で、沸点が低く，体積エネルギー密度が小さいため，液化や圧縮には莫大なエネルギーを要し，安全面にも課題がある。そこで、水素をさらに別の化学物質（水素キャリア）へ変換し，これを消費地まで運搬し，エネルギー源として利用することが提案されている。水素キャリアの候補としては，アンモニア，有機ハイドライド（メチルシクロヘキサン），メタンなどがあげられる。

本発表では，これまでに報告してきたアンモニア分解反応による水素製造および CO_2 と水素からのメタン合成に関わる Ni 触媒について紹介する。

2. アンモニアからの水素製造

近年，水素製造法の 1 つとして水素含有量が非常に高いアンモニアの分解反応（式 1）の利用が検討されている。

$$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2 \qquad (1)$$

アンモニア分解反応は吸熱反応であり，熱力学的に大気圧下で 99 %以上の転化率を達成するには 400 ℃以上の温度が必要である。Ru 触媒が非常に高いアンモニア分解活性を有することが知られており，多くの研究が実施されてきた [1]。一方で，コスト面を考慮すると，卑金属の中で比較的高い活性を示す Ni 触媒も有望な候補の 1 つと考えられる。

これまでに我々はアンモニア分解触媒として様々な酸化物を担体に用いた Ni 触媒について検討を行ってきた。その結果，低表面積にもかかわらず La_2O_3 が担体として有効であることを見出した [2]。また過去の研究例では，La や Ce 成分を Ni 触媒へ添加すると，活性が向上することが報告されている [3]。そこで，希土類元素に着目し，さまざまな希土類酸化物を担体とした Ni 触媒について，Ni 粒子の分散性やアンモニア分解反応種に与える影響について検討した [4]。希土類酸化物として Y_2O_3, La_2O_3, CeO_2, Sm_2O_3, Gd_2O_3 を選択した。

各触媒および Ni/Al_2O_3 触媒の物性，アンモニア分解活性を比較した（表 1）。希土類酸化物の比表面積は Al_2O_3 に比べ非常に小さいことがわかる。一般的に，高表面積の担体材料が触媒金属種の分散の観点から望ましいが，いくつかの希土類酸化物担持触媒は比較的高い金属 Ni 表面積を示した。特に Ni/Y_2O_3 触媒の値は，Ni/Al_2O_3 触媒と近く，Y_2O_3 が Ni 粒子の分散に有効な担体であることを示唆した。Ni/Al_2O_3 触媒は Ni 表面積が最も高いにもかかわらず，低いアンモニア転化率であり，希土類酸化物担体が優れた活性向上効果を有することが明らかとなった。希土類酸化物担持触媒の中では，金属 Ni 表面積が大きいほど，活性も高い傾向が認められ，Ni/Y_2O_3 が優れた触媒であることがわかった。

表 1　希土類酸化物担持 Ni 触媒の担体表面積, Ni 表面積，アンモニア転化率

触媒 [1)]	担体表面積 / $m^2\ g^{-1}$	Ni 表面積 / $m^2\ g^{-1}$	NH_3 転化率 / %[2)]
Ni/Y_2O_3	7	1.62	18.5
Ni/La_2O_3	5	0.42	12.7
Ni/CeO_2	4	0.18	3.04
Ni/Sm_2O_3	9	0.74	14.8
Ni/Gd_2O_3	4	1.06	16.0
Ni/Al_2O_3	201	1.88	9.60

1）Ni 担持量: 10 wt%
2) 反応条件: 450 °C, 100% NH_3, 空間速度 6000 L kg^{-1} h^{-1}

これまでに，アンモニア分解速度はアンモニア分圧と水素分圧に依存し，窒素分圧には依存しないことが報告されている [1]。そこで，アンモニア分解速度 r がアンモニア分圧 P_{NH3} および水素分圧 P_{H2} のべき乗に比例すると仮定して反応速度解析を行った。

$$r = k\,P_{NH3}{}^{\alpha} P_{H2}{}^{\gamma} \qquad (2)$$

全ての触媒において，アンモニア分圧は正の次数となった。一方で，図 1 に示すように，水素分圧に対しては負の次数依存性を示し，アンモニア分解反応が水素により阻害されることが確認された。アンモニア分解反応では，アンモニアと水素が競争的に活性サイトへ吸着するため，水素がサイトを被覆することにより反応が阻害される [1]。各触媒の水素反応次数 γ (図 1 内)

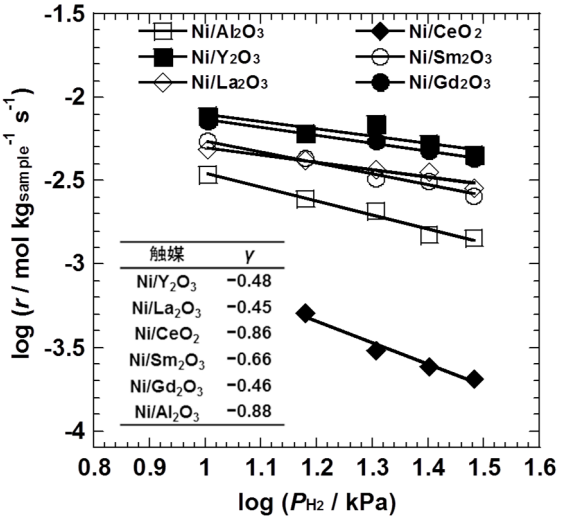


図 1　希土類酸化物担持 Ni 触媒におけるアンモニア分解速度と水素分圧の関係［反応温度：450 ℃，供給ガス : 30% NH_3–x% H_2–(70–x)% Ar (x = 10–30)，空間速度 : 10000 L kg^{-1} h^{-1}］

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

の絶対値を Ni/Al_2O_3 触媒と比較すると，Ni/CeO_2 触媒を除く希土類酸化物担持触媒はより小さな値を示した。この結果より，多くの希土類酸化物が水素阻害の抑制に効果的であることが明らかとなった。

3. 二酸化炭素と水素からのメタン製造

CO_2 からのメタン製造（CO_2 メタン化反応）は式 3 のように進行する。

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O \quad (3)$$

この反応を進行させるため、さまざまな触媒が開発され、Ru，Rh，Pd，および Ni などの金属が活性を有することがわかっている。また、CO_2 メタン化の反応機構の解明についても多くの研究が行われてきたが，いまだに明確な結論には達していない。現在，提案されている反応機構は，大きく 2 つに分類される [5]。1 つは，CO_2 から CO 中間体が生成し，その後 CO メタン化反応が進行する機構である。もう 1 つの機構では，CO_2 が直接水素化され，ギ酸種が主な中間体として生成する。

そこで、さまざまな金属酸化物に担持した Ni 触媒に焦点を当て，その CO_2 メタン化活性を評価するとともに，反応中に触媒表面に生成する化学種について検討することとした [6]。担体として、Al_2O_3，Y_2O_3，ZrO_2，La_2O_3，CeO_2，Sm_2O_3 を選択し，Ni 触媒を調製した。

各触媒を使用して CO_2 メタン化反応試験を行った。その結果、250 °C における活性の序列は Ni/Y_2O_3 > Ni/Sm_2O_3 > Ni/ZrO_2 > Ni/CeO_2 > Ni/Al_2O_3 > Ni/La_2O_3 であった。

次に、活性の高い Ni/Y_2O_3 触媒と比較的低活性の Ni/Al_2O_3 触媒について，拡散反射赤外分光（DRIFT）測定により，200 °C，CO_2–H_2 雰囲気下での触媒表面上の吸着種を調べた。Ni/Al_2O_3 触媒では，Ni 上で CO 種とニッケルカルボニル水素化物，および Al_2O_3 上でギ酸種に帰属されるバンドが観察された。一方，Ni/Y_2O_3 触媒では，主に炭酸種およびギ酸種の生成が確認された。また，CO 種が現れる領域にいくつかの非常に弱いバンドが観察された。

続いて，上記の測定で確認された吸収バンドについて，H_2 雰囲気下で経時変化を観察した（図 2）。Ni/Al_2O_3 触媒では，CO 種の波数領域（1800～2100 cm^{-1}）の吸収バンドが 20 分間で消滅したことがわかる。これは H_2 雰囲気下における CO 関連種の脱離または反応による消費を意味する。Ni/Al_2O_3 触媒上での CO_2 メタン化反応は CO 中間体の生成を経て進行することが報告されており [7]，本測定では Ni 上に存在する CO 関連種の消費が観察されたと考えられる。一方，ギ酸種のバンド強度の低下は遅いため，ギ酸種の反応への寄与はそれほど大きくないことが推測された。Ni/Y_2O_3 触媒においては，炭酸（水素）種と比較して，ギ酸種の吸収バンドの低下が顕著であった。弱い CO 関連種のバンドは，Ni/Al_2O_3 触媒と同様に 20 分程度で消滅した。Ni/Al_2O_3 触媒に比べると，Ni/Y_2O_3 触媒におけるギ酸種の消費速度が非常に大きく，CO_2 メタン化活性も高いことから，ギ酸種が反応中間体であると考えられる。

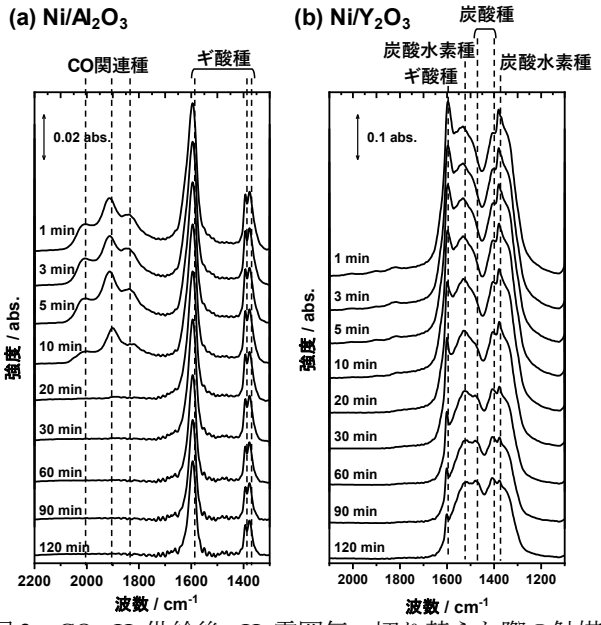


図 2　CO_2–H_2 供給後，H_2 雰囲気へ切り替えた際の触媒表面吸着種の赤外分光スペクトルの経時変化：（a）Ni/Al_2O_3，（b）Ni/Y_2O_3。

CeO_2 や CeO_2–ZrO_2 を担体とした触媒はギ酸種の分解を促進することで高活性を有することが報告されている [8]。従って，Y_2O_3 担体がギ酸種の分解に効果的に寄与した結果，高いメタン収率が得られたと結論づけられた。

4. まとめ

本発表では水素キャリアに関連する技術として，アンモニア分解反応および CO_2 メタン化反応を取り上げ，それぞれに利用する担持 Ni 触媒の研究を紹介した。アンモニア分解反応では，希土類酸化物担体により水素阻害が緩和されることを見出した。CO_2 メタン化反応では，Y_2O_3 担体が中間体であるギ酸種の分解に効果的に寄与することで、高いメタン収率が得られることが示唆された。しかし，これらの反応に対する Ni 触媒の活性は貴金属触媒と比較すると十分とは言えないため，さらなる高性能化を目指した研究が必要である。

本研究の一部は，戦略的イノベーション創造プログラム（SIP）「エネルギーキャリア」によって実施された。関係各位に感謝申し上げる。

1) S. F. Yin et al., *Appl. Catal. A: Gen.*, **277**, 1 (2004).
2) H. Muroyama et al., *Appl. Catal. A: Gen.*, **443**, 119 (2012).
3) F. Schüth et al., *Energy Environ. Sci.*, **5**, 6278 (2012).
4) K. Okura et al., *ChemCatChem*, **8**, 2988 (2016).
5) B. Maio et al., *Catal. Sci. Technol.*, **6**, 4048 (2016).
6) H. Muroyama et al., *J. Catal.*, **343**, 178 (2016).
7) J. Ren et al., *Appl. Surf. Sci.*, **351**, 504 (2015).
8) S. Tada et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 10090 (2014).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

有機ハイドライド法における残存トルエン吸着除去

（早稲田大学）鈴木智大・塩野兄鯉・
眞鍋将太・矢部智宏・比護拓馬・小河脩平・○関根　泰

1．緒言

水素利用の拡大を考えたときに、水素は気体のままでは700気圧の高圧ですらエネルギー密度が低く、液体では極低温を維持しないといけないという点が課題となる。その点から、水素を運びやすい形に変えるエネルギーキャリアは重要かつ有望な技術である。内閣府SIPにおいては、エネルギーキャリアとしてアンモニア[1-4]と有機ハイドライド[5-8]などが取り上げられ、最近ではe-fuelやギ酸、Power-to-Gasによるメタン[9]なども含まれる。この中で、当グループはアンモニアと有機ハイドライドに特に注目し、これらを創り出し、水素を取り出す技術について多方面から精力的な検討を行ってきた。本講演では、このうち、有機ハイドライド法における残存トルエン除去技術について、我々の取り組みを紹介する。

有機ハイドライドとしては、メチルシクロヘキサン（以下MCH）が、その液体として存在しうる温度範囲や、扱いやすさ（シクロヘキサンは脱水素すると発がん性を有するベンゼンになる）、エネルギー密度など、多様な観点から最も優れたキャリアとして知られる。MCHを用いた方法は、理科大斎藤・千代田化工岡田らの先駆的な取り組みを経て、現在は千代田化工建設にてSPERA水素と名付けられ、水素化・脱水素両方を担うパイロットプラントの運用が行われるとともに、ブルネイなどからの水素運搬手段としてもプロジェクトが動きつつある。

このうち、水素化は白金触媒を用いて低温で水素と反応させることで可能であり、反応自体の技術的ハードルは低い。一方で脱水素は、副反応としての炭素析出、脱アルキル（＝メタン生成）などが併発しやすく、350度程度の温度を必要とすることから、技術的な課題が残っている。我々はすでに内閣府SIPプロジェクトにおいて、JXTGエネルギー社と協力し、Mnなどを修飾した白金触媒[5,7]、並びにTiO_2を担体として用いた白金触媒[6,8]がMCH脱水素に対して高い性能を長期に亘って安定に発揮しうることを示してきた。また最近、千代田化工建設社と協力し、外部から半導体性担体触媒に直流電場を印加した場合に、従来に比して飛躍的に低い温度(150－200度)にて、MCH脱水素が十分に高い転化率・速度を得られることを見出した[10-12]。これらの我々の発見により、MCH脱水素は低温で駆動可能になり、また副反応を極限まで抑えた触媒を確立することができた。一方で、水素化工程においては平衡の制約があり、微量のトルエンが水素化を受けないまま残存するという問題が残る。これは水素化・脱水素のサイクルを考えた場合、解決すべき課題であり、我々はその一助として、未反応トルエンを固体表面に吸着させ、その後そのまま水素化まで導くことができないかと考え研究を進めた。今回その成果[13]を認められ、2019年石油学会論文賞受賞の栄に浴することができた。以下その技術を紹介する。

2.　未反応トルエンの吸着分離に関する研究

従来、未反応のトルエンは分離することが難しく、膜を利用する方法などが提案はされてきたがフィージビリティーが低いものであった。我々は、上記のMCH脱水素触媒の研究の中で、チタニア担体が優れた性能を示すことを見出したが、その際に炭素析出が起こりにくいのは生成トルエンが脱離しやすいからであることを見出した。このことから、酸化物の物性をコントロールすることで、逆にトルエンのみを吸着させうる酸化物担体を創出できると考えて研究に取り掛かった。なお、この際に吸着したトルエンは、この酸化物を担体とした触媒上でそのまま水素化させてMCHへと

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

転換することを想定している。実験はまず多種多様な酸化物のトルエン・MCH 吸着選択性のスクリーニングから開始した。あらゆる酸化物を調べ、そこから絞っていくつかの La 系複合酸化物を詳細に検討した結果、$La_{0.8}Ba_{0.2}CoO_{3-\delta}$（LBCO）酸化物が高いトルエン吸着量とトルエン選択吸着性を示すことを見出した。そこで、酸化物の表面の電子状態ならびに吸着状態を各種実験ならびに計算化学によって検討した結果、Ba と Co の共存およびメチル基から芳香環への電子供与は、トルエンの選択的吸着において重要な役割を果たしていることを見出した。XANES および XPS 分析により、検討した酸化物のうち LBCO のみが高い Co の酸化状態をとることがわかり、XANES の観測では、Ba が Co^{4+}イオンを安定化するための最適な置換金属であることが示された。LBCO 格子内の Co^{4+}イオンと表面酸素の協奏がトルエン選択吸着に対して重要な役割を果たしていることを見出した。これらによって、未反応トルエンを回収して水素化する基礎となる技術を創出できた。今後 MCH を含めたエネルギーキャリア技術がさらに発展し、適材適所で実用化されることを期待している。

参考文献

1) K. Murakami, Y. Tanaka, R. Sakai, Y. Hisai, S. Hayashi, Y. Mizutani, T. Higo, S. Ogo, J.-G. Seo, H. Tsuneki, Y. Sekine*, Key factor for the anti-Arrhenius low-temperature heterogeneous catalysis induced by H^+ migration: H^+ coverage over support, *Chem. Commun.*, in press., doi: 10.1039/d0cc00482k

2) R. Sakai, K. Murakami, Y. Mizutani, Y. Tanaka, S. Hayashi, A. Ishikawa, T. Higo, S. Ogo, H. Tsuneki, H. Nakai, Y. Sekine*, Agglomeration suppression of Fe-supported catalyst and its utilization for low-temperature ammonia synthesis in an electric field, *ACS Omega*, in press.
doi: 10.1021/acsomega.0c00170

3) Y. Hisai, K. Murakami, Y. Kamite, Q. Ma, E. Vøllestad, R. Manabe, T. Matsuda, S. Ogo, T. Norby, Y. Sekine*, First observation of surface protonics on $SrZrO_3$ perovskite under H_2 atmosphere, *Chem. Commun.*, 56, 2699-2702, 2020.

4) R. Manabe, H. Nakatsubo, A. Gondo, K. Murakami, S. Ogo, H. Tsuneki, M. Ikeda, A. Ishikawa, H. Nakai, Y. Sekine*, Electrocatalytic synthesis of ammonia by surface proton hopping, *Chem. Sci.*, 8, 5434 - 5439, 2017.

5) S. Manabe, T. Yabe, A. Nakano, S. Nagatake, T. Higo, S. Ogo, H. Nakai, Y. Sekine*, Theoretical investigation on structural effects of Pt-Mn catalyst on activity and selectivity for methylcyclohexane dehydrogenation, *Chem. Phys. Lett.*, 711, 73-76, 2018.

6) Y. Sugiura, T. Nagatsuka, K. Kubo, Y. Hirano, A. Nakamura, K. Miyazawa, Y. Iizuka, S. Furuta, H. Iki, T. Higo, Y. Sekine*, Dehydrogenation of methylcyclohexane over Pt/TiO_2–Al_2O_3 catalysts, *Chem. Lett.*, 46(11), 1601-1604, 2017.

7) A. Nakano, S. Manabe, T. Higo, H. Seki, S. Nagatake, T. Yabe, S. Ogo, T. Nagatsuka, Y. Sugiura, H. Iki, Y. Sekine*, Effects of Mn addition on dehydrogenation of methylcyclohexane over Pt/Al_2O_3 catalyst, *Appl. Catal. A: Gen.*, 543, 75-81, 2017.

8) S. Nagatake, T. Higo, S. Ogo, Y. Sugiura, R. Watanabe, C. Fukuhara, Y. Sekine*, Dehydrogenation of methylcyclohexane over Pt/TiO_2 catalyst, *Catal. Lett.*, 146(1), 54-60, 2016.

9) K. Yamada, S. Ogo, R. Yamano, T. Higo, Y. Sekine*, Low-temperature conversion of carbon dioxide to methane in an electric field, *Chem. Lett.*, 49(3), 303-306, 2020.

10) M. Kosaka, T. Higo, S. Ogo, J.-G. Seo, K. Imagawa, S. Kado, Y. Sekine*, Low-temperature selective dehydrogenation of methylcyclohexane by surface protonics over Pt/anatase-TiO_2 catalyst, *Int. J. Hydrogen Energy*, 45(1), 738-743, 2020.

11) K. Takise, A. Sato, S. Ogo, J.-G. Seo, K. Imagawa, S. Kado, Y. Sekine*, Low-temperature selective catalytic dehydrogenation of methylcyclohexane by surface protonics, *RSC Adv.*, 9, 27743-27748, 2019.

12) K. Takise, A. Sato, K. Murakami, S. Ogo, J.-G. Seo, K. Imagawa, S. Kado, Y. Sekine*, Irreversible catalytic methylcyclohexane dehydrogenation by surface protonics at low temperature, *RSC Adv.*, 9, 5918-5924, 2019.

13) T. Suzuki, K. Shiono, S. Manabe, T. Yabe, T. Higo, S. Ogo, Y. Sekine*, Selective adsorption of toluene on perovskite-type oxide, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 61(5), 272-281, 2018.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

水銀除去

[2B01-04] 水銀除去

司会:金田 英伯(インペックスソリューションズ(株))

2020年11月13日(金) 09:00 ～ 10:15 B会場 (3F・中会議室B3)

[2B01] 水俣条約を踏まえた水銀除去装置の導入過程

○幾島 賢治[1]、菅 伸治[2]、田中 隆史[2]、窪崎 信之[2]、八尋 秀典[3] （1. IHテクノロジー株式会社、2. ダイソーエンジニアリング株式会社、3. 愛媛大学）

09:00 ～ 09:15

[2B02] 水俣条約と水銀廃棄物の適正処理

○岩瀬 博樹[1] （1. 野村興産株式会社）

09:15 ～ 09:30

[2B03] 無添着炭を用いた石油類中の水銀吸着挙動の検討

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

09:30 ～ 09:45

[2B04] 石油精製業における原油コスト低減の方策

○浜林 郁郎[1] （1. 石油連盟）

09:45 ～ 10:00

©公益社団法人 石油学会

熊本大会（第50回石油・石油化学討論会）

水俣条約を踏まえた水銀除去装置の導入過程

IHテクノロジー㈱○幾島賢治、ダイソーエンジニアリング㈱ 菅伸治、田中隆史、窪崎伸之、愛媛大学八尋秀典

１．背景

近年、原油中の水銀は東南アジアだけでなく、中東、北米等の産油国の原油にも存在している。一方、水銀装置導入は環境境負荷低減又は品位向上等で製油所によって目的は多様であるが、最近は安価な原油の調達が重視されている[1) 2)]。

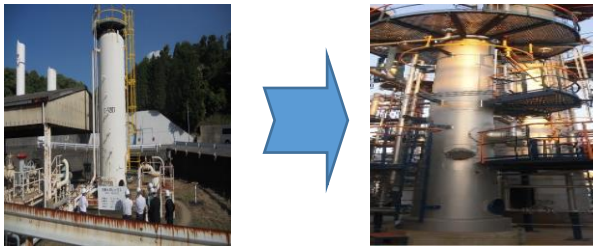
本報にて、水銀除去装置の導入の歴史を振り返りながら、最近の装置導入について報告する。

２．最近の水銀除去装置の導入

2019年11月6日弊社はダイソーエンジニアリング㈱の協力を得て、コスモ石油㈱堺製油所の図1（右）の水銀除去装置の稼動を開始した。

コスモ石油㈱の原油処理多様化のニーズに対応すべく、最適な水銀除去材を選定後、本材に適合した装置を設計・建設した。

装置はC3水銀除去装置　C4水銀除去装置　L/N水銀除去装置　H/N水銀除去装置の4塔である。



（左 1996年稼動）　　（右 2019年稼動）

図１　水銀除去装置の外観

図1（左）の初期装置と外観はほぼ同等であるが、水銀除去能力の強化、安全性の向上のため散水設備等の設置、高度作業の作業性向上付帯装備等を図っている。

３．IH水銀除去装置の導入方法[3)]

水銀除去装置の新規の導入の場合と、既存装置での水銀除去材の変換では異なる導入過程となる。

3.1 水銀除去装置の新規導入

3.1.1 稼働条件の精査

製油所の装置構成、稼動条件（水分量、添加剤量等）、タンク構成及び水銀除去装置の設置場所等を精査する。処理原油の性状、水銀濃度等及び処理物（プロパン・ナフサ等）の性状の確認と水銀除去目標濃度（目標値）等を明確にする。

3.1.2 水銀除去材の選択

処理物をビーカに添加し1時間攪拌後、水銀除去装置の処理量、水銀濃度、圧力、温度等を考慮して、最適除去材を選択する。次に、実機の稼働を想定したカラム（直径3cm、長2m）に除去材を充填して規定量（SV・LV）でカラム通液実験を行い、選択した水銀除去材の性能の確認をする

3.1.3 シミュレーションシステムの実機稼動評価

ビーカ実験、カラム通液実験の結果を用いたシミュレーションで稼動状態を精査後、装置の設計・建設を行う。特に水銀除去材の充填作業および装置運転開始時の冷却等は弊社作業規定で慎重に行う。

3.1.4 稼動後の装置管理

処理物中の水銀化合物は非常に複雑な挙動をするため、定期的に水銀除去装置の稼働状況を確認する[4)]。

3.2 既存装置での水銀除去材の交換

3.2.1 既存装置の稼動状況の精査

既設水銀除去装置の装置構造及び稼働条件等の蓄積データで現状の稼働状況を確認する。

3.2.2 水銀除去材の選択

ビーカ実験及びカラム通液実験で水銀除去材の評価を行う。

3.2.3 シミュレーションシステムの実機稼動評価

ビーカ実験、カラム通液実験の結果を用いたシミュレーションで稼動状態を精査後、必要であれば装置改造及び付帯設備を設置する。新規導入と同様に充填作業及び装置運転立上の冷却等を行う。

3.2.4 稼動後の装置管理

新規導入と同様に定期的に水銀除去装置の稼働状況を確認する。

４．まとめ

現在、国内の石油会社、化学会社で水銀除去装置は10数基が順調に稼動している。今後、原油選択性の多角化の拡大が予想されるので、あらゆる原油に適合した水銀除去装置の開発を夢見ている。

足元では、コロナ禍での製油所及びSSの安全、安心の稼働を確保するため、コロナ除菌剤の開発を地元企業と進めている[5)]。

（引用文献）

1) 浜林郁郎, 石油・石油化学討論会講演要旨, 210, (2019)
2) 乗田広秋, ペトロテック, 43, 3, 54～61(2020)
3) 幾島嘉浩、幾島將貴, ENEOS総研特別寄稿9(2020)
4) 山浦弘之ら, ペトロテック, 39, 1, 47～51(2016)
5) Sainome㈱カタログ

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

水俣条約と水銀廃棄物の適正処理

（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 日に発効した。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、使用済み乾電池・蛍光ランプをはじめとした様々な水銀廃棄物の適正処理を行ってきた。本項では、野村興産㈱の水銀廃棄物処理及び水銀の安定化・固型化処理について紹介する。

２．野村興産㈱の水銀廃棄物処理

野村興産㈱の主要事業所であるイトムカ鉱業所は北海道北見市に位置する。イトムカとはアイヌ語で光り輝く水を意味していると言われ、かつては東洋一の水銀鉱山として栄えた場所である。イトムカ鉱業所では、多段式焙焼炉（ヘレショフ炉）及びロータリーキルンを用いて、水銀廃棄物を焙焼処理している。焙焼により水銀を気化させ、気化した水銀を排ガス処理工程で冷却し、水銀を回収する。回収した水銀は精製工程を経て製品化される。焙焼処理後の残渣は、溶出試験を実施した後、自社敷地内にある管理型最終処分場に埋設する。水銀廃棄物の 2019 年度の受入実績は、30,800ｔで、内訳は乾電池が 15,520t、蛍光灯が 9,080t、その他の水銀廃棄物が 6,200t であった。

その他の水銀廃棄物のうち、900t は東南アジア地域の石油・天然ガス産業由来の水銀廃棄物である。これら海外の水銀廃棄物は、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に従って、輸入し処理を行っている。

３．安定化・固型化処理

焙焼処理後に回収した水銀は製品化しているが、水俣条約では水銀の使用を制限しており、回収した水銀が余剰となることが見込まれる。そのため、回収した水銀を環境上安全な方法で処理・処分することが必要となる。廃棄物処理法では水銀を硫化・固型化した後に埋立処分することと規定している [1)]。固型化したものについて埋立判定基準を満たさない場合は遮断型最終処分場で処分し、埋立判定基準を満たす場合は埋め立てる処理物に雨水が浸入しないような措置などの追加的措置をとった管理型最終処分場で処分することになる。水銀を硫化し、硫化水銀（Ⅱ）（HgS）とするのは、硫化水銀（Ⅱ）が水銀の化合物の中で自然界にて最も多い水銀形態であり、水への溶出が低いことや揮発のリスクが少ないからである。硫化の方法は純度 99.9%以上の金属水銀と粉末硫黄を振動ミルで、衝撃、摩擦、圧縮等の機械エネルギーを加えることで直接反応させる。水銀、硫黄の配合比はモル比（S/Hg）1.05～1.1 である。生成した硫化水銀（Ⅱ）は粉末であるため拡散のリスク等がある。これを防ぐために、硫黄に添加材を反応させ高分子化した改質硫黄を硫化水銀と重量比 1:1 で混合・溶融させた後、融解物を型枠に充填し、冷却・凝固させる。

４．今後の展開

海外の水銀廃棄物処理の需要増加に対応するため、今後は処理だけでなく、技術協力による海外の水銀廃棄物処理への貢献も行っていきたい。

参考文献

1）環境省　水銀廃棄物ガイドライン　第 2 版

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

無添着炭を用いた石油類中の水銀吸着挙動の検討

（愛媛大*・IH テクノ**）○山浦弘之*・櫻井隼斗*・山口 修 平*
八尋秀典*・幾島將貴**・幾島嘉浩**

1. 緒言　石油精製過程において微量水銀は配管部材の腐食や触媒を劣化させるため、活性炭を用いた吸着除去が行われている。市販活性炭には、硫黄化合物やハロゲン化合物の添着炭が用いられることが多い。しかし、添着物の製品中への溶出や副反応の恐れもあることから除去性能を向上させた無添着炭の利用が望まれている。

我々は、これまでに添着炭を用いたヘキサン中の水銀吸着性能におよぼす共存物質や細孔特性の影響について報告している [1)]。本研究では、市販の無添着炭を用い、ヘキサン中での水銀除去挙動におよぼす因子の検討を行った。石油類中の水銀除去に活性炭のどのような因子が影響をおよぼすかを調べる研究は水中のそれと比較して非常に少ない。

2. 実験　原料や細孔特性が異なる 5 種類の水銀除去用無添着炭を用意した。バッチ式吸着試験によりヘキサン中の水銀除去を行った。約 500 μg/L の金属水銀含有ヘキサン溶液 20 mL と活性炭 0.01 g を三角フラスコに加え、25 °C、3 h 撹拌し、活性炭 1 g あたりの水銀吸着量 q (mg/g-AC)を求めた。活性炭の表面酸性官能基量は Boehm 滴定法を用いて求めた。

3. 結果および考察　用いた活性炭に使用されている原料は、やし殻(AC1、AC3、AC5)、木質(AC2)および石炭(AC4)である。これらの活性炭の BET 比表面積結果と水銀吸着量 q との関係を図 1 に示す。比表面積の値が大きい活性炭ほど水銀吸着量 q が増加した。マイクロ孔容積との関係をプロットしたときも同様な傾向を示した。一方、メソ孔容積に関しては、類似の相関は認められなかった。したがって、本研究で行ったバッチ吸着試験条件下での水銀吸着では、活性炭のマイクロ孔容積の寄与が大きいと考えられる。

図 2 に 5 種類の活性炭の表面酸性官能基量と比表面積あたりの水銀吸着量との関係を示す。表面酸性官能基量の増加とともに水銀吸着量は増加している。したがって石油類中において表面酸性官能基も水銀吸着性能に影響を及ぼす因子の一つであると推定できる。

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 49 回石油・石油化学討論会, 1G03 (2019).

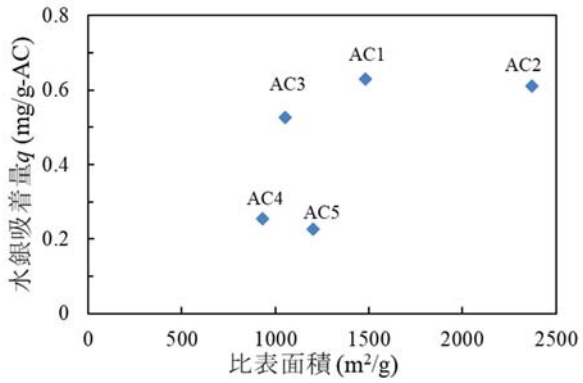


図 1 無添着炭による比表面積と水銀吸着量との関係

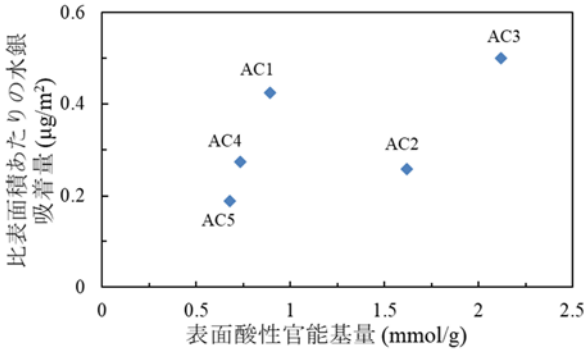


図 2 無添着炭による表面酸性官能基量と比表面積あたりの水銀吸着量との関係

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

石油精製業における原油コスト低減の方策

はまばやし いくお
（石油連盟広報室　浜 林　郁 郎）

1.　緒言

コロナウイルスの感染拡大により、拡大防止への対策としてヒトの移動や外出が大幅に抑制された結果、輸送用燃料の太宗を占める石油需要は世界的に大きく減少した。今後経済の低迷が続き、さらにパリ協定の順守に向けて省エネが進展し、代替エネルギーの開発が促進されると、石油需要の低迷は長期化すると見られ、一部では 2019 年に石油需要はピークアウトし、その後は減少の一途をたどると論ずる見通しも出されるようになった。

この中にあって、多くのアジア諸国は当面の間石油需要の伸びが期待されており、製油所の増設計画もあって、石油精製業への期待は依然として根強い。しかしながら、多くの先進国では精製能力の削減が予想されており、その結果国際石油製品市場を通じた製油所間の競争の激化により、より高品質で安価な石油製品の提供が求められることとなる。

石油製品のコストのうち、約 70%占める原油コストの低減が製油所の生き残りを左右する重要な要素であり、原油価格決定と原油供給源の多様化について、本報でその一考を述べる。

2.　原油価格決定と原油供給源の多様化の分析

わが国の石油需要を見ると、パリ協定における 2030 年目標の引き上げ圧力や、2050 年に向けての温室効果ガス 80%削減目標への道筋をたどるうえで、省エネ、燃料転換による石油需要の減少は継続、加速の可能性も強い。その中で日本国内の石油市場では、石油産業の再編がほぼ一巡し、今後製油所の統廃合が進むと、安全保障上の観点からも石油精製業の生き残り、すなわち国際競争力をいかに強化するかが重要となる。JPEC の技術戦略マップ [1] によると、製油所の競争力強化には、精製段階では分解能力の向上による高付加価値化、稼働信頼性の向上、省エネ、次世代エネルギーの活用、事業化、などが挙げられており、他方事業全体では、原油輸入先の多角化、グローバル化を通じて安価な原油を安定的に調達する必要性が論じられている。

3.　原油価格決定と原油供給源の多様化の方策

原油の多用化については乗田氏 [2]が安価な原油の調達先候補として、北米産原油の動向について価格推移、原油性状等について詳細に触れており、2018 年から韓国では処理が開始され、東南アジアの市場に衝撃を与えている。今後、わが国の精製業は、アジア市場が欧米市場に比べて原油調達の競争状態が低いことを意識しながら、原油調達における原油コスト低減を検討し、設備対応する意義は大きいといえる。

4.　まとめ

わが国の石油精製に占める原油コストは精製業の競争力を測る重要因子であり、原油価格決定と原油供給源の多様化の一助として、戦後 75 年の精製業の先例にとらわれない新規の原油に着目する時期であると考えられる。しかし、それらの原油には重金属が含まれる可能性が高いため、設備対応を視野にいて入れておく必要がある。

1)JPEC ;「石油エネルギー資源関連分野での技術戦略マップ　平成 27 年度版」(一財)石油エネルギー技術センター
2) 乗田広秋,ペトロテック,43,3,54～61(2020)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

インターナショナル sess.

[2E01-03] インターナショナル sess. 5

司会:三浦 大樹(東京都立大学)

2020年11月13日(金) 09:00 〜 09:45 E会場 (3F・中会議室E1-2)

[2E01] ZSM-5担持 Rh二元機能触媒を用いた*n*-ヘキサン接触分解の低温化

○藤墳 大裕[1]、山地 真愛[1]、多湖 輝興[1] （1. 東京工業大学物質理工学院）

09:00 〜 09:15

[2E02] 高次な構造を有する Moおよび W酸化物触媒の合成と酸化触媒能

○下田 光祐[1]、宮沢 真維[1]、石川 理史[1]、上田 渉[1] （1. 神奈川大学工学部物質生命化学科）

09:15 〜 09:30

[2E03] フェノキシ配位ハーフチタノセン触媒によるエチレン共重合：活性への配位子効果

○Kitphaitun Suphitchaya[1]、野村 琴広[1] （1. 東京都立大学 理学研究科 化学専攻）

09:30 〜 09:45

©公益社団法人 石油学会

Low temperature catalytic cracking of n-hexane over bifunctional catalyst containing Rh and ZSM-5

(Tokyo Inst. Tech.) ○Hiroyasu Fujitsuka, Mai Yamaji, Teruoki Tago

1. Introduction

Light olefins, such as propylene and butenes, are important chemical feedstock in petrochemical industry. They are generally produced from naphtha (C5~C8 paraffins and isoparaffins) by thermal cracking at around 800 °C or catalytic cracking over solid acid catalysts at around 650 °C[1]. These processes consume enormous energy due to high temperature operation and therefore the development of low temperature conversion process is required for energy saving. We have reported that bifunctional catalyst consisting of metal and solid acid could effectively convert naphtha at 400 °C because paraffins in naphtha were converted to C5~C8 olefins over metal catalyst which were easily converted to light olefins over solid acid catalyst[2]. In this study, the effect of distance between metal and solid acid in catalyst bed on the *n*-hexane cracking was investigated to optimize the catalyst bed structure for low temperature cracking of naphtha.

2. Experiment

Rh@ZSM-5 (bifunctional catalyst), Rh@Silicalite-1 (metal catalyst), and ZSM-5 (solid acid catalyst) were prepared in water-in-oil microemulsion solution as reported in the literature[3]. Three types of catalyst beds with different distance between metal and solid acid sites, defined as "intimacy criterion", were prepared (**Figure 1(a)**) and labeled as "layered", "granular-mixed", and "uniform" catalyst beds. In the layered catalyst bed, Rh@Silicalite-1 particle layer was placed onto ZSM-5 particle layer. The granular-mixed catalyst bed consisted of mixture particles of Rh@Silicalite-1 and ZSM-5. The uniform catalyst bed was prepared from Rh@ZSM-5. The amount of catalyst in bed was set at 0.2 g. Rh content and the Si/Al ratio in the catalyst bed were fixed at 0.3 wt% and 100, respectively.

The *n*-hexane conversion was performed at 400 °C using a fixed-bed flow reactor. The catalyst was pretreated in 10 % H_2/N_2 at 450 °C for 1 h. *n*-Hexane was supplied to the reactor accompanied by N_2 stream to adjust *W*/*F* value at 1.0 (kg-catalyst·h)/kg-*n*-hexane. The gas composition in the effluent of the reactor was analyzed by an on-line gas chromatograph.

3. Results and discussion

Figure 1(b) depicted the product yield of *n*-hexane cracking at 400 °C. All the catalyst beds showed larger conversion than that over ZSM 5 (less than 1 C-mol%), indicating that the combination of metal and solid acid promoted the *n*-hexane cracking at low temperature.

Among the catalyst beds tested, the uniform catalyst bed composed of Rh@ZSM-5 showed significantly higher conversion and olefin yield than the other catalyst beds tested. As shown in **Figure 1(a)**, metal and solid acid sites existed in the same zeolite particles for the uniform catalyst bed, and hence the intermediate olefins formed over metal was easily accessed the solid acid sites nearby. The synergetic effect of Rh metal and solid acid sites on *n*-hexane cracking was effectively obtained only when those sites were located close to each other (close intimacy).

Acknowledgement: This research is a part of technology development project conducted by JPEC commissioned by METI.

1) Sadrameli, S. M., *Fuel*, **173**, 285 (2016).
2) Yamaji, M. *et al*., 49th Petroleum-Petrochemicals Symposium of JPI, Yamagata, 2019, P18.
3) Fujitsuka, H. *et al*., *Catal. Today*, in press.

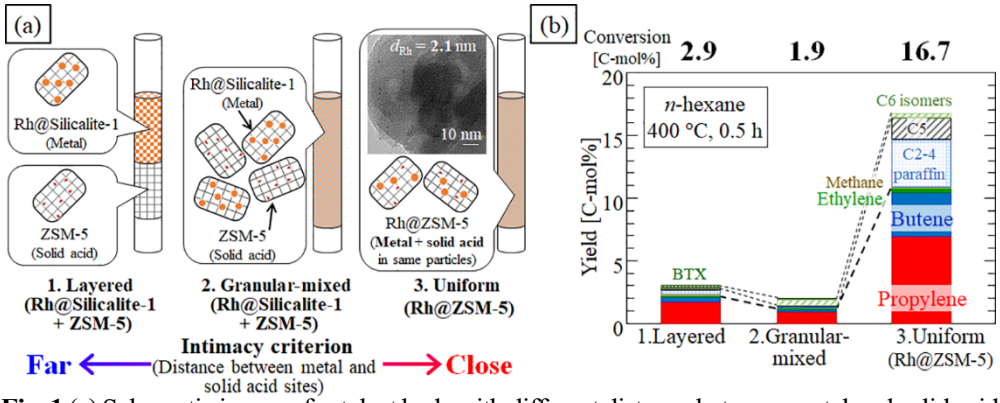


Fig. 1 (a) Schematic image of catalyst beds with different distance between metal and solid acid (b) *n*-hexane conversion over the catalyst bed at 400 °C for 0.5 h

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

Synthesis of High-Dimensionally structured Mo and W oxide and its oxidation properties

(Kanagawa University)○Kosuke Shimoda, Mai Miyasawa, Satoshi Ishikawa, Wataru Ueda.

1. Introduction

Crystalline Mo-V complex oxides (MoVO) are extremely active catalysts for selective oxidation of ethane and acrolein. MoVO is comprised of the structural arrangement based on pentagonal units $\{Mo_6O_{21}\}^{6-}$ and octahedral ($\{MO_6\}$, M=Mo, V), forming a basal which is stacked for each other to form rod-shaped crystals. The complex arrangement of the pentagonal units constructs micropore channels, such as hexagonal and heptagonal channels in the cross-section. Among these channels, the heptagonal channel is reported to work as catalysis field for selective oxidations. We recently obtained Mo and W oxides constituted by the structural arrangement of pentagonal units and octahedra, forming complex texture containing heptagonal channels in a similar manner to MoVO. In the presentation, we demonstrate details of the physicochemical and catalytic properties of the above Mo and W oxides.

2. Experimantal

High-dimensionally structured (HDS)-MoO_x was synthesized by hydrothermal synthesis using the precursor solution prepared by methyl ammonium heptamolybdate $(CH_3NH_3)_6Mo_7O_{24}$ (MAHM. Mo: 10 mmol) and molybdenum chloride $MoCl_5$ (Mo: 2.5 mmol). High-dimensionally structured (HDS)-WO_x was synthesized in a manner similar to HDS-MoO_x using the precursor solution prepared by ammonium metatungstate $(NH_4)_6[H_2W_{12}O_{40}]\cdot nH_2O$ (AMT. W : 10 mmol), tungsten chloride WCl_5 (W : 2.5 mmol) and trimethyl ammonium chloride (30 mmol). Hydrothermal synthesis was carried out at 175 °C for 20 h.

3. Results and Discussion

HDS-MoO_x and HDS-WO_x were obtained by hydrothermal synthesis of the precursor solution prepared by using the mixture of M^{6+} and M^{5+} sources (M = Mo, W) with appropriate alkylammonium cations as structure directing agents. These materials showed XRD peaks at 2θ = 22º and 46º attributable to the diffractions from (001) and (002) planes, indicating the periodic stacking of octahedral along the rod direction. We report that the materials showing the above two peaks belong to the family of HDS-oxides. Accordingly, we speculate that Mo and W oxides obtained here are the class of the HDS-materials. Figure 1 shows HAADF-STEM images of HDS-MoO_x and HDS-WO_x. These materials were rod-shaped crystals showing lattice fridge with the distance of ca. 0.40 nm, which is consistent with the *d* values measured by XRD. Due to the arrangement of the pentagonal units, hexagonal and heptagonal channels are formed in the cross-section. Heat treatment of these oxides resulted in the formation of oxygen vacancies as evidenced by O_2 pulse and TPO experiments. XPS and ORP experiments indicated that constituent elements were reduced with the formation of oxygen vacancies. If we assume that the elemental composition of HDS-(Mo or W)O_x is (Mo or W)O_3, these oxides retain the structure in the range of $MoO_{2.65\sim3}$ and $WO_{2.82\sim3}$. These feature might bring about attractive oxidation abilities derived from the oxygen vacancy and low-valence Mo and W species in the structure [1]. In order to investigate its oxidation ability, we carried out selective oxidation of isopropanol (C_3H_8O) (Table 1). Conventional Mo oxides such as α-MoO_3 and β-MoO_3 majorly afforded propylene (C_3H_6) in this reaction as a result of acid type reaction. On the other hand, HDS-MoO_x produced substantial amount of acetone (C_3H_6O) as a oxidation product than the conventional oxide catalysts.

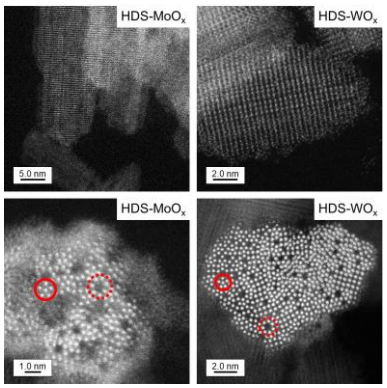


Figure 1. HAADF-STEM images of HDS-MoO_x and HDS-WO_x in side-section (upper) and cross-section (lower). Solid line, pentagonal unit; dotted line, heptagonal channel.

Table 1. Results of isopropanol oxidation

Sample	Conversion /%		Selectivity /%		
	C_3H_8O	O_2	C_3H_6O	C_3H_6	CO_x
HDS-MoO_x[a]	99.7	9.2	23.7	76.2	0.1
α-MoO_3[a]	99.4	4.4	1.0	98.9	0.1
β-MoO_3[b]	91.1	1.8	9.2	90.7	0.1

Reaction conditions. Catalyst amount(g). a; 0.05, b; 0.5, reaction gas; isopropanol/O_2/N_2 =1.5/3.0/20.0 mL/min, reaction temperature; 200 °C

1) E. W. McFarland, H. Metiu, *Chem. Rev. 113*, 4391 (2013)

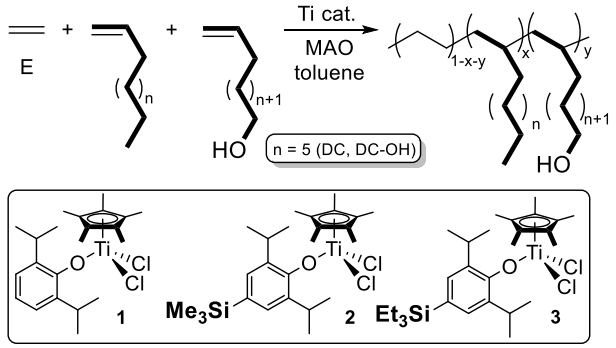
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

Effect of *Para*-Substituent in Ethylene Copolymerizations Catalyzed by Phenoxy-Modified Half-Titanocene Catalysts

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

1. Introduction

Introduction of polar functionality into polyolefin has been an attractive target due to promising properties expected with improvement in the surface nature and compatibility with other polymers. Half-titanocenes containing anionic donor ligands, Cp'TiX_2(Y), are known to be the efficient catalysts for synthesis of new polymers by ethylene copolymerization, and the ligand modification plays an important role.[1,2] We herein present our results for the synthesis of ethylene copolymers containing hydroxy group by incorporation of 9-decen-1-ol (DC-OH) in ethylene copolymerization with 1-decene (DC) using phenoxide-modified half-titanocenes Cp*$TiCl_2$(O-2,6-^{i}Pr$_2$-4-R-C_6H_2) [R = H (**1**), $SiMe_3$ (**2**), $SiEt_3$ (**3**)], in the presence of MAO (**Scheme 1**).[3]



Scheme 1

2. Experimental

All experiments were carried out under a nitrogen atmosphere in a drybox or using standard Schlenk technique. Ethylene copolymerizations were conducted in toluene in the presence of MAO white solid (d-MAO), prepared by removing toluene and $AlMe_3$ in the commercially available sample [TMAO, 9.5 wt% (Al) toluene solution, Tosoh Finechem Co.]. Molecular weights and molecular weight distributions of the resultant polymers were analyzed by GPC and the microstructures were analyzed by NMR spectra.

3. Results and discussion

Selected results in ethylene/DC copolymerization in the presence of DC-OH by **1**-**3** (MAO cocatalyst) are summarized in **Table 1**. The results by linked half-titanocene, [$Me_2Si(C_5Me_4)(N^tBu)$]$TiCl_2$ (**4**) are also placed for comparison. It turned out that the $SiMe_3$ and the $SiEt_3$ analogues (**2**, **3**) exhibited higher catalytic activities than **1** and **4** (even in the absence of DC-OH or DC), notably at high temperature (50 and 80 °C). These catalysts afforded high molecular weight copolymers containing OH group with unimodal molecular weight distributions. Note that the activity by **3** increased upon increasing the DC-OH concentration whereas the activities by the others decreased under the same conditions. Noteworthy, the apparent decrease in the M_n value was not observed with increasing the DC-OH content (2.5 mol%). The hydroxy group in the resultant copolymer was treated with $AlEt_3$, and the subsequent ring-opening polymerization of ε-caprolactone afforded the grafting polymers with uniform molecular weight distributions. More details will be introduced in the symposium.

Table 1. Ethylene copolymerization with 1-decene (DC) and 9-decen-1-ol (DC-OH) by **1-4** – MAO catalysts.

cat. (μmol)	DC[c] / M	DC-OH[c] / M	activity[d]	M_n[e] ×10^{-4}	DC[f] / mol%	DC- OH[f] / mol%
1 (0.01)	0.79	0.093	31800	7.29	17.8	1.2
2 (0.01)	0.79	0.093	183000	7.58	15.0	1.5
3 (0.01)	0.79	0.093	47900	6.82	12.6	1.2
3 (0.01)	0.70	0.190	73200	6.70	14.1	2.5
3 (0.025)[b]	0.79	0.093	51800	2.65	14.1	0.8
4 (0.01)	0.79	0.093	6700	-	-	-
4 (0.01)	0.70	0.190	3100	-	-	-

[a]Conditions: total 30 mL, ethylene 6 atm, MAO 3.0 mmol, 50 °C, 10 min, Al^{i}Bu$_3$ 3.0 (DC 0.79 M) or 6.0 (DC 0.70 M). [b] At 80 °C, [c]Initial monomer concentration. [d]Activity in kg-polymer/mol-Ti·h. [e]GPC data in *o*-dichlorobenzene vs PS stds. [f]Comonomer content (mol%) estimated by ^{1}H NMR spectra.

References

(1) K. Nomura, *Dalton Trans*., 8811 (2009).
(2) K. Nomura, J. Liu, *Dalton Trans*., **40**, 7666 (2011).
(3) S. Kitphaitun, Q. Yan, K. Nomura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, *ASAP* (2020).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

資源開発

[2F01-04] 資源開発 1

司会:菅井 裕一(九州大学)

2020年11月13日(金) 09:00 〜 10:00 F会場 (3F・中会議室F1-2)

[2F01] 米国シェールオイルは新フェーズに

○伊原 賢[1]（1. 石油天然ガス・金属鉱物資源機構）

09:00 〜 09:15

[2F02] ジェットポンプ採油坑井におけるアスファルテン・パラフィン共析出物による影響の低減を目的としたパラフィンインヒビターのフィールドテスト結果

○福田 潤[1]、黒澤 誠治[1]、吉本 達哉[1]（1. 国際石油開発帝石(株)国内E&P事業本部生産ユニット）

09:15 〜 09:30

[2F03] CO_2含有天然ガス集ガスラインの高流速化に伴う腐食抑制剤の選定

○砂場 敏行[1]、伊藤 孝[1]、平野 奨[1]（1. 国際石油開発帝石株式会社　技術研究所　金属材料G）

09:30 〜 09:45

[2F04] 我が国の地熱開発の現状と課題

○後藤 弘樹[1]（1. 出光興産株式会社）

09:45 〜 10:00

©公益社団法人 石油学会

2F01　米国シェールオイルは新フェーズに

US shale oil enters a new phase

（石油天然ガス・金属鉱物資源機構）〇伊原　賢（いはら　まさる）

2019 年米国エネルギー情報局 EIA は、米国の原油生産量は 2019 年 1225 万 BPD に達し、2020 年は 1318 万 BPD と予測した。2019 年 11 月、国際エネルギー機関 IEA の World Energy Outlook では、2030 年までの原油生産増の 85%は米国からで、同年には 1900 万 BPD になると予想した。OPEC プラスの市場シェア（約 4 割）をおびやかす勢いだ。

しかし、大手コンサルタント IHS Markit 社はその勢いも 2021 年までだと分析した。例えば、メジャーなシェールオイルの生産地である Permian 堆積盆では、投資家からの圧力により、増産よりもキャッシュフロー増に重きが置かれ、投資や生産調整が見られるからだ。同堆積盆では生産開始 5 年後の 1 坑当たりの生産レートは 30BPD に落ち込むことも気になる。2020 年、米国シェールオイルは 44 万 BPD の増産に留まり、2021 年には頭打ちになると見た。2018 年には 200 万 BPD もあった増産が 2021 年にはなくなるということは、米国のシェールオイル開発者にとって、緩やかで新しいフェーズに入ったことを意味した（IHS Markit 社北米非在来型資源担当の Raoul LeBlanc 副社長）。年 100 万 BPD 以上の増産が続いた過去数年からするとドラマチックなシフトである。IHS Markit 社は、WTI 原油価格は 50 ドル/バレル台で推移し、2019 年、2021 年、2022 年の投資は 10%減、12%減、8%減となり、2019 年の投資額 1020 億ドルは 2022 年には 830 億ドルまで減るとした。米国のシェールオイル開発者にとって、増産と株主の期待を同時に満たすには、65 ドル/バレル程度の WTI 原油価格が必要と見た。このように、シェールオイルの生産動向には楽観論と悲観論が入り混じった。

開発者は、経済的な生産量の追加には、新規掘削よりも掘削済みの坑井（Drilled But Uncompleted）の仕上げ（水圧破砕）に重きを置こうとしている。EIA 情報によれば、米国の 8 つのシェールオイル・エリアにおける DUC は 2019 年 1 月時点で 8800 坑あったが、9 月末で 7740 坑まで減少した。活発なシェールガス・オイル開発は、米国を 2009 年、2014 年に世界最大の天然ガス・石油（原油+天然ガス液）生産国に押し上げた。しかし、近年の油価推移をみる限り、増産に突き進む「競争的な産業構造」が特徴であったシェールオイル開発は、中堅・中小規模の企業の再編・淘汰の流れは続き、慎重な投資に基づく安定生産にシフトしている。

一方、シェールガス開発企業の状況は深刻で、投資減や生産減に苦しんでいる。Chesapeake Energy, EQT, Callon Petroleum, Cimarex, Diamondback Energy の各社とも 2019 年の第 3 四半期決算では、投資・生産量ともに減少傾向であった。その場で、成長持続に本質的な疑念ありと述べた Chesapeake Energy の CEO は、その後、投資家に経営の健全性を説明するのに苦心した。また、Pioneer Natural Resources 社の Scott Sheffield 氏は、OPEC は「米国シェールの長期成長を脅威としてそれほど気にすることはなかろう」と述べた。

さて油価の動きを振り返ると、2014 年下期以降急落、WTI は一時 30ドル/バレルを割り込んだが、2016 年 12 月の OPEC・非 OPEC による生産調整合意後、価格は 50 ドル/バレル後半に上昇した。その後 OPEC 生産調整の動向と方針、米シェールの増産、地政学リスクや株式相場等の要因を受け、原油価格は 2017 年以降概ね 45～70 ドル台/バレルで推移してきたが、2020 年 1 月からの中国発の新型コロナウィルスの蔓延は世界経済を 11 年ぶりの低成長に陥れ、加えて 3 月 OPEC プラスは減産拡大で決裂し、WTI 原油価格は 1 時 30ドルに急落した。その後回復し、1 バレル当たり 35～45ドルで推移している。

シェールオイル開発は、掘削開始から生産ライン繋ぎこみまでの時間短縮、水圧破砕時間の短縮、水平坑井長の延伸といった技術の進歩に加え、生産トレンド・岩石力学・貯留層工学に係るビックデータの処理・解析による付加価値創出によって楽観論を支えてきたが、2020 年 3 月に入っての油価急落は悲観論に拍車をかけた。米国シェールオイルは新フェーズにどの程度入ったのかを考えてみたい。

了

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

ジェットポンプ採油坑井における アスファルテン・パラフィン共析出物による影響の低減を目的とした パラフィンインヒビターのフィールドテスト結果

(INPEX*)○福田 潤(ふくだじゅん)*・黒澤誠治(くろさわまさはる)*・吉本達哉(よしもとたつや)*

1. 緒言

ジェットポンプ採油（図 1）を行っているある坑井において、生産・駆動油流体に含まれるアスファルテン分がノズル部に付着・部分閉塞し、駆動油圧入圧力の変動が生じている。操業において、この変動により坑井関連機器の運転圧力の上限に到達しないよう、適宜駆動油の循環レートを抑制しており、これに伴い原油生産量の低下が発生している。

より安定した効率的な生産を実現するため、ノズルの部分閉塞を引き起こすアスファルテンの析出機構に着目した。駆動油温度が低い環境ではストレーナーで固形物がより多く捕捉されることから、アスファルテンの析出には温度依存性のあるパラフィンの析出が関与していると推測し、パラフィンインヒビター(PI)のフィールドテストを実施した。本発表ではその手法と結果を報告する。

2. 実験

フィールドテストに先立ち、ラボテストにて PI の有効濃度を確認した結果、625～2500ppm の濃度で有効との結果を得た。

2020 年 2 月～3 月の 30 日間に渡りフィールドテストを実施した。フィールドテストにおいては PI を圧入ポンプの吸込部に注入し、圧入圧力変動や運転変更の頻度、ADT 試験、原油の粘度測定を実施し、PI 使用期間とその前後で比較を行った。

3. 結果及び考察

図 2 に CT 管内（ノズルの直上流）における PI の濃度推移と圧入ポンプ運転状況を示す。有効濃度に到達した後は圧入ポンプの回転数変更頻度が減少し、運転状況が改善した。このことから、PI を使用しない場合、地上でパラフィン生成開始温度を下回った駆動油中のパラフィンがアスファルテンを巻き込む形で共析出し、坑内で地温と生産流体に温められてパラフィン分は溶解する。しかしアスファルテン分は溶解せず凝集してノズル部に付着する事象が起きていることが分かった。

また、運転状況の改善はテスト開始から約 2 週間後に見られたことから、ジェットポンプ採油坑井でのフィールドテストは数日間ではなく 1 か月程度の期間を確保して実施することが望ましい。

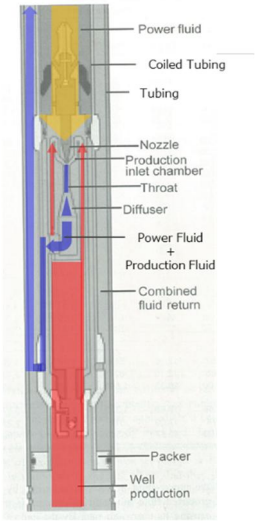


図 1 ジェットポンプの機構[1]

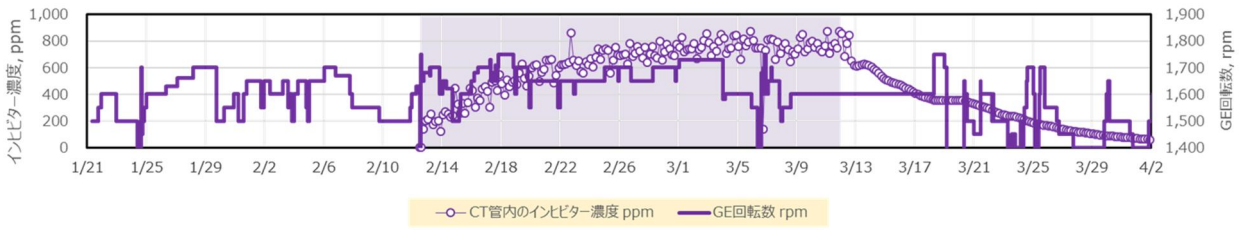


図 2 圧入圧力と圧入ポンプの運転状況（紫ハイライト部がフィールドテスト期間）

[1] Petroleum Engineering Handbook Vol. IV

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

CO_2 含有天然ガス集ガスラインの高流速化に伴う腐食抑制剤の選定

INPEX　○砂場敏行（すなばとしゆき），伊藤孝（いとうたかし），平野奨（ひらのすすむ）

1.　緒言

石油天然ガス開発の生産流体の輸送においてパイプラインは主な輸送手段であり，敷設のコストは大きいものの適切なメンテナンスにより 30 年以上使用することが可能である．一方で，坑井からの生産流体には水や酸性ガス（CO_2, H_2S）などの腐食性物質が含まれることから適切な防食が必要となり，長距離となるパイプラインでは炭素鋼管と腐食抑制剤の防食が行われている．国内ガス田においては，炭素鋼管製の集ガスラインに腐食抑制剤の添加により防食を実施しているが，図 1 のような溶接部の選択腐食が発生しており，腐食抑制剤の評価選定は重要な要素である．今回 CO_2 含有天然ガス集ガスラインの高流速化に伴う腐食抑制剤の選定に関して報告する．

図 1 炭素鋼管溶接部選択腐食例

2.　実験

実験は，炭素鋼配管材と溶接金属および腐食抑制剤を組合せて実施した．試験材として，圧力配管用 STPG 炭素鋼管 370 を用い，母材と溶接継手の 2 種類の材料を評価した．腐食抑制剤として，実際の現場で使用している皮膜形成型の油溶性水分散性イミダゾリン系腐食抑制剤を用い，濃度 250ppm および 500ppm を評価した．試験環境は，生産流体腐食環境を模擬しており，試験液として 5000ppm Cl^- を添加したイオン交換水を用いた．Rotating Cage 付圧力容器で 2 種類の流速(2m/s, 8m/s)を模擬し 0.5MPa CO_2 分圧に調整し 1 週間の浸漬腐食試験を実施した．

3.　結果及び考察

図 2 に腐食試験後の試験片表面を示す．2m/s の環境では試験片の溶接部に若干の腐食が見られるが腐食抑制剤 250ppm 添加によりほぼ防食された．流速 8m/s の環境では，溶接部が無い試験片では全面腐食の形態となっており，溶接試験片では，溶接部を中心に選択腐食が生じた．腐食抑制剤濃度 500ppm に増加したところ熱影響部に関してはほぼ抑制されたが，溶接材においては激しい選択腐食の発生が確認された．これらの挙動は，腐食抑制剤の吸着性が吸着する金属表面の成分や組織の影響を受けるためと考えられる．

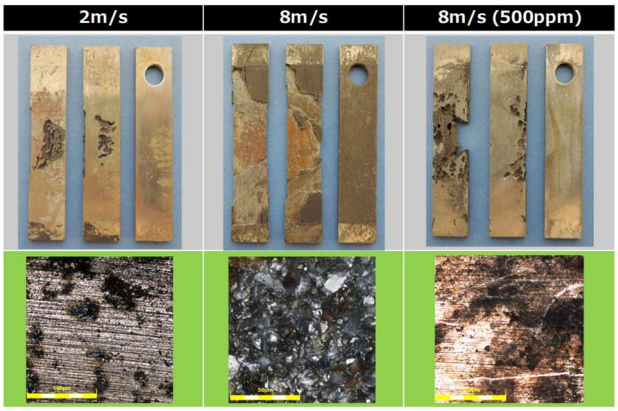


図 2　試験後の炭素鋼試験片表面
（右から溶接継手，溶接継手，母材）

また，腐食抑制剤の選定にあたっては，プラントでの油水分離に影響を与えるためエマルション試験，冬季の低温安定性試験等評価しフィールド試験を経て正式採用に至る．

4.　まとめ

- 流速の増加により，溶接部および熱影響部において腐食抑制剤の効果が低下，局部腐食の発生が確認された．
- 同じガス田においても生産の経過に応じて流速等の生産条件が変わることから，腐食抑制剤選定を含めた適切な防食対策が重要である．

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

我が国の地熱開発の現状と課題

（出光興産㈱）後藤弘樹（ごとうひろき）

１．はじめに

我が国の地熱ポテンシャルは世界第３位と言われているが、その発電設備容量は 2020 年現在で約 55 万 kW しかなく、ポテンシャルに対する開発率は僅か 3%に満たない。貴重な国産エネルギーである地熱を継続的に開発して行くために、地熱が置かれる現状と課題について報告する。

２．地熱の歴史

国内第１号の地熱発電所は、1966 年に運転開始した松川地熱発電所（岩手県：出力 23.5MW）に遡る。本発電所は、開発会社の自家用発電所として建設され、現在も稼働している。その後地熱発電は 1970 年代の石油危機に端を発して石油代替エネルギーとして注目され、国の支援もあり 80 年代は地熱開発ラッシュとなり現在の主要発電所の多くが建設された。しかし 90 年代から約 20 年間は電力自由化の波の中で、火力・原子力発電等の大型電源に比較してコスト高を克服できず、開発停滞期となった。2010 年代に入り地球環境問題の高まりに加え原子力発電所の事故の教訓から、再生可能エネルギーとして再び開発機運が高まり現在に至っている。

３．地熱発電の特徴

地熱発電は、豊富な国産エネルギーであることは勿論、気象条件に左右されないベースロード電源としての特長を有している。また資源調査から発電所建設まで一貫して国内技術を活用できる強みがある。(世界の地熱発電所タービンの約７割を国産メーカが占有）また一旦開発されるとその発電寿命は長く、現在国内では運開 50 年近くを迎えた設備のリプレイスが相次いでいる。しかし調査期間の長さ、資源開発であるが故の地下リスク、そして自然公園・山間林野内での資源偏在に伴う規制の存在のため、他の再生可能エネルギーと比較すると開発が難しいエネルギーと言える。

４．現状

2011 年に再生可能エネルギー特別措置法が施行され、翌年より FIT 制度（全量固定価格買取制度）が開始され、また資源開発として JOGMEC 支援制度が新設された。加えて規制緩和も徐々に進展している。

地熱開発における支援は以下の通りである。

- FIT 制度（採算予見性向上）
- JOGMEC 支援（助成金による調査支援、出資・債務保証）
- 自然公園内調査の規制緩和（特別地域 2，3 種内の緩和、1 種内の域外からの掘削等）
- 環境アセスメント期間短縮（前倒し環境調査）

現在、上記の支援・規制緩和もあり停滞していた調査が 2012 年以降全国で進んでいる。

５．課題

再生可能エネルギーの開発は FIT 制度の制定と共に急速に進んだ。しかし、国民負担の増大、出力変動型電源の偏在による電力の安定供給問題も同時に顕在化している。

安定電源である地熱発電でも、今後も継続して開発を進めるには、

- 2022 年度より予定されている FIT から FIP 制度への移行に伴う採算予見性の確保
- 送電系統の担保（電源種別での容量確保）
- 更なる規制緩和（許認可手続きの並行化等）
- 国による地熱調査の拡充（リスク低減）

等の多くの課題がある。これらの課題に対して将来を見据え弛まず一つひとつ解決し環境整備して行く必要がある。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

環境化学

[2D01-04] 環境化学 1

司会:寺井 聡(東洋エンジニアリング(株))

2020年11月13日(金) 09:15 ～ 10:15 D会場 (3F・中会議室D1-2)

[2D01] ハニカム型触媒のガス流れ方向における触媒反応解析

○山本 朋佳[1]、羽田 政明[1] （1. 名古屋工業大学）

09:15 ～　09:30

[2D02] HC-SCRにおける炭化水素の改質過程の検討

○西岡 海斗[2]、松方 正彦[2,1] （1. 早稲田大学理工学研究所先進理工学部応用化学科、2. 早稲田大学先進理工学研究科応用化学専攻）

09:30 ～　09:45

[2D03] ゼオライト触媒による有機溶媒中のポリプロピレン分解反応の検討

○大道 康平[1]、酒井 求[2]、松方 正彦[1,2,3] （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. 早稲田大学理工学研究所先進理工学部応用化学科）

09:45 ～　10:00

[2D04] 廃棄 CFRPの熱分解リサイクルにおける排気ガスの軽質化

○大島 一真[1]、藤井 大将[2]、森田 一将[1]、保阪 真喜[1]、室井 髙城[2]、里川 重夫[1] （1. 成蹊大学、2. フロンティア・ラボ株式会社）

10:00 ～　10:15

©公益社団法人 石油学会

ハニカム型触媒のガス流れ方向における触媒反応解析

（名古屋工大）○山本（やまもと） 朋佳（ともか）・羽田（はねだ） 政明（まさあき）

１．緒言

ガソリン自動車の排ガスに含まれる有害成分（VOC、CO、NOx）の浄化には三元触媒が用いられており[1]、空燃比（A/F）が理論空燃比近傍で高い浄化活性を示す。しかし、運転状況によりA/Fが大きく変動するため、それを緩和するために酸素吸蔵（OSC）材が必須成分として添加されている[2]。CeO_2-ZrO_2は代表的なOSC材であり、助触媒としてだけでなく、自身も高い触媒活性を示す[3]。排ガス浄化触媒の評価は、実験室では粉末状の触媒が用いられるが、自動車に搭載する際はハニカム形状の基材にコートした触媒が用いられており、実験室と実機での評価条件は大きく異なる。そのため、実験室と実機では得られる結果に違いが出ると考えられる。特にハニカム触媒では、ガス流れ方向に対して反応が進行していくことから、触媒の高性能化の実現にはハニカム内部での反応特性の直接観察が重要となる[4]。本研究では、ハニカム型触媒内部に流れる反応ガスをハニカム内部の任意の位置で採取・解析できる装置を作製し、ガス流れ方向における反応ガスの分布を直接計測した。

２．実験

CeO_2-ZrO_2 (CZ)は共沈法により Ce/Zr（モル比）＝1/4、1/1、4/1 となるように調製した。$Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ と $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ を蒸留水に溶解し、アンモニア水を滴下し得られた沈殿物の濾過・乾燥後、600℃で 5 時間焼成した。調製した粉末試料の特性を調べるため、XRD、BET 比表面積測定、H_2-TPR 測定を行った。CO 酸化活性試験は固定床流通式反応装置を用いて実施した。条件は触媒量 30mg、CO=0.5%、O_2=1.0%、ガス流速 50ml/min とした。ハニカム触媒の作製は、SiC 製ハニカム（5mm×5mm×20mm 、200 セル）に CZ スラリーをディップ法によりコートした。コート量が 200mg になるようにディップと空気中での乾燥を数回繰り返した後、600℃で 3 時間焼成した。ハニカム触媒の CO 酸化活性試験は粉末触媒と同じ条件で実施した。ハニカム型触媒内部のガスを直接分析する方法として、ハニカム内部に質量分析計と接続されたキャピラリー管を挿入し、ガスの入り口から 2、5、10、15、18mm の位置におけるガス成分を直接測定・分析した。なお測定は 200～400℃まで 50℃間隔で行った。

３．結果及び考察

各粉末触媒のXRD測定を行ったところ、調製した全ての粉末試料で固溶体形成が確認され、Ce/Zr比が1/1のCZの結晶子が最も小さくなった。またBET比表面積もCe/Zr＝1/1で最も高くなった。各触媒についてH_2-TPR測定を行ったところ、H_2消費はどの組成も約200℃で始まり、CZがCe/Zr＝1/1で最も低温に、Ce/Zr＝1/4で最も高温にピークが現れた。そして、OSCはCe/Zr＝1/1において最も高くなった。CZの還元性は粒子径が小さく、比表面積が大きいほど低温で起こることがわかる。BET比表面積やH_2-TPRの結果と一致し、Ce/Zr＝1/1のCZが最も高いCO酸化活性を示した。Fig.1には、Ce/Zr=1/1のCZをコートしたハニカム触媒のガス流れ方向におけるハニカム内部でのCO転化率の変化を示す。図から明らかなように、反応温度200～300℃においてはハニカム内部ほどCO転化率が徐々に高くなり、特に300℃では顕著であることが分かる。一方、350℃以上ではCZの活性が十分に高いため、触媒入口付近でほぼCO酸化反応が完了している。さらに、Ce/Zr比が異なるCZをコートしたハニカム触媒の300℃におけるCO酸化挙動を比較したところ、CO酸化活性が高いCZをコートしたハニカム触媒ほど内部に向かって反応が大きく進行する傾向が見られた。本手法の有効性を検証することができた。

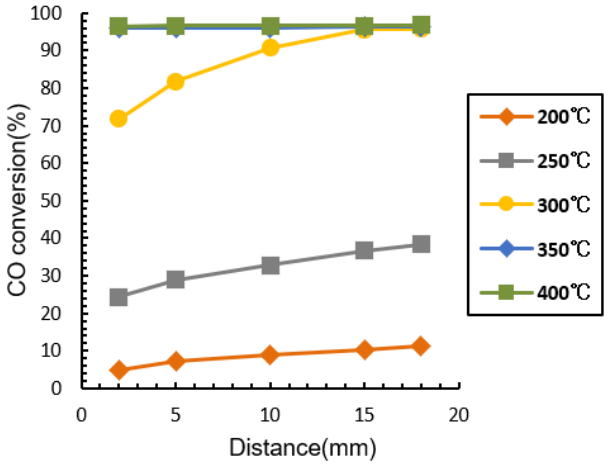


Fig.1 CO conversion over CeO_2-ZrO_2 (Ce/Zr=1/1, 600 °C) as a function of spatial distance from the top of honeycomb catalyst.

1) S. Matsumoto et al., *Adv. Chem. Eng.*, **33**, 1 (2007).
2) P. Li et al., *Catal. Today*, **327**, 90 (2019).
3) A. Trovarelli, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **38**, 439 (1996).
4) J. Sa et al., *Analyst*, **135**, 2260 (2010).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

HC-SCR における炭化水素の改質過程の検討

（早大先進理工*・早大理工総研**）○西岡海斗（にしおかかいと）*・松方正彦（まつかたまさひこ）*,**

1. 緒言

排ガス規制によりディーゼル排ガス中の NO_X 浄化率の向上が求められている。ディーゼル NOx の浄化方法は，燃料である軽油で NO_X を還元する HC-SCR があるが，NO_X 浄化率 50%程度である。一方，オレフィンやアルデヒド類で NO_X を還元すると浄化率が 65～90%まで向上することが報告されている。[1]つまり軽油をオレフィン(HC)やアルデヒド類を含む含酸素有機化合物(HCO)に改質できれば HC-SCR の NO_X 浄化率を向上できると考えられる。

そこで当研究室は，軽油の主成分である n-ヘキサデカン(n-C16)を，触媒を用いて HC や HCO に改質する改質反応の検討を行い，n-C16 の改質過程では触媒のクラッキング反応と気相酸化反応が並行して起こっていることが分かった。[2] HC や HCO の収率を向上させるには気相酸化反応の抑制が重要と考え,本研究は n-C16 の HC や HCO への改質過程をより検討するために，7 種類の触媒でクラッキング試験および改質試験を行った。

2. 実験

触媒は H-BEA, H-FAU(Si/Al=3.0, 7.5), H-MOR, H-MFI, H-CHA, SiO_2-Al_2O_3 を用いた。n-C16 のクラッキング試験および改質試験は固定床常圧流通式反応装置を用いた。Air 流通下で，300℃で前処理した後，クラッキング試験では O_2 0%，改質試験では O_2 10%の条件下で，975 ppm の n-C16 を 165 ml min^{-1} で 1 h 供給した。また，反応温度を 280，300，350℃に変化させ，H-BEA を用いて上記同様の改質試験を行った。これを無触媒条件下で行った結果と比較した。そして HC, HCO, CO, CO_2，炭素析出，未転化 n-C16 の収率をそれぞれ算出した。

3. 結果および考察

7 種類の触媒でクラッキング試験を行った結果，H-FAU(Si/Al=3.0), H-BEA それぞれで HC の収率が 33.0%, 23.1% となった。他 5 種類の触媒は HC の収率が低く，特に H-CHA, SiO_2-Al_2O_3 は収率が 1%未満であった。300℃のクラッキング性能は大細孔型の H-FAU(Si/Al=3.0), H-BEA が有利だと考えられた。

7 種類の触媒の改質試験結果を Table 1 に示す。HC の収率は H-BEA のとき，HCO の収率は無触媒のときが最も高かった。H-BEA は HC が高収率であり，HCO の収率が 1%未満であることから，H-BEA は n-C16 の HCO への気相酸化反応を抑制し，HC へのクラッキング反応を促進しやすいことが考えられた。

280～350℃における無触媒および H-BEA の改質試験結果を Fig. 1 に示す。HC において，300℃までは H-BEA の方が高収率だが，350℃では無触媒と H-BEA 共に収率は 1%未満であった。また HCO については，300℃で無触媒では最大収率 45%だったが，350℃では無触媒と H-BEA 共に 13%程度になった。これは反応温度が 350℃以上になると，触媒反応よりも気相酸化反応の反応速度が大幅に大きくなり，大部分の n-C16 が気相中で CO, CO_2 まで酸化されるためだと考えられた。

以上を踏まえ，HC-SCR に向けた n-C16 の改質には，気相中のラジカル反応の抑制すること，気相の空間容積を減らし SV を上昇させることが重要であると考えられる。

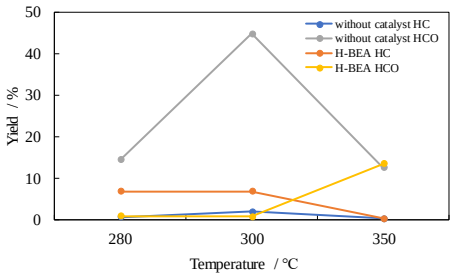


Fig. 1 temperature dependency of n-C16 reforming tests

4. 参考文献

1) Tsolakis, Athanasios, Doctor of Philosophy, The University of Birmingham(2010)
2) 藤林顕都（ふじばやしけんと）ら，第 123 回触媒討論会，”シリカアルミナ上における n-C16 の酸化挙動”, 1P39(2019)

Table1 n-C16 reforming test results at 300℃

catalyst	Si/Al / -	HC/ %	HCO / %	unconverted n-C16 / %	CO / %	CO_2 / %	carbon deposition / %
without catalyst	-	1.91	44.8	36.4	2.58	7.93	0.00
SiO_2-Al_2O_3	-	0.68	23.3	35.9	4.04	10.6	13.4
H-CHA	15	0.51	15.2	56.8	5.77	8.18	11.4
H-FAU	3.0	3.63	8.99	30.3	1.72	18.9	21.6
H-MOR	9.0	0.84	8.15	39.0	1.14	16.4	16.8
H-FAU	7.5	2.25	6.21	60.3	0.51	12.0	14.3
H-MFI	20	2.74	4.7	40.5	3.36	13.2	16.9
H-BEA	20	6.79	0.56	25.0	1.15	12.9	30.4

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

ゼオライト触媒による有機溶剤中のポリプロピレン分解反応の検討

（早大先進理工*・早大ナノ・ライフ機構**・早大理工総研***）
○大道 康平*・酒井 求**・松方 正彦*,**,***

１．緒言

プラスチック製品は日常生活の様々なところで使用されているが、ほとんどのプラスチックには生分解性がなく、適切にリサイクルすることが求められている。プラスチックのリサイクル方法の１つであるケミカルリサイクルは、プラスチックを二酸化炭素に転換しないだけでなく、化学製品の原料として使用するため、化石資源の使用量の削減にもつながる。したがって、現在焼却・埋立処分されている廃プラスチックを、今後はケミカルリサイクルして有効利用することが重要である。

我々は、固体であり、かつ、不純物を含むプラスチックを反応器に連続的に供給するためには、プラスチックを有機溶剤に溶解することが適切と考えた。本研究では、有機溶剤に溶解したポリプロピレンの、ゼオライトによる分解挙動を検討した。溶媒にはセタン(n-C16)・1,3,5-トリイソプロピルベンゼン(TIPB)・1-メチルナフタレン(1-MN)の 3 種を使用する。n-C16 は大細孔径ゼオライト細孔内に侵入できるが、TIPB は侵入できない。また、1-MN は芳香族化合物であり、n-C16 よりもかさ高い。これらの溶媒を使用して反応性の比較を行ったので報告する。

２．実験

本研究では、プラスチックのモデル物質としてポリプロピレン(PP, Mw=~12,000, Mn=~5,000)、触媒には水熱合成で得た*BEA ゼオライト(Si/Al=42.5)を使用した。回分式反応器に PP を 0.25 g、溶媒を 1.0 g、*BEA ゼオライトを 50 mg 入れて窒素でパージ後、400℃で反応を行った。反応終了後、室温まで冷却し、ガス成分・液体成分・固体に分離した。それぞれの成分を分析し、プラスチックの転化率および生成物の評価を行った。

３．結果および考察

まず初めに、溶媒として n-C16 を使用し、反応率と生成物収率の経時変化を検討した。反応時間 120 min まで、PP の転化率は直線的に増加し、大きく失活せずに PP 分解が進んだと示唆される。生成物は C5 程度が主成分であった。これは、*BEA ゼオライトの細孔径によって生成物の大きさが制約されたためと考えられ、目的とする化学品原料に誘導できる可能性が示された。

溶媒を変えて PP の分解試験を行った。Table 2 には、反応開始後 1 h の結果を示す。TIPB, 1-MN を使用した際にも、PP の分解が進行したが、生成物分布は溶媒によって大きく異なった。低級炭化水素生成には n-C16 が有利で、1-MN では重質成分が多く生成した。そのため、溶媒の選択はプロセス設計の上で非常に重要と考えられる。

Table 1 Time course of conversion and selectivities

	30 min	60 min	120 min
Conversion	/ %	/ %	/ %
PP	13.2	26.6	54.7
Selectivity	/ %C	/ %C	/ %C
C1~C3	2.92	3.26	4.24
C4	7.32	7.27	10.2
C5	33.2	40.2	35.6
C6	11.0	11.8	12.9
C7	10.9	11.5	11.6
C8+9	12.3	11.6	12.0
C10	4.89	3.44	4.32
C11~	16.9	10.4	8.64

Table 2 Effect of solvent on catalytic PP decomposition (Reaction time : 60 min)

	n-C16	TIPB	1-M.N.
Conversion	/ %	/ %	/ %
PP	26.4	38.6	53.8
Selectivity	/ %C	/ %C	/ %C
C1~C3	2.13	2.41	0.84
C4	5.56	4.30	3.30
C5	27.4	12.0	3.94
C6	17.4	5.86	4.00
C7	12.6	5.64	2.44
C8+9	12.6	6.97	2.94
C10	5.07	1.38	3.96
C11~	17.3	61.4	78.6

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

廃棄 CFRP の熱分解リサイクルにおける排気ガスの軽質化

(成蹊大[*1], フロンティア・ラボ[*2]) ○大島一真[*1]・藤井大将[*2]・森田一将[*1]
・保阪真喜[*1]・室井高城[*2]・里川重夫[*1]

1. 緒言

炭素繊維をエポキシ等の樹脂で強化した炭素繊維強化プラスチック(CFRP : Carbon Fiber Reinforced Plastics)は、軽量・高強度の特性を有する複合材料であり、自動車や航空産業を中心に需要増大が見込まれている。需要増大に伴い増加する CFRP 廃材に対しては、主に熱分解法による炭素繊維回収が行われている。熱分解リサイクルでは、炭素繊維の熱損傷を抑制するため比較的低温で行う必要があり、樹脂の不完全分解物が排出される。不完全分解物には人体に有害な物質も含まれており、排気ガスの無害化が CFRP リサイクルの拡大に重要な課題となっている。

CFRP 熱分解リサイクルは、空気中にて 500ºC 前後で実施されており、その排気ガスにはエポキシ樹脂の構成原料であるフェノールを含む様々な炭化水素が含まれている。Gastelu らは排気ガスを 900ºC で熱分解することで、無害化できると報告している [1]。しかし、500ºC 熱分解の後段に、900ºC の分解炉を設置することはプロセス効率を考慮すると適切とは言えない。そこで我々は、熱分解温度(500ºC)以下の低温での排気ガスの無害化を狙い、ゼオライトを触媒としたクラッキングを実施した。これまでの検討から、BEA 型ゼオライトを用いることで、排気ガスからフェノールを選択的に回収できることがわかった [2]。本発表では、クラッキングのメカニズム解明を目的として、クラッキングの温度依存性および空間時間(SV)の依存性について検討した。

2. 実験

CFRP はプリプレグ(T700SC/#2592, Toray 製)を 130ºC で 120 min 焼成することで作製した。触媒は BEA 型ゼオライト(CZB150, Si/Al=92.5, クラリアント触媒製)を、500ºC の空気中で 120 min 前処理したものを用いた。触媒評価には、熱分解炉と触媒反応炉を直列につないだタンデム型リアクター(Rx-3050TR, フロンティア・ラボ製)を用いた。熱分解炉にて、CFRP 片 0.3 mg を 500ºC で瞬間的に熱分解させた。発生した排気ガスは、後段の BEA 型ゼオライトを充填した触媒反応炉にて、種々の温度および SV でクラッキングさせた。軽質化された排気ガスは、オンラインにて連結した GC-MS に導入され、その組成を分析した。いずれの熱分解でも CFRP 中の樹脂は、ほぼ分解されていることを確認した。

3. 実験結果および考察

まずクラッキングの温度依存性を調査した。熱分解温度である 500ºC 以下でもフェノール収率向上が見られ、250ºC においてもクラッキングが進行することがわかった。すなわち、ゼオライトを用いた CFRP 熱分解ガスの軽質化プロセスは、CFRP 熱分解温度以下、すなわち外熱供給なしで実現できる可能性を示すことができた。

次に SV 依存性より、クラッキングの反応経路について考察した。触媒を充填せずに、CFRP を瞬間熱分解させた場合には、エポキシ樹脂のモノマーであるビスフェノールやイソプロピルフェノールの生成がみられた。これに対して、後段に BEA 型ゼオライトを充填することで、フェノールやメチルベンゾフランの生成が増大した。この結果より、ゼオライト上でビスフェノールがクラッキングし、フェノールが生成されることがわかった。ただし、さらに SV を小さくした場合、フェノールの生成が減少し、ナフタレンの生成が増大した。この結果より、クラッキングの 1 次生成物がフェノールであり、2 次生成物がナフタレンであることが示された。以上の結果より、BEA 型ゼオライト上でのクラッキングは、Fig. 1 のメカニズムで進行していることが示唆された。

1) N. Gastelu, A. Lopez-Urionabarrenechea, E. Acha, B.M. Caballero, I. de Marco, *Top. Catal.*, **62**, 479 (2019).
2) K. Oshima, H. Fujii, K. Morita, M. Hosaka, T. Muroi, S. Satokawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **59**(30), 13460 (2020).

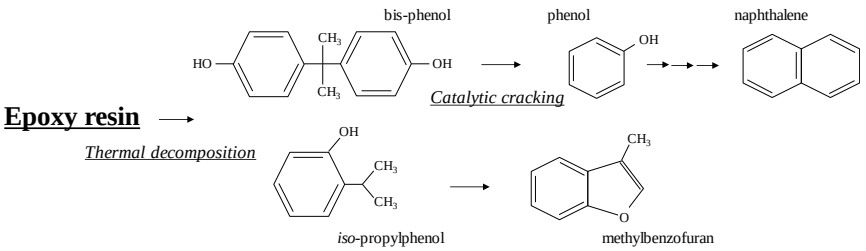


Fig. 1 Cracking mechanism of exhaust gases from CFRP thermal decomposition over BEA-type zeolite

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

石油精製

[2C01-04] 石油精製 1

司会:石原 篤(三重大学)

2020年11月13日(金) 09:30 〜 10:30 C会場 (3F・中会議室C1-2)

[2C01] FCC触媒の反応性に対する Alカチオン種の影響

○山崎 弘史[1]、長谷川 博紀[1]、三津井 知宏[1]、水野 隆喜[1] （1. 日揮触媒化成株式会社）

09:30 〜 09:45

[2C02] TiO_2担持 Rh_2P触媒の水素化脱硫活性に対する Rhと Pの相互作用の影響

○小野 太輝[1]、神田 康晴[1] （1. 室蘭工業大学）

09:45 〜 10:00

[2C03] 高性能な軽油サルファーフリー水素化脱硫触媒の開発

○内田 浩司[1]、松元 雄介[1]、田川 和成[1] （1. 日揮触媒化成株式会社　石油精製触媒研究所　HTC研究グループ）

10:00 〜 10:15

[2C04] 昇温硫化法によるリン化パラジウム触媒の耐硫黄性評価

○神田 康晴[1]、上野 錬[1]、上道 芳夫[1] （1. 室蘭工業大学大学院）

10:15 〜 10:30

©公益社団法人 石油学会

FCC 触媒の反応性に対する Al カチオンの影響

（日揮触媒化成株式会社）○山崎 弘史・長谷川 博紀・三津井 知宏・水野 隆喜

1. 緒言

流動接触分解 (FCC) は原油に含まれる高沸点留分をガソリンや軽質オレフィンなどの燃料や石油化学原料に転換する石油精製プロセスである。[1)]FCC プロセスは市況によってガソリンや軽質オレフィンなどの各留分の需要が変化する。そのため、FCC 触媒による分解留分の選択性を制御する技術が求められる。FCC 触媒の主となる分解成分は Y 型ゼオライトであり、Y 型ゼオライトの酸性質によって異なる分解活性を示す。これまでに FCC 触媒の後処理条件によって異なるガソリン選択性を示すことが分かっている。[1)]

本検討では FCC 触媒に対して、Al カチオン処理を行うことによって、従来の La カチオン処理品と異なる分解活性を示すことが分かった。

2. 実験

Y 型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、洗浄処理を施して FCC 触媒の洗浄品を得た。この洗浄品に対して、La カチオンまたは Al カチオンを含む水溶液で処理して、La 処理品と Al 処理品の FCC 触媒を得た。

得られた FCC 触媒を 780°C にて 13hr スチーム処理による擬平衡化処理した後、ラボ評価装置である ACE-MAT にて、減圧軽油 (VGO) の分解活性試験を行った。

3. 結果および考察

図 1 に各 FCC 触媒の VGO の転化率を示す。FCC 触媒の洗浄品に Al 処理を行うことで、La 処理品と同様にスチームによる擬平衡化処理後の活性が向上した。

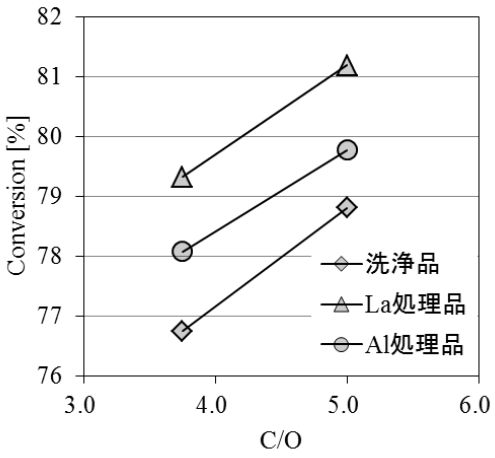


図 1. 各 FCC 触媒の VGO 分解活性

次に、各 FCC 触媒のガソリンと LPG 選択性を図 2 に示す。Al 処理した FCC 触媒のガソリン選択性は La 処理品に比べて低い。これに対して、Al 処理した FCC 触媒の LPG 選択性は La 処理品に比べて高い。LPG に含まれるプロピレン収率に関しても Al 処理品は La 処理品に比べて約 1%高いことが分かった。つまり、Al 処理した FCC 触媒は La 処理品に比べて、ガソリンが過分解しており、Al 処理品と La 処理品の酸性質が異なることが示唆された。

発表では FCC 触媒のキャラクタリゼーションの結果やガソリン中の留分の変化についても報告する。

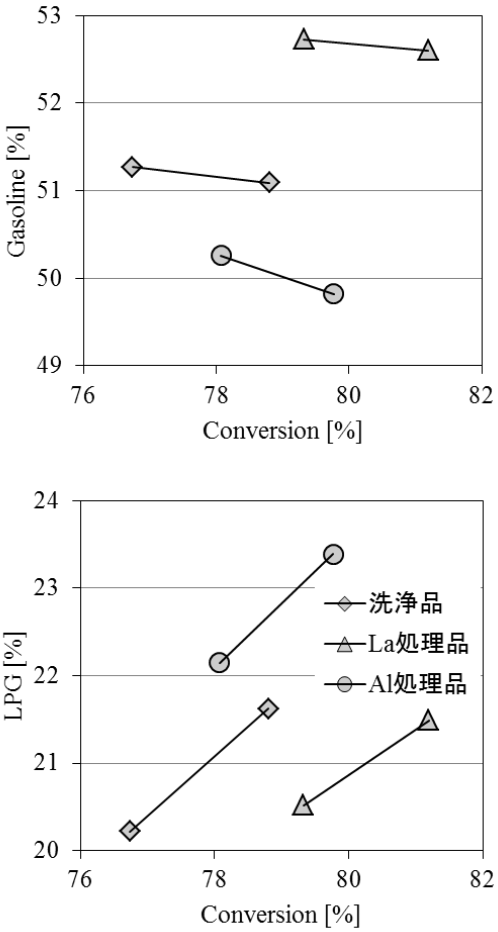


図 2. 各 FCC 触媒の VGO 分解におけるガソリンと LPG 選択性

1) R. Sadeghbegi, Fluid Catalytic Cracking Handbook, 3rd Ed., Elsevier, 2012
2) 山崎、田中、三津井、水野、渡部、第 35 回ゼオライト研究発表会、東京、C16

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

TiO_2 担持 Rh_2P 触媒の水素化脱硫活性に対する Rh と P の相互作用の影響

（室蘭工業大）○小野（おの） 太輝（たいき）・神田（かんだ） 康晴（やすはる）

1. 緒 言

水素化脱硫(HDS)プロセスに用いられる触媒($CoMo/Al_2O_3$，$NiMo/Al_2O_3$)は水素化能が低いため，難脱硫性硫黄化合物の除去は難しく，厳しい反応条件が必要となる．よって，難脱硫性硫黄化合物を効率的に取り除くには，高い水素化能が重要となる．先に，我々は Rh_2P 触媒が NiMo 触媒よりも高い水素化能を有することを明らかにしている[1]．また，Mo 系触媒の担体を Al_2O_3 から TiO_2 にすることで高い水素化能を有する[2]ことから，Rh_2P/TiO_2 触媒は高い水素化能を有すると考えられる．ここで，Rh と P の相互作用が強いと低温でリン酸が還元され Rh_2P が生成するため，シンタリングが抑制され，高い活性を発現できる．これにしたがい，触媒調製の際に Rh と P を担持する順番を変更することで，Rh と P の相互作用を変えることができると考えた．本研究では，TiO_2 担持 Rh_2P 触媒を共含浸法および逐次含浸法で調製し，Rh と P の相互作用が HDS 活性に与える影響について検討した．

2. 実 験

触媒は Rh 源に $RhCl_3 \cdot 3H_2O$，P 源に $NH_4H_2PO_4$ を用いた共含浸および逐次含浸法で調製した．担体には TiO_2 を用い，担持量は Rh：5 wt%，P：1.5 wt%とした．共含浸法で調製した触媒を Rh-P と表記した．P/TiO_2 を調製した後，Rh を担持する逐次含浸法で調製した触媒を Rh/P と表記した．チオフェン HDS 反応は，0.1 g の触媒を 450-700 °C で H_2 還元した後，H_2/チオフェン比 30 の混合ガスを供給し，反応温度 350 °C で 3 h 行った．W/F は 37.9 g･h/mol とした．キャラクタリゼーションとして，XRD，CO 吸着，昇温還元法(TPR)を行った．

3. 結果および考察

600 °C で還元処理した触媒のチオフェン転化率，結晶子径，CO 吸着量を Table 1 に示す．Rh/P 触媒のチオフェン転化率は，Rh-P 触媒より 1.3 倍ほど高くなった．XRD パターンより，Rh-P 触媒では Rh_2P に起因するピーク(2θ =32.5 °付近)が明瞭に見られたが，Rh/P 触媒では非常にブロードなピークが見られた．このピークから算出した結晶子径は，Rh-P 触媒が Rh/P 触媒のおよそ 2.5 倍となった．結晶子径が大きいほど Rh が凝集しているため，Rh/P 触媒は Rh-P 触媒よりも高分散であったと考えられる．Rh/P 触媒の CO 吸着量は，Rh-P 触媒のおよそ 2.7 倍となった．CO 吸着量が多いほど表面に露出している Rh 量が多いため，XRD から得られた結果と合わせると，Rh/P 触媒は Rh-P 触媒よりも高分散であることが明らかとなった．分散度の差は含浸時の溶液の pH が要因だと考えられる．$RhCl_3 \cdot 3H_2O$ の吸着種は pH が高いと，多核錯体となることが知られている[3]．$NH_4H_2PO_4$ 水溶液の pH は $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ 水溶液よりも高いため，Rh-P の方が含浸時の pH が高く，多核化が進んだと考えられる．

これらの触媒の TPR プロファイルを Fig. 1 に示す．Rh-P 触媒の還元ピークは 550 °C 付近に，Rh/P 触媒の還元ピークは 350 °C 付近に見られた．350 °C 付近のピークは，Rh と P が接している，すなわち Rh と P の相互作用が強いリン酸のものである．よって，Rh/P 触媒は Rh-P 触媒より Rh と P の相互作用が強いと考えられる．

以上のことから，触媒調製の手順を変更し，Rh と P の相互作用を強くすることで，Rh_2P 触媒の活性が向上することを明らかにした．

Table 1 HDS activities, crystallite size, and CO uptake of Rh_2P/TiO_2 catalysts reduced 600 °C.

Catalyst	Conversion [%]	Crystallite size [nm]	CO uptake [μmol/g]
Rh/P	68.9	7.5	61.2
Rh-P	53.0	18.1	22.3

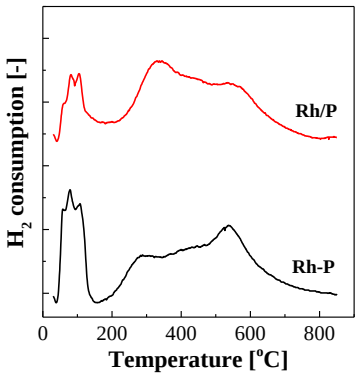


Fig. 1 TPR profiles of P-added Rh/TiO_2 catalysts.

1) Y. Kanda, K. Kawanishi, T. Tsujino, A. MFM. Al-otaibi, Y. Uemichi, *Catalysts*, **8**, 171-178 (2018).
2) 瀬川幸一，高橋一重，環境触媒ハンドブック，NTS, 212-219 (2001).
3) 久野耕一，伊藤敦二，日本化学会誌, **6**, 432-439 (1995).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

高性能な軽油サルファーフリー水素化脱硫触媒の開発

（日揮触媒化成株式会社）○内田（うちだ）　浩司（こうじ）・松元（まつもと）　雄介（ゆうすけ）・田川（たがわ）　和成（かずなり）

1. 緒言

世界的な軽油需要の増加や、製油所での効率の高い運転のため軽油処理時の分解油比率増加等が見込まれる中、軽油脱硫触媒には高脱硫活性のみならず高水素化性能が求められている。このような状況に対応すべく、弊社では担体表面の化学特性制御により軽油サルファーフリーに寄与する高水素化性能NiMo系水素化脱硫触媒(焼成物系触媒：CDS-LX80N、乾燥物系触媒：CDS-LS120)を開発工業化した。

水素化脱硫触媒はアルミナ等の金属酸化物担体上に主要な活性成分である Mo や W と副成分である Co や Ni が複合的に担持された活性金属が硫化されることによって触媒作用を発揮する。担体と活性金属との相互作用は硫化状態や活性金属クラスター構造に影響を及ぼすため、水素化脱硫触媒の設計において非常に重要であると考えられる。活性金属が担持されるサイトとなる担体の表面 OH 基の状態に着目し、触媒のタイプによって担体と活性金属の相互作用が最適の状態となるよう表面 OH を制御した。開発触媒の設計及び各種特性について報告する。

2. 実験

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。

触媒性能は流通式反応装置を使用して評価した。脱硫性能については、原料に LGO を使用し、予備硫化を行った後、LHSV=1.0 (1/h)、水素分圧=4.5 (MPa)、H2/Oil=250 (Nm3/kL)の条件で、LGO の脱硫反応の評価を実施した。水素化性能については、モデル反応物としてナフタレンを使用し、予備硫化の後、LHSV=2.0 (1/h)、水素分圧=2.0 (MPa)、H2/Oil=250 (Nm3/kL)の条件で、ナフタレンの水素化の評価を実施した。

各種評価においては、開発担体・触媒と、従来のものとの比較を行った。

3. 結果および考察

開発担体と従来担体のFT-IR測定結果を図1に示す。従来担体は塩基性OH基の割合が多いことがわかる。OH基の塩基性が強いほど活性金属との相互作用が強いと考えられており、担持した活性金属が凝集かつ硫化されづらい表面状態となる。一方、開発担体は強塩基性OH基が減り、弱塩基性OH基や酸性OH基の割合が多くなっており、担持した活性金属が高分散かつ硫化されやすい表面状態となっている。

焼成物系触媒においては、担体と活性金属に適度な相互作用を持たせ、焼成による活性金属の凝集を抑制させることを目的として弱塩基性OH基の割合が多くなるよう制御している。また乾燥物系触媒においては焼成によって活性金属が凝集する懸念が無いため、できるだけ活性金属を分散させるため酸性OH基の割合が多くなるよう制御している。担体表面OH基制御により、それぞれの触媒タイプの特徴を活かしつつ高活性を発現することが期待できる。

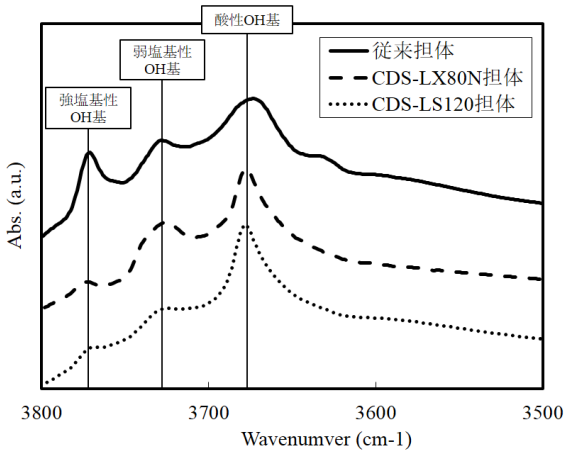


図1　担体のFT-IRスペクトル

図2に触媒性能評価結果を示す。従来触媒に比べ、CDS-LX80NとCDS-LS120のいずれも高脱硫活性・高水素化性能を示しており、触媒タイプに合わせた担体表面OH基制御が触媒性能に効率的に寄与していると考えられる。

さらに発表では、開発触媒における焼成物系触媒および乾燥物系触媒それぞれの活性金属の状態の特徴についても紹介する。

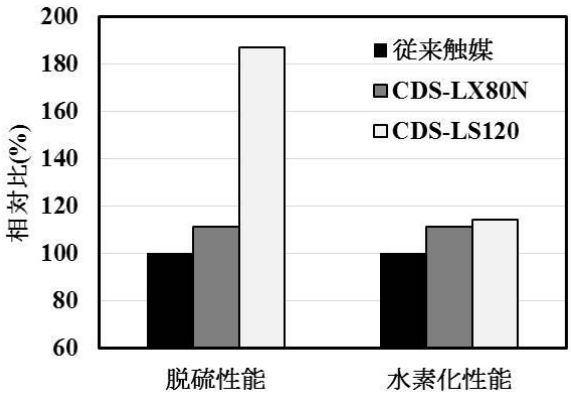


図 2　触媒性能評価結果

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

昇温硫化法によるリン化パラジウム触媒の耐硫黄性評価

（室蘭工大）○神田康晴（かんだやすはる），上野錬（うえのれん），上道芳夫（うえみちよしお）

1. 緒言

貴金属リン化物触媒は貴金属触媒よりも高い水素化脱硫(HDS)活性を示す[1]ことが分かっているが、この起源の詳細は明らかになっていない。高い HDS 活性を示す Rh_2P 中において、Rh はわずかに正(δ+)に帯電した状態であることが知られている[2]。我々はこの 0 価の金属に近い Rh 種が Rh_2S_3 のような高酸化数の Rh 種よりも高い水素化能を有するため、HDS 反応に高活性を示すと考えている。一方で、HDS 反応条件下で触媒がこの低い酸化数を保つためには、高い耐硫黄性が必要であると言える。

先に、我々は Rh_2P 系触媒の耐硫黄性が昇温硫化(TPS)法で評価できること[3]を報告した。本研究では、Rh 系触媒と同様にリン化することで HDS 活性が向上する Pd 系触媒の耐硫黄性を評価し、リン化ロジウム系触媒の結果[3]と比較した。

2. 実験

シリカ(SiO_2)担持リン添加パラジウム(Pd-P)触媒は、$PdCl_2$ および $NH_4H_2PO_4$ を用いた含浸法により Pd: 5.0 wt.%、P: 0-3.0 wt.%を担持した後、500℃で空気中 4 時間焼成することで得た。触媒名は P 担持量(x)を用いて、Pd-xP と表記する。

触媒(0.05g)を 500℃で 1 時間 He 中、350-750℃で 1 時間 H_2 中において還元し、前処理した。還元した触媒は、He 中で室温まで放冷後、30 分間 3%H_2S-N_2 で He を置換してから TPS 測定に用いた。H_2S 消費量は UV-Vis(230 nm)で測定した。

3. 結果と考察

400℃で還元した Pd-xP 触媒の TPS プロファイルに与える P 担持量の影響について検討した。Pd 触媒では、155 ℃および 322 ℃に H_2S の消費が確認された。これらは、硫化パラジウム(Pd_4S、Pd_3S、PdS)の生成に起因するものである。これに対して、0.8%P を添加することで、これらのピークは低温側に見られた。さらに P 担持量を多くすると、これらのピークは非常に小さくなった。Pd-xP 触媒の XRD パターンでのリン化パラジウム(Pd_6P、Pd_3P)に起因する回折ピーク(2θ = 38.0°)強度と TPS プロファイルから測定した H_2S 消費量の関係を Table 1 に示す。ピーク強度の増加に伴って H_2S 消費量が減少していることから、リン化パラジウムの生成により触媒の耐硫黄性が向上することがわかった。同様に、触媒の還元温度を上げることでリン化パラジウムが生成し、耐硫黄性が向上することも明らかになった。

さらに、先に報告した Rh-P 触媒の耐硫黄性[3]と比較した。P/貴金属比が同じ触媒では、Pd-P 系触媒の方が Rh-P 触媒よりも H_2S 消費量は低く、高い耐硫黄性を示すことが明らかとなった。Pd-P 系触媒では、Pd_6P や Pd_3P のように P/Pd 比が小さいリン化物種が生成する。一方で、Rh-P 系触媒において最も P/Rh 比が小さいリン化物種は Rh_2P であり、これは Pd-P 系触媒で見られたリン化物種の P/Pd 比よりも高い。したがって、同じ P 担持量であれば Pd の方がリン化物になりやすく、高い耐硫黄性が発現したものと推測される。

1) Y. Kanda, C. Temma, K. Nakata, T. Kobayashi, M. Sugioka, Y. Uemichi, *Appl. Catal. A: Gen.* , 386, 171-178 (2010).
2) Y. Kanda, T. Chiba, R. Aranai, T. Yasuzawa, R. Ueno, T. Toyao, K. Kato, Y. Obora, K. Shimizu, Y. Uemichi, *Chem. Lett.*, 48, 471-474 (2019).
3) R. Ueno, Y. Uemichi, Y. Kanda, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 63, 141-148 (2020).

Table 1 Relationship between XRD peak intensity at 38.0° (for palladium phosphide species) and H_2S consumption of Pd-xP catalysts reduced at 400 °C.

Catalyst	Peak intensity at 38.0° (cps)	H_2S consumption (μmol g^{-1})	S/Pd (-)
Pd	0.0	380.2	0.81
Pd-0.8P	41.7	239.4	0.51
Pd-1.5P	98.3	68.6	0.21
Pd-2.2P	100.0	46.9	0.10
Pd-3.0P	135.0	35.8	0.08

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

ポリマー・オリゴマー

[2E04-05] ポリマー・オリゴマー 4

司会:野村 琴広(東京都立大学)、和田 透(北陸先端科学技術大学院大学)

2020年11月13日(金) 10:00 〜 11:30 E会場 (3F・中会議室E1-2)

[2E04] 分子の気持ちで考える自己組織化ー高分子ナノ材料における高次構造と特性相関ー<gdiv></gdiv>

○國武 雅司[1]（1. 熊本大学　産業ナノマテリアル研究所）

10:00 〜　10:45

[2E05] セルロースナノファイバーのみで作る高機能材料の可能性

○奥村 浩史[1]（1. 利昌工業(株)）

10:45 〜　11:30

©公益社団法人 石油学会

分子の気持ちで考える自己組織化　—高分子ナノ材料における高次構造と特性相関—

熊本大学　産業ナノマテリアル研究所　教授　國武　雅司
kunitake@kumamoto-u.ac.jp

機能材料の開発において，その材料の構造をいかに制御して望む機能を発揮させるかが重要であることは言うまでもない。精緻な構造の形成を目指すためのアプローチとして，「自己組織化」というキーワードが注目を集めている。本講演では、高分子ナノ材料における高次構造の自己組織的制御に関する最近の高分子研究のトピックを紹介する。

1）二次元的規則性を有する高分子

界面を重合や高分子反応の反応場として利用することで、一般的な高分子鎖のイメージから逸脱したユニークな構造を持った高分子材料を構築することが可能になってきた。空間的に高度な規則性を有する結晶性材料は、合成高分子の世界とはかけ離れた無機材料の領域として認識されていたが、グラフェンなどの二次元ナノシートや配位結合性金属-有機構造体(MOF、PCP)および共有結合性有機構造体（COF）など、結晶に近い二・三次元的規則構造を有する材料など、有機・無機の枠組みを超えた材料

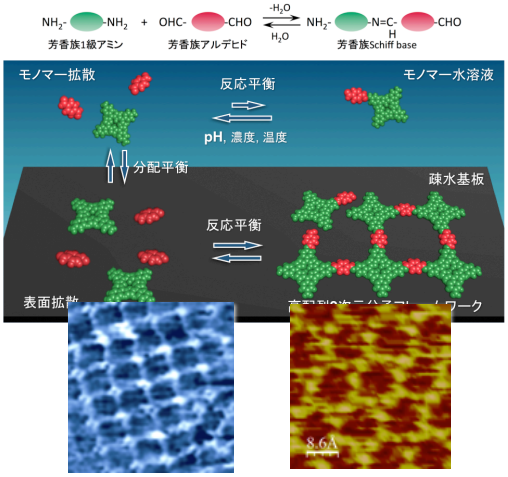


図1 界面選択的二次元分子カップリング反応

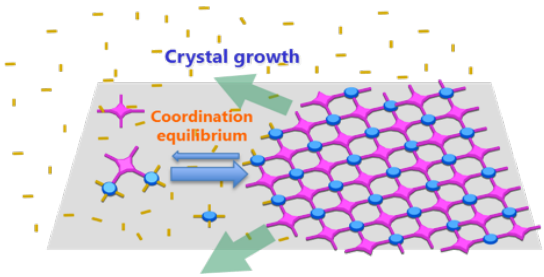


図２ 界面再結晶化によるMOFナノシートの構築

が高分子材料分野でも注目され始めている。溶液中から分配されたビルディングブロック分子間のカップリング反応を界面で選択的に誘起することで、二次元的ないしは三次元的ナノ規則構造を持つ元素ブロックポリマーの自己組織的構築（図１）や、固体表面での配位子交換反応の促進による二次元 MOF シートの構築（図２）に成功している。

2）液液界面反応によるヤヌスナノフィルム

反応選択性が極めて高く、目的の部位どうしを効率よくつなげることが出来るクリック反応は、高分子合成においても構造の多様性・制御性を広げるツールとして幅広く利用されている。副生成物を産まず、穏やかな条件で確実に反応を起こさせることのできるクリック反応は、ブロックポリマーやグラフトポリマーの合成だけでなく、理想的な高分子間架橋反応としてハイドロゲル、オルガノゲルなどネットワークポリマーの作製にも利用されている。高分子合成に用いられるクリック反応の多くは均一系反応場で用いられることが多いが、液液（油水）界面を跨いだ高分子間のクリック反応も可能であることを見出した。液液界面でのみ選択的に起こるクリック反応を利用した高分

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

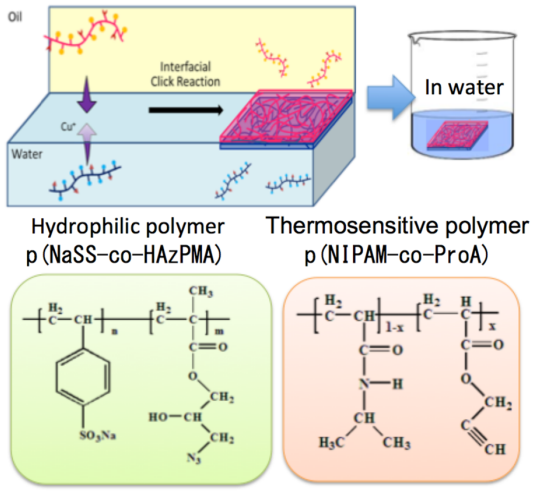


図3 液液界面クリック反応によるヤヌスナノシートの合成

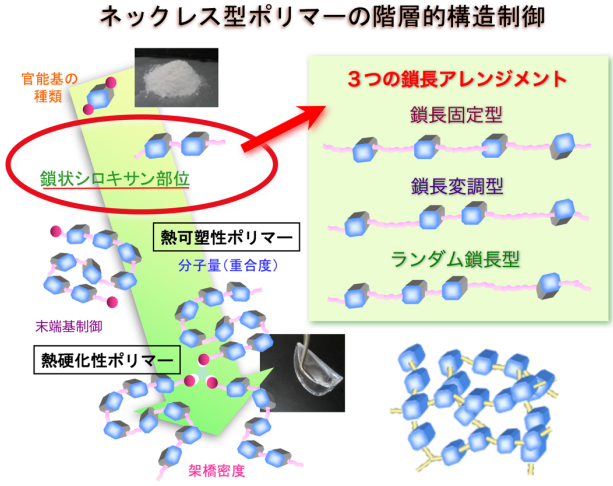


図4 ネックレス型 POSS-DMS ポリマーにおける階層的構造制御

子間架橋反応により、ユニークな高分子ナノフィルムを作成することができる。アジド基とアルキン基間の付加環化によるクリック反応は、銅触媒が存在しないと反応が著しく遅い。アルキン基、アジド基、銅触媒を、水相と油相に振り分けることで３要素が出会う場所を界面に限定して高分子間架橋させることで、液液界面に架橋ナノフィルムを形成することができる。特に、水溶性ポリマーと油溶性ポリマーのように極端に性質の異なるポリマー同士を張り合わせたヤヌス（ヘテロ）型のナノ膜の作成も可能となった。静置した巨視的液液界面だけでなく、液滴状態の液液界面で界面クリック反応を行うことで、バルーンや複合ゲルなど巨視的な形態の制御も可能である。

3）ネックレス型無機ポリマー

かご型シルセスキオキサン(POSS)を有する主鎖型ポリマーとして、2 官能性 POSS を柔軟なジメチルシロキサン鎖(DMS)でつないだネックレス型 POSS-DMS 交互ポリマー(無機高分子)を系統的に開発している。階層的構造制御として、封止部位の化学構造、POSS 間のシロキサン鎖の平均鎖長、鎖長アレンジメント、平均分子量・分子量分布など、ネックレス型ポリマーの一次構造を系統的に変化させた一群のポリマーを合成し、高分子の一次構造と高分子特性の相関性を明らかにしてきた。さらに末端を選択的に架橋することで、一次構造の特性を保持したまま、熱硬化型ポリマーとしてネットワークポリマー化することで架橋を含めた高次構造の精密制御も可能となる。

基本的に POSS かご間の DMS 鎖の長さを制御することで、ガラス転移温度などの特性を合成的に自由に調整する事が可能であり、ゴムとプラスチックの中間の性質を持った材料を設計できる。ネックレス構造に由来するユニークな特性として、このネックレス型ポリマーがファンデルワールス力に基づく強靭なホットメルト接着性を示すことなどを見出している。

自発的に生まれる構造を生み出す駆動力を熱力学的視点と速度論的視点の両面から自己組織化現象として理解し、構造と物性の相関性を解明することで、新しい高分子の世界が生まれることが期待される。

参考文献

1. M. Kunitake & S. Uemura, **Chem. Lett.** *Highlight review* 49, 565-573 (2020).

2. 國武雅司, ネックレス型ポリマーにおける高分子構造のデザイン「元素ブロック高分子-有機・無機ハイブリッド材料の新概念」、シーエムシー出版(2015)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

セルロースナノファイバーのみで作る高機能材料の可能性

利昌工業株式会社 開発本部 先進材料開発室　奥村 浩史

1. はじめに

セルロースナノファイバー（CNF）は、日本初の革新的素材として近年注目を集めており、繊維単独での力学特性が極めて良好との研究結果に基づき、樹脂強化の充てん材への検討が広範に進められている。樹脂への添加以外にも CNF を添加した分散系の特異な粘性挙動を活かしたり、CNF の表面を化学的に修飾して機能を付与したりと、機能面での活用も盛んに検討されている。詳細は各機関の研究報告や報道が日々行われているので本稿では割愛する。

一方、木材を起源とした CNF のみの成形体が高い弾性率(16GPa)かつ高い強度(250MPa)を示すことを、京都大学の矢野先生が報告している[1)]。これにより、CNF の新たな材料利用の可能性が示唆されることになった。弊社では、この CNF のみの成形体に着目し、CNF を主成分とした全く新しい材料の検討を 2015 年から始め、CNF のみからなる板材や 3 次元成形体の工業的な製法を開発することができた。

本報告では、CNF のみからなる成形体（以下、100%-CNF 成形体）の開発事例と、2016 年度から 2019 年度に実施された環境省の実証事業である「NCV プロジェクト[2)]」の一部の成果について紹介させていただく。

2. 100%-CNF 成形体について

木質由来の CNF は、パルプを原料として機械的に繊維をほぐして作ることができる。他に化学処理で解繊している CNF もあるが、材料への利用の観点から弊社は機械的に解繊した CNF を主に使用している(図１)。これは、CNF の固形分は 10%で残りの 90%が水であり、いわゆるスラリー状態となっている。100%-CNF 成形体は、このスラリーから水を除去するだけで得られるが、乾固した CNF は可塑性を示さないため、所望の形状に成形することは極めて困難である。したがって所望の形状に成形するためには、スラリーの状態で成形し、その形状を保持したまま脱水する必要がある。

100%-CNF 成形板は、スラリーを前処理し、特殊な条件下で加熱加圧して成形できる。この CNF 板の力学物性は、その組成のため湿度の影響こそ受けるが、11～17GPa のヤング率と 200～300MPa の曲げ強度を有する。また、密度は 1.4～1.5g/c ㎥であり、セルロースの真比重に近い。

さらに、ある程度の 3 次元形状の 100%-CNF 成形体を作製することもできる。この 3 次元で CNF を成形する技術を応用し、2016 年度から始まった環境省の NCV プロジェクトに参画して、CNF 素材の自動車部材への応用の可能性について 100%-CNF 成形体の実証・評価を行った。

3. NCV プロジェクトでの 100%-CNF 成形体

100%-CNF の 3 次元成形体は、あらかじめ成形した板を塑性加工して得ることはできず、所望する形状の型を用いて成形する必要がある。この技術を応用し、2018 年度にはトランクカバーを成形した。この成形体は鋼材と剛性を等価なるように設計しても鋼材よりも軽量にすることができた。

しかし、材料の物性と要求特性を見直すことで、剛性と軽量化を両立することができるハニカムサンドイッチ構造に着目し、2019 年度には CNF を表裏スキン層に用いた CNF ハニカムサンドイッチ構造のボンネットを作製し、コンセプトカーに実装した。(図 2,3)。この CNF 製ハニカムボンネットは、剛性も十分にあり、鋼材の場合と比べて約 80%もの軽量化を達成した。

1) *J. Mater. Sci.*, **39**(2004)1635
2) 環境省 CNF 性能評価モデル事業
「Nano Cellulose Vehicle Project」

図 1 CNF スラリー

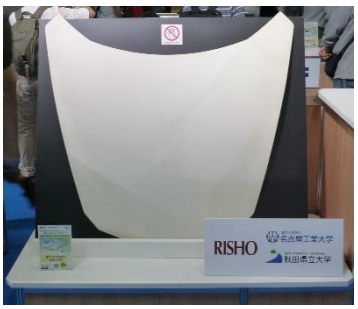


図 2 CNF ハニカムボンネット

図 3 NCV コンセプトカー

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

水素・エネルギーキャリア・CCU

[2A03-08] 水素・エネルギーキャリア・ CCU 6

司会:壱岐 英(ENEOS(株))

2020年11月13日(金) 10:15 〜 11:45 A会場 (3F・大会議室A4)

[2A03] メチルシクロヘキサン脱水素反応における Pt触媒への Seの添加効果

○伊藤 大弥[1]、山本 剛[1]、岸田 昌浩[1]、加藤 譲[2]、森田 健太郎[2]、大橋 亜珠香[2] （1. 九州大学、2. 日鉄エンジニアリング(株)）

10:15 〜 10:30

[2A04] トルエン水素化反応の変動操作における微量炭化水素生成予測手法の構築

○松本 秀行[1,2]、高井 陽平[2]、熱海 良輔[1]、難波 哲哉[1]、小島 宏一[1]、辻村 拓[1] （1. (国研)産業技術総合研究所、2. 東京工業大学）

10:30 〜 10:45

[2A05] 再エネ水素貯蔵を目的とした Toluene水素化プロセスの非定常運転制御方法

○熱海 良輔[1]、松本 秀行[1,2]、高井 陽平[2]、小島 宏一[1]、辻村 拓[1] （1. 産業技術総合研究所、2. 東京工業大学）

10:45 〜 11:00

[2A06] Pt/TiO_2上における低温メチルシクロヘキサン脱水素

○福原 可織[1]、小阪 美智[1]、比護 拓馬[1]、小河 脩平[3]、角 茂[2]、今川 健一[2]、関根 泰[1] （1. 早稲田大学、2. 千代田化工建設、3. 高知大学）

11:00 〜 11:15

[2A07] 電場中での低温メタン水蒸気改質における担体の構造の影響

○永川 華帆[1]、高橋 綾子[1]、稲垣 玲於奈[1]、鳥本 万貴[1]、久井 雄大[1]、松田 卓[1]、Jeong Seo[3]、比護 拓馬[1]、常木 英昭[1]、小河 脩平[1,4]、Truls Norby[2]、関根 泰[1] （1. 早稲田大学、2. オスロ大学、3. 韓陽大学、4. 高知大学）

11:15 〜 11:30

[2A08] ギ酸塩/炭酸塩の相互変換を駆動する PdAg合金ナノ粒子担持触媒の TiO_x被覆による高活性化

○下地 雄貴[1]、増田 晋也[1]、森 浩亮[1,2]、桑原 泰隆[1,2,3]、山下 弘巳[1,2] （1. 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻、2. 京大ESICB、3. JSTさきがけ）

11:30 〜 11:45

©公益社団法人 石油学会

メチルシクロヘキサン脱水素反応における Pt 触媒への Se の添加効果

(九州大*・日鉄エンジ**)○伊藤大弥*・山本 剛*・岸田昌浩*・加藤 譲**・森田健太郎**・大橋亜珠香**

1. 緒言

現在，メチルシクロヘキサン(MCH)を用いた有機ハイドライド法を水素の輸送に利用する計画が進められているが，その脱水素反応用触媒にはまだ改良する点がある．その反応には白金（Pt）触媒が有効であるが，分解反応などの副反応も促進して触媒が失活するという課題がある．そのため Pt 触媒の担体の検討[1]や第 2 成分添加の検討が盛んにおこなわれており，触媒劣化が抑制できるという報告が増えてきている．しかし，Pt 触媒のさらなる長寿命化は今なお望まれている．そこで本研究室では，Pt/TiO_2 触媒を取り上げて，TiO_2 の結晶構造が MCH 脱水素特性に及ぼす影響を調べるとともに，これまで脱水素触媒への影響がほとんど検討されてこなかった Se に着目し，Pt/TiO_2 触媒への Se 添加効果を調べた．

2. 実験

Pt/TiO_2 触媒の調製および Se の添加には含浸法を用いた．Pt 源にはジニトロジアンミン白金を用い，Se 源にはセレン酸ナトリウムを用いた．TiO_2 担体には，エアロジル製 P25，堺化学工業製 STR100N（STR と略記），石原産業製 ST01 などを用い，またアルコキシド法であらかじめ調製したものも用いた．Pt 担持量はすべて 1.0wt%とした．

触媒の Pt 粒子径は水素化学吸着法により見積もった．TiO_2 の結晶型はX線解析法で同定した．

MCH 脱水素反応は，石英管を備えた固定床常圧流通式反応装置を用い，*in situ* で触媒を水素で還元した後，次の反応条件で行った：Pt 量 300 μg，温度 280 ℃，ガス流量 MCH/N_2=0.8/39.2 mL/min．ガス分析には，オンラインの TCD 及び FID ガスクロマトグラフを使用した．

3. 結果および考察

まず担体が異なる Pt/TiO_2 触媒の MCH 脱水素反応特性を調べた．本反応条件では，検出された生成物はトルエンのみであった．まず，反応率の経時変化は Pt 粒子径と TiO_2 の結晶型によって大きく異なった．結果は図１のようになり，Pt 粒子径が 3nm よりも大きい触媒は反応率が時間とともに急激に低下した．この結果は，Pt 粒子径が小さいほうが触媒寿命が長くなるという既往の報告に一致している[2]．一方で，TiO_2 の結晶型と反応挙動との相関を見ると，ルチル型 TiO_2 を用いた触媒（Pt/STR 触媒）のほうが長寿命になる傾向が認められた．そこでアルコキシド法 TiO_2 の焼成温度と Pt 担持量を調整して，Pt 粒子径がほぼ等しく，TiO_2 結晶型が異なる触媒を調製した．その反応特性を調べたところ，anatase 型の方は反応中の活性低下が著しかったのに対して，rutile 型の方は活性低下が緩やかであった．したがって，MCH 脱水素触媒には rutile 型担体が適していることが強く示唆された．

次に Se の添加効果を調べた．まず Pt/ST01 に後から Se を添加した触媒の反応特性を評価したところ，Se 未添加の触媒と比べて，Se を Pt の 0.008～0.01 モル倍添加した触媒は反応率が明らかに高くなった．しかし，Se/Pt 比=0.03 の触媒は未添加と同程度の活性であった．これらの触媒への水素化学吸着量は未添加触媒よりも少なかった．したがって，Se の添加によって触媒活性が高くなるが，Se 添加量が多くなると，Se が Pt 表面を覆って活性が低下すると考えられる．図２は Se を担持した後に Pt を担持した Pt/Se/P25 触媒の反応結果である．Pt/P25 触媒は反応中の活性低下が著しかったが，Se を添加することで，活性低下が起こらずに高活性が維持された．この Se の作用機構については検討中であるが，MCH 脱水素用の Pt 触媒に少量の Se を添加することにより触媒活性および耐久性を大きく向上できることを初めて見出した．

1) Y. Sekine *et al.*, *Catal Lett* 146 (2016) 54.
2) A. S. Fung *et al*, *J Am Chem Soc* 119 (1997) 5877.

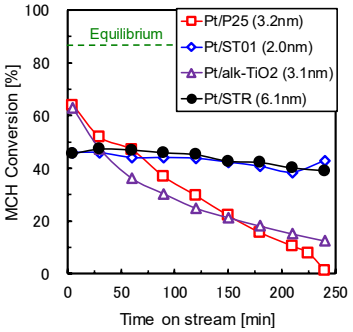


図１ 異なる TiO_2 担体を用いた触媒の MCH 脱水素活性

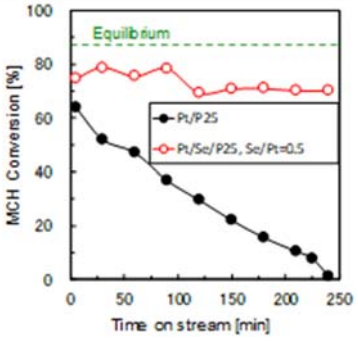


図２ Pt/P25 触媒への Se の添加効果

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

トルエン水素化反応の変動操作における微量炭化水素生成予測手法の構築

(東工大*1・産総研*2) ○ 松本 秀行*1*2, 髙井 陽平*1, 熱海 良輔*2, 難波 哲哉*2, 小島 宏一*2, 辻村 拓*2

1. はじめに

水素キャリアとしての有機ハイドライドの製造・利用において、再エネ由来水素の供給量の変動操作下で変動しやすい有機ハイドライドの品質を安定的に制御するためには、品質に影響をもたらす微量炭化水素生成挙動の予測が重要である。

本研究グループは、反応器出口の最大約80種類の炭化水素系化合物濃度を効率よく予測する手法として、MCH生成反応の物理モデルを組み合わせた半経験的予測モデルの適用を提案し、定常操作試験データによって提案手法の適用性を明らかにしている。本研究では、半経験的予測モデルの効率的な構築手法を検討し、さらに水素供給量の変動操作下のトルエン水素化反応プロセス挙動の予測への適用性を明らかにする。

2. トルエン水素化反応器における微量炭化水素生成予測シミュレーション手法

本研究で提案する微量炭化水素生成予測シミュレーション手法は、MCH 生成反応についての Langmuir-Hinshelwood 型反応速度式に基づく Plug Flow Reactor（PFR）モデルと、主鎖の構造に基づいて分類された5グループの炭化水素化合物生成の半経験的予測モデルより構成される。

半経験的予測モデルは指数則型反応速度モデルに類似した式(1)で表され、各グループ k について代表的な生成速度の予測モデルを構築した。

$$r_k = a_k(T/T_w)^{b_k}\theta_{H_2}^{c_k}\theta_{Toluene}^{d_k}\theta_{MCH}^{e_k} + f_k \qquad (1)$$

ここで、θは触媒表面上の被覆率を表す。式中のパラメータ a～f 及び PFR モデルの熱移動に係るパラメータは、触媒層体積 1.0×10^{-4} m^3 の管型反応器によるトルエン水素化反応実験データ（条件：LHSV 1.5–2.5 h^{-1}、トルエンに対する水素の供給モル比（H_2/TOL 比）1.0–5.0）を用いて推定された。

シミュレーション結果の一例を図1に示す。各微量炭化水素グループの選択率の予測値は実験値と概ね一致した。

3. 部分的最小二乗(PLS)回帰モデルに基づく反応器内時空間データ解析の適用法の検討

3.1. PLS 回帰モデルの構築手法

MCH生成反応のシミュレーションから得られた反応器内部における温度分布に加えて、モル流量、分圧、被覆率の分布のいずれの 2 変数を説明変数として、反応器出口における各微量炭化水素の生成濃度を予測する PLS 回帰モデルを構築した。

モデルの複雑度を表す潜在変数の数を 2 – 8 の範囲で変化させ、Leave One Out 法を用いて R^2 値により評価した結果、潜在変数の数が 6 の場合に比較的高い予測精度が見られた。また、反応速度式の多くが分圧や被覆率の関数と温度の関数の積として表されることに着目し、説明変数同士の積で表される交互作用項を説明変数に含めたモデルを構築すると、4 個の潜在変数で予測性能が十分なモデルが構築された。

3.2. PLS 回帰モデルの解析結果と考察

前節で構築された PLS 回帰モデルのパラメータ(回帰係数など)を解析した。潜在変数と反応器出口濃度の間の回帰係数について、ward 法によってクラスタリングした結果の一例を図 2 に示す。炭化水素化合物が 4 つのグループに分類される結果が得られた。グループ D に属する化合物は半経験的予測モデルにおける二量化物に分類される炭化水素と概ね同じであった。一方、グループ A のように、5 員環類・6 員環類等が混在しているグループも見られた。

以上の分類に基づいて構築された半経験的予測モデルの適用性を水素供給量の変動操作シミュレーションによって検討することで、微量炭化水素生成予測について効率的なモデル同定法が明らかになった。

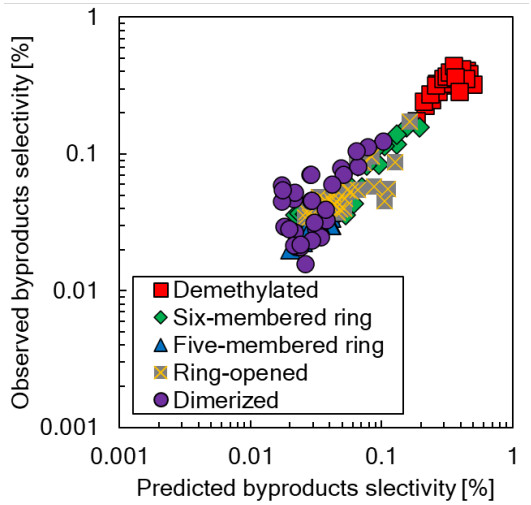


図 1　微量炭化水素生成予測シミュレーション結果

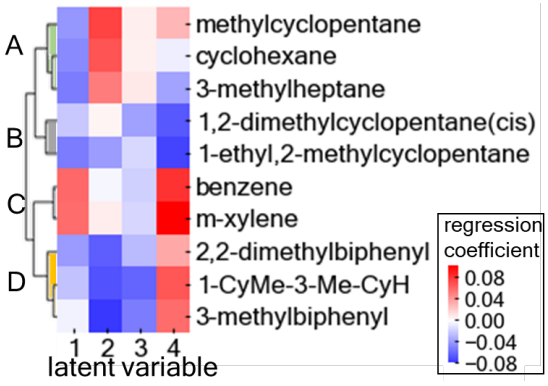


図 2　回帰係数の解析

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

再エネ水素貯蔵を目的としたToluene水素化プロセスの非定常運転制御方法

(産総研)*熱海良輔(あつみりょうすけ),(産総研,東工大)松本秀行(まつもとひでゆき),(東工大)高井陽平(たかいようへい),(産総研)小島宏一(こじまひろかず),辻村拓(つじむらたく)

1. 緒言

MCH（Methylcyclohexane）は、水素重量密度が高く、貯蔵・可搬性に優れていることから、水素キャリアとしての利用が期待できる。再エネ利用型水電解水素製造プロセスでは、気象条件の変化により再エネ発電量が変動するため、水素製造量も時間的に変動するという特徴がある。この変動水素を圧縮・貯蔵・精製せず、水蒸気を含んだ状態でToluene水素化プロセスに供給することで、MCH製造プロセスの低コスト化が期待できる。産総研ではこれまでに、最大10 vol%の水蒸気を含む常圧水素による水素化反応を実施し、MCH品質が低下しないことを実験的に確かめた[1,2]。

本発表では、Bench-scale反応器による常圧非定常Toluene水素化実験を実施し、試験結果を基に構築したシミュレータを用いて変動プロセスの運転方法を検討したので報告する。

2. 実験

2.1.変動水素によるToluene水素化試験

触媒層体積100 ml、触媒層高0.5 mを有するBench scale反応器を用いてToluene水素化試験を実施した。反応器には工業ニッケル触媒（堺化学社製、SN-300）が充填した。Toluene水素化試験は常圧付近で行った。

再エネ発電量の変動データは、産総研再生可能エネルギー研究センターで計測した太陽光発電の実変動パターンを用いて作成し、最大水素流量（最大発電出力時）が3 NL/minとなるようにマスフローコントローラを制御した。再エネ発電データとして、特徴が異なる7日分のデータを用意した[3]。

2.2.ダイナミックシミュレータの構築

ベンチスケール反応器内の物質・熱収支式に基づいた下記の連立微分方程式により、反応器の非定常シミュレーションを行った。

$$\frac{\partial T}{\partial z}\Sigma F_i C_{p,k} + \frac{\partial T}{\partial t} S\rho_{bed} C_{bed} = r\Delta H_r + UA_h \frac{\partial T}{\partial z}$$

ただし、温度T[K]、流量F[mol/s]、流体定圧熱容量[J/(K mol)]、反応器断面積S[m²]、触媒層密度[kg/m³]、触媒層熱容量[J/(K Kg)]、反応速度r[mol/(s m³)]、反応熱ΔH_r[J/mol]、総括伝熱係数U[W/(m² K)]、伝熱面積A_h[m²/m]とした。

3. 実験結果

下図に示す様な変動水素を供給し、実験データを基にToluene転化率を予測した。ただし、Toluene流量はH_2/Toluene比=3となるように制御した。図から分かるように転化率の予測値と実測値は良好な一致を示した。当日の発表では、副生成物予測モデルに基づいたMCH純度について報告し、運転方法について議論する。

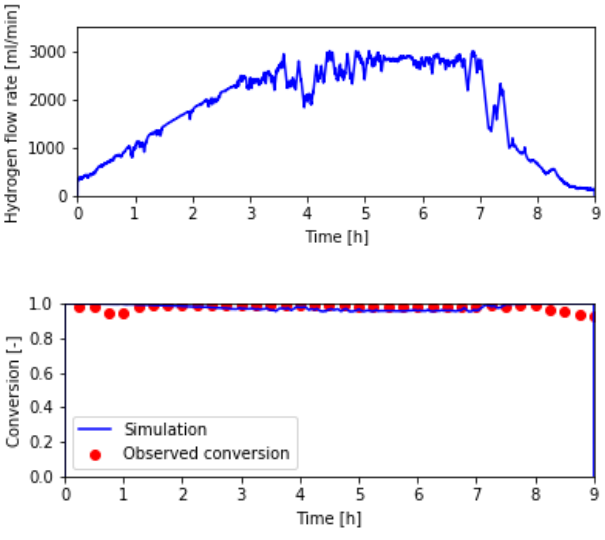


Fig. Fluctuating hydrogen flow rate and simulated/observed toluene conversion.

H_2/Toluene was maintained at 3.

参考文献

[1]. 石油学会山形大会、熱海ら、2E04（2019）
[2]. App. Cat. A. Gen., Atsumi, R. et al., 590, 25, 117374 (2020)
[3]. 化学工学会第84年会、松田ら、PA102（2019）

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

Pt/TiO_2 上における低温メチルシクロヘキサン脱水素

（早稲田大*・高知大**・千代田化工建設***）○福原 可織*・小阪 美智*・比護 拓馬*・小河 脩平**・角 茂***・今川 健一***・関根 泰*

1. 緒言

有機ハイドライド法は、水素の大量貯蔵および長距離輸送を可能とする技術の 1 つである。メチルシクロヘキサン(MCH)脱水素は比較的高温(>600 K)で運転され、エネルギー効率を高める上では、より低温域で排熱を活かして駆動できる新触媒プロセスが期待される。我々は非従来型の触媒プロセスである電場触媒反応を適用することで、423 K で高い MCH 脱水素活性を得ることに成功した。用いる担体材料によって脱水素活性および効率は大きく異なるため、Pt/TiO_2 の触媒構造及び物性を評価し活性向上に繋がる因子の解明を行った。

2. 実験

担体材料は触媒学会参照触媒のCeO_2(JRC-CEO-1)、anatase-TiO_2(JRC-TIO-7) 及び rutile-TiO_2(JRC-TIO-16) を用いた。活性金属であるPtの担持は含浸法で行い、3wt%に統一した。触媒活性の評価には常圧固定床流通式装置を用い、石英管に充填した触媒の両端を電極で挟み込み触媒層とした。反応ガスは全流量 36.4 mL で供給し(C_7H_{14}: Ar = 6.4 : 30)、1–15 mA の電流を印加し、反応温度は 423 K とした。出口ガス成分の分析にはGC-TCDを用いた。キャラクタリゼーションとしてXPS、FE-TEMを用いて担持Ptの粒子径・電子状態の評価および見かけ伝導度の測定を行った。

3. 実験結果及び考察

電場触媒反応場は、触媒層への微弱な電場印加によって表面プロトン伝導を誘起し、従来では実現不可能な低温域において反応を駆動することができる。これまで Pt/CeO_2 及び Pt/TiO_2 といった触媒を用い、電場印加によって熱力学的平衡転化率を超えて MCH 脱水素反応が進行することを報告している[1),2)]。ここで、我々は電場 MCH 脱水素反応のエネルギー効率に着目し、Pt/anatase-TiO_2、Pt/rutile-TiO_2 及び Pt/CeO_2 を比較した。各触媒で投入電力を変えた際の触媒活性をプロットした結果を Fig. 1 に示す。同じ投入電力において、Pt/rutile-TiO_2 及び Pt/CeO_2 の MCH 転化速度はほぼ同程度であるのに対し、Pt/anatase-TiO_2 はそれらの約 2 倍の転化速度を示した。それぞれ 1 mol の MCH 脱水素当たりの投入エネルギー量を見積もったところ、Pt/anatase-TiO_2 が 311 kJ mol^{-1} と最も小さい値を示した。従って、Pt/anatase-TiO_2 は少ないエネルギー消費で高い脱水素活性を示すエネルギー効率の優れた触媒であると考えられる。

Pt/anatase-TiO_2 が高エネルギー効率である要因を解明するため、担持 Pt の分散度及び電子状態、触媒の電気伝導特性について評価を行った。FE-TEM 測定結果から、いずれの触媒においても Pt は一様に高分散であり、活性金属である担持 Pt 種の金属表面積は同等と考えられた。加えて XPS 測定により、電場 MCH 脱水素反応において正味の活性点であるメタリックな Pt(0) の比率は Pt/anatase-TiO_2 > Pt/CeO_2 > Pt/rutile-TiO_2 となり、エネルギー効率の序列とは合わなかった。続いて Pt の状態以外で効率に寄与する因子として、触媒材料のイオン伝導特性に注目し、各触媒の見掛け伝導度を Ar 雰囲気及び 10vol% H_2 雰囲気下で測定した。Table 1 に 423 K における触媒の伝導度(σ)を示す。Ar 雰囲気において Pt/CeO_2 は放電したが、10vol%H_2 雰囲気下ではいずれの触媒においても安定した応答電圧を示しており、Ar 雰囲気中と比べ伝導度が増加した。H_2 雰囲気中の見掛け伝導度の序列は Pt/anatase-TiO_2 > Pt/rutile-TiO_2 > Pt/CeO_2 であった。H_2 雰囲気で表面に形成したプロトン(H^+)が伝導キャリアとなったと考えられる。以上の評価から Pt/rutile-TiO_2 は Pt(0)の不足分を高効率なプロトン供給で補うことで Pt/CeO_2 と同等な反応効率を示し、Pt/anatase-TiO_2 は高いプロトン伝導性と活性点数を両立した触媒であるためエネルギー効率が最も高くなったと考えられる。高いプロトン伝導能を有する担体材料の設計が高効率な電場 MCH 脱水素触媒開発に重要であることが分かった。

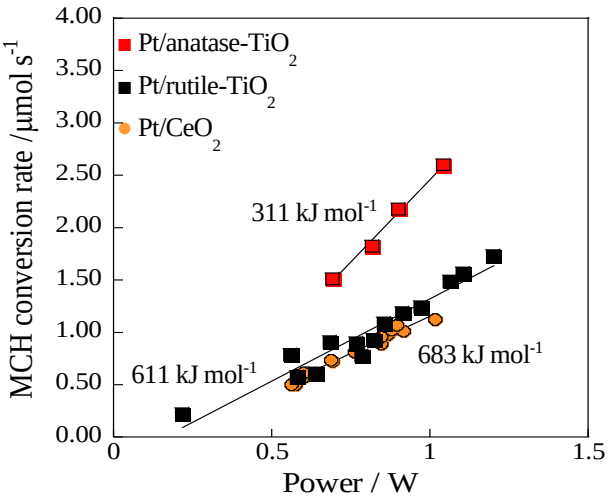


Fig. 1 Dependency of MCH conversion rate on input power

Table 1 Apparent conductivity σ at 423 K

Catalyst	Apparent conductivity σ / 10^{-5} S cm^{-1}	
	Ar	10vol% H_2
Pt/anatase-TiO_2	1.26	4.55
Pt/rutile-TiO_2	1.38	2.69
Pt/CeO_2	Discharge	1.29

1) K. Takise, A. Sato, S. Ogo, J. Seo, K. Imagawa, S. Kado, Y. Sekine, *RSC Adv.*, **9** (2019) 27743–27748.
2) K. Takise, A. Sato, K. Murakami, S. Ogo, J. Seo, K. Imagawa, S. Kado, Y. Sekine, *RSC Adv.*, **9** (2019) 5918-5924.
3) M. Kosaka, T. Higo, S. Ogo, J. Seo, K. Imagawa, S. Kado, Y. Sekine, *Int. J. Hydrogen Energy*, **45** (2020) 738–743.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

電場中での低温メタン水蒸気改質反応における担体の構造の影響

（早稲田大*・Hanyang Univ.**・Oslo Univ.***・高知大****）○永川華帆*・高橋綾子*・稲垣玲於奈*・鳥本万貴*・久井雄大*・松田　卓*・Jeong Gil Seo**・比護拓馬*・常木英昭*・小河脩平*,****・Truls Norby***・関根　泰*

1. 緒言

次世代の二次エネルギーとして注目される水素の製造として工業的に主流なメタン水蒸気改質反応は，大きな吸熱反応であり973 K以上の高温域で行われる. 触媒の失活や炭素の堆積が起こり, また反応装置に対して耐熱性が必要となることが課題である. この課題を解決するため, 我々はより低温域で進行する非在来型プロセスを提案してきた. 触媒層に電場を印加する電場触媒反応を用いて，473 Kの低温域で反応が進行することを確認した[1)-3)]. 通常とは反応機構が異なり，担体と担持金属の界面でプロトンとメタンが衝突することで，律速段階であるメタンの解離吸着が促進される[3,4)]．本検討では，活性やプロトン伝導に対する担体への異種カチオンドープ効果を調べた．様々な異種カチオンをドープした担体にPdを担持した$Pd/Ce_{1-x}M_xO_2$ (x = 0 or 0.1; M = Ca, Ba, La, Y or Al ($Pd/M\text{-}CeO_2$と表記)) 触媒を用意し，それぞれの活性や表面イオン伝導度について調べた.

2. 実験

錯体重合法により，各種の金属硝酸塩を用いてCeO_2や$Ce_{0.9}M_{0.1}O_2$ (M = Ca, Ba, La, Y, Al) を担体として調製した．次に含浸法により，前駆体に$Pd(OCOCH_3)_2$を使用し，これらの担体上にPdを1.0 wt%担持した．活性試験には，常圧固定床流通式反応器を用い，355 – 500 μmに整粒した触媒80 mgを充填した．この触媒層に触れるようにして電極を挿入し，3 – 9 mAの直流電流を印加した．応答電圧はオシロスコープにより測定し，触媒層の温度は反応管内に挿入した熱電対により測定した．反応温度は，熱のみの試験では573 – 723 K，電場触媒反応では473 Kとし，反応ガスの全流量は120 SCCM ($CH_4/H_2O/Ar$ = 1/2/7) とした．反応後の生成ガスCO，CO_2はメタナイザーを備えたガスクロマトグラフィーで分析した．検出器には，GC-FIDを用いた. またPd担持状態の評価として, CO-pulse測定，DRIFTS測定，XPS測定を行った．そして電子/イオン伝導率の評価として，見かけ伝導率の測定を，さらに吸着水分子の評価として，DRIFTS測定およびTG測定を行った.

3. 結果および考察

まず，電場を印加せず熱のみを供給した実験を行い，各触媒の見かけの活性化エネルギーを算出した. その結果, 活性化エネルギーは大きな違いが見られなかった．次に電場印加時の活性を比較すると，$Pd/Al\text{-}CeO_2$のみがPd/CeO_2に比べて高い活性を示した．そこで電場印加時のAlドープ効果を明らかにするために，活性の要因とされるプロトン伝導度[3,4)]とPd担持状態について調べた. XPS測定とCO-pulse測定の結果から，$Pd/Al\text{-}CeO_2$とPd/CeO_2にはPdの担持状態に違いは見られなかった．よってプロトン伝導度に注目し，見かけ伝導率の測定を行ったところ，T < 423 Kの低温域において，$Pd/Al\text{-}CeO_2$の方がPd/CeO_2より伝導率が高いことが分かった．このプロトン伝導度は，O–H伸縮結合の強さと吸着水分子量に起因する[5)]．そこで水分子の吸着状態をDRIFTS測定とTG測定により評価した. その結果, 両者ともにO–H伸縮結合の強さは同等であったが，$Pd/Al\text{-}CeO_2$の吸着水分子量がPd/CeO_2よりも多いことが分かった[5)]．そのため，電場印加時のAlドープ効果は，Pdの担持状態を変化させるのではなく, 吸着水分子量を増加させ, プロトン伝導度を向上させることで，活性が向上したことが分かった.

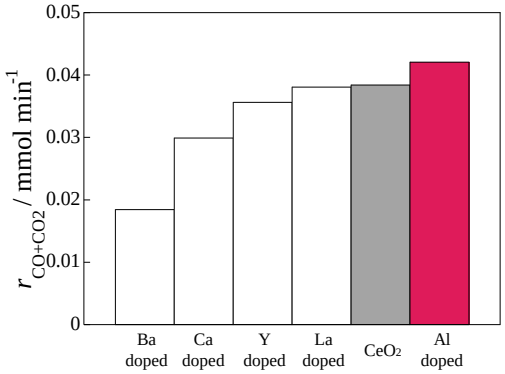


Fig. 1 The result of catalytic activity of 1.0 wt%Pd/M-CeO_2 (M = Ca, Ba, La, Y or Al) with EF (Electric power=0.8 W) at 473 K.

1) Y. Sekine *et al., J. Phys. Chem. A.*, **114** (2010) 3824-3833.
2) K. Oshima *et al., Int. J. Hydrogen Energy.*, **38** (2013) 3003-3011.
3) R. Manabe *et al., Sci. Rep.*, **6** (2016) 38007.
4) S. Okada *et al., Catal. Today*, **307** (2018) 272-276.
5) A. Takahashi *et al., RSC Adv.*, **10** (2020) 14487-14492.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

ギ酸塩/炭酸塩の相互変換を駆動する PdAg 合金ナノ粒子担持触媒の TiO_x 被覆による高活性化

(大阪大工*・京大 ESICB**・JST さきがけ***)
○下地雄貴(しもじゆうき)*・増田晋也(ますだしんや)*・森浩亮(もりこうすけ)*,**・桑原泰隆(くわはらやすたか)*,**,***・山下弘巳(やましたひろみ)*,**

1. 緒言

持続可能なエネルギー社会の構築は現代において極めて重要な課題であり，水素を媒体としたクリーンなエネルギーネットワークは問題解決のため大いに関心を集めている．水素は気体で爆発性を持つため，安全・安定な水素貯蔵・輸送方法としてギ酸を用いた化学的水素貯蔵法が有望視されている．しかし，ギ酸の分解・合成は気体の分離回収や高活性のための塩基性条件などが課題である．そこで，ギ酸塩/炭酸塩を相互変換することによる，添加剤フリーで水素のみを気体成分とした水素の貯蔵・供給サイクルが注目されている．本研究では，コアシェル構造を持つ Ag@Pd/TiO_2 触媒に，調製段階で SMSI 効果により TiO_x 被覆を施すことで，ギ酸塩/炭酸塩の相互変換反応活性の向上を目指した(Figure 1)[1].

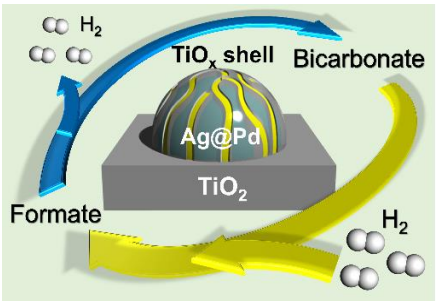


Figure 1. Interconversion of formate/bicarbonate

2. 実験

$AgNO_3$ を TiO_2 (JRC-TIO6)に含浸法により担持した後，$NaBH_4$ による化学還元を行い Ag/TiO_2 を調製した．その後，前駆体である$[(CH_3)_2CHO]_4Ti$（TTIP）を用い TiO_x で被覆した Ag@TiO_x/TiO_2 を調製した．さらに Na_2PdCl_4 を加え，光析出法により Ag@TiO_x@Pd/TiO_2 を調製した．ギ酸塩分解による水素生成反応はガラス製反応器を用い，HCOONa (SF) を基質として 75℃, 常圧下で行い，ガスビュレットにより水素発生量を測定した．炭酸塩からのギ酸塩合成反応はオートクレーブを用い，$NaHCO_3$ を基質として 80℃, 3MPa H_2 下で行い，高速液体クロマトグラフィーによりギ酸塩生成量を定量した．

3. 実験結果および考察

ギ酸塩の分解反応及び合成反応は, Ag との合金化と TiO_x 被覆により大幅に触媒活性が向上した(Figure 2). HAADF-STEM 観察及び EDX ライン分析より，粒子径が 2.5-3.0 nm の PdAg 合金ナノ粒子が TiO_x で被覆されていることが確認され，Figure 1 に示す触媒の TiO_x 被覆構造の形成が示唆された．XPS 測定からは Ag や TiO_x の存在によって電子リッチな Pd 種が形成することが確認できた．この電子リッチな Pd 種及び TiO_x 被覆により増加した Pd-TiO_x 界面を持つ触媒は，重水素を用いた速度論的考察から，ギ酸塩分解反応における formate 種の C-H 結合開裂を促進することが示唆された．さらに，ギ酸塩合成反応において炭酸塩の濃度依存性を調べた結果から，bicarbonate 種の吸着・活性化の促進にも大きく寄与することが示唆された．以上により，ギ酸塩/炭酸塩の相互変換反応における触媒の高活性化が達成されたと考えられる．

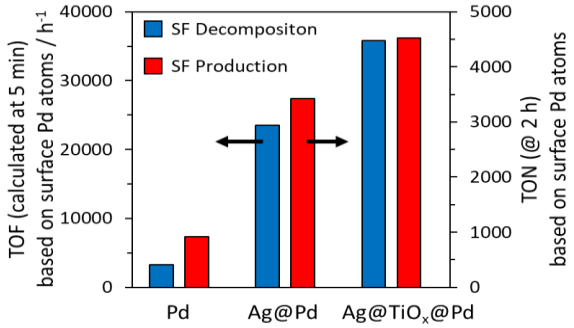


Figure 2. Catalytic activities based on surface Pd atoms

1) S. Masuda, Y. Shimoji, K. Mori, Y. Kuwahara, H. Yamashita, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, 3, 5819.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

資源開発

[2F05-07] 資源開発 2

司会:伊原 賢((独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構)

2020年11月13日(金) 10:15 ～ 11:00 F会場 (3F・中会議室F1-2)

[2F05] マイクロバブル技術を適用した CCS/CCUS（ EOR)への取り組み

○中野 正則[1]、上田 良[2]、薛 自求[3] （1. 石油資源開発株式会社　国内事業本部　探鉱開発部、2. 石油資源開発株式会社　技術本部　技術研究所、3. 地球環境産業技術研究機構　）

10:15 ～ 10:30

[2F06] 重質原油の熱特性に及ぼす微粒子の影響

○マム バタナ[1]、ンゲレ ロナルド[1]、佐々木 久郎[1]、菅井 裕一[1] （1. 九州大学）

10:30 ～ 10:45

[2F07] 酸化アルミニウムナノ流体を用いた重質油の増進回収技術の検討

○井上 紘希[1]、ンゲレ ロナルド[2]、佐々木 久郎[2]、菅井 裕一[2] （1. 九州大学大学院 工学府 共同資源工学専攻、2. 九州大学 工学研究院 地球資源システム工学部門 ）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 石油学会

マイクロバブル技術を適用した CCS/CCUS(EOR)への取り組み

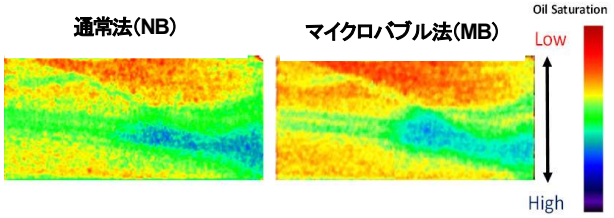
（石油資源開発*・地球環境産業技術研究機構**）○中野正則（なかのまさのり）*・上田 良（うえだりょう）*・薛 自求（せつ じきゅう）**

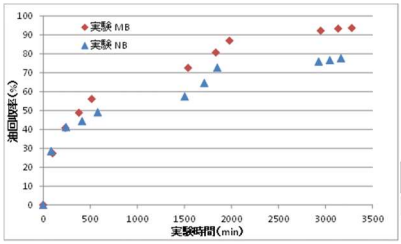
1. はじめに

CCS/CCUS(EOR)においては CO_2 貯留量や原油生産量の極大化や操業・設備コストの削減など最適化努力が日々行われている。マイクロバブル（MB）は直径 1~100 μm のファインバブル（微細気泡）の一つであり、気泡上昇速度（浮力）の低下、流体への溶解速度上昇、界面張力の低下など CCS/CCUS(EOR)における新たな技術としてフィールド適用への展開が期待できる技術である。本発表ではマイクロバブル技術に関するこれまでの取り組みや成果について紹介を行う。

2. ラボ実験

ラボ実験ではマイクロバブル注入効果・メカニズムの検証を進めた。X 線 CT 装置を使用したコアフラッド実験を実施し、通常の CO_2 注入法（NB）との比較からマイクロバブルの効果として、CCS を模擬したマイクロバブル CO_2 注入実験では CO_2 貯留量の増加、CO_2-EOR を模擬した実験では+16%の増油効果が確認できた（図 1）。





条件	油回収率@end (%)
NB圧入	77.6
MB圧入	93.6

図 1　ラボ実験における増油効果

3. フィールド実証試験

フィールド実証試験は石油資源開発(株)の油田坑井を使用し、単一試験井（生産休止井）での Huff ’n Puff 方式で実証試験を実施した（図 2）。

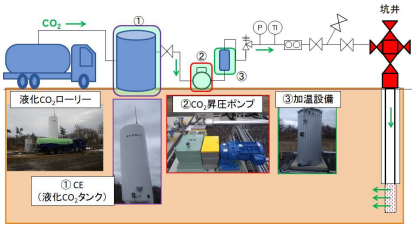


図 2　フィールド実証試験装置他

フィールド実証試験はマイクロバブル CO_2 圧入、通常法での CO_2 圧入の 2 つの方式で実施し、比較検討を行った。マイクロバブル圧入効果については、CO_2 安定圧入時の圧入指数の比較から、マイクロバブル圧入で 0.36t/D/MPa、通常圧入法で 0.09t/D/MPa、と約 4 倍に向上したこと、またフローバック後の CO_2 貯留率（(1-CO_2 産出量/CO_2 圧入量）×100）は、マイクロバブル圧入で 80.2%、通常圧入法で 62.5%とマイクロバブル法にて CO_2 圧入性と貯留性向上を示唆する結果が確認できた。油の生産量も試験前生産時より多く、油生産の面でも改善が見られた（表 1）。

表 1　フィールド実証試験結果一覧

実証試験結果	圧入量			産出量				CO2貯留		
	CO2		水	CO2		水	油	量		率
	(t)	(m3)	(L)	(t)	(m3)	(L)	(L)	(t)	(m3)	(%)
通常法	5.8	3,211	1,150	2.1	1,203	351	0	3.7	2,008	62.5
マイクロバブル法	20.1	11,033	4,000	3.9	2,189	1,200	600	16.3	8,844	80.2

4. おわりに

ラボ実験やフィールド実証試験での検証から、CCS/CCUS(EOR)技術としてのマイクロバブル圧入技術の適用性は高まったと言える。しかしながら CO_2 の圧入性や貯留率の向上、ならびに油回収効果の向上などのメカニズムについては未だ解明すべき点も多い。今後は引き続きマイクロバブル技術の実適用を鑑み、本フィールド試験をステップに実適用の汎用性向上を見据えた取組みを行っていくことと致したい。

謝辞

本研究の成果の多くは、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（JPNP18006）の結果得られたものであり、本研究の基礎となるマイクロバブルに関する基本技術は東京ガス株式会社と地球環境産業技術研究機構の共同研究成果である。深く感謝する。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

Study of the influences of fine particles on thermal property of heavy crude oil by using TG-DTA analysis

(Kyushu University*) ○Mom Vatana*, Ronald Nguele*, Kyuro Sasaki*, Yuichi Sugai*

1. Introduction

Geologically, most of heavy oil and extra heavy oil reservoirs are shallow and less consolidated with weak cementation, compared to medium and light oil reservoirs. [1] This can cause fine particles of loose solids materials, called formation fines, to migrate. On top of this, thermal recovery, a common recovery method for heavy oil, where heat is introduced to the reservoir formation, helps further provoke this migration by the dissolving the cementation. The dissolved fine particles the formation rock can thereafter mix up with the reservoir crude oil. This causes an alteration of physico-chemical properties of the stranded oil. [2]

This lead to the movitivation behind this reseach; to study the influences of these fine particles that have the possibility to have direct contact with crude oil via dissolution during thermal process on the crude oil.

2. Experimental

In this study, a dead Japanese heavy oil, HO, was used for the experiments. HO has a density of 0.955 g/cm^3 (measured at 15°C), a viscosity of 50 cP (measured at 30 °C) and an API of 16.6°. Silica oxide (SiO_2) and alumina oxide (Al_2O_3) were modeled as fine particles.

The weights of oil and NPs were weighed accordingly to achieve the desired weight percent. The oil was later mixed with nanoparticles using a homogenizer (AS ONE Homogenizer AHG-160A Series).

Thermo-gravimetric and Differential Thermal analysis (TG/DTA) were performed to observe effect of NPs on crude oil at elevated temperatures. At the same time, Derivative Thermogravimetry (DTG) can also be derived. TG/DTA7300 (Hitachi EXSTAR7000 Series) was used in this analysis. The temperature changes in the oven from room temperature to 300 °C under inert nitrogen atmosphere at constant heating rate of 15 °C/minute.

3. Result and Discussion

3.1. TG/DTA of OH and various HO-NPs mixtures

TG/DTA analyses were carried out for blank heavy and HO-NPs mixtures including SiO_2 and Al_2O_3 with concentration of 0.1 wt.%. From Fig.1, among all the samples, HO-SiO_2 mixture exhibited both the highest decomposition and differential temperature and the earliest decomposition rate. The plausible reason behind this alteration could be attributed to the bonding between SiO_2 and the heavy fractions of crude oil (asphaltene and/or resins), leaving the lighter fractions more exposed and susceptible to the heat. [3]

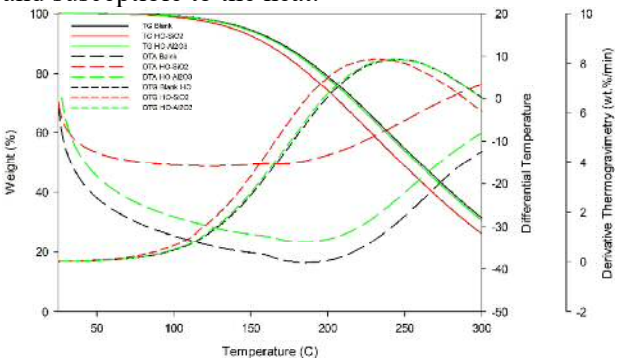


Fig. 1 TG/DTA curves of HO and various HO-NPs

3.2. TG/DTA of Blank HO and HO-SiO2 Mixtures

The concentrations of SiO_2 in oil mixture were varied for further insights. The concentrations were 0.1, 0.25, 0.5 and 1.0 wt.%. From Fig. 2, HO-SiO_2 mixture with the concentration from 0.1 up to 0.5 wt.% showed that the decomposition temperatures kept decreasing. However, the number bounced back as the concentration of SiO_2-NP hit 1.0 wt.%. From 0.5 to 1.0 wt.%, decomposition temperature advanced back. This change can be attributed to the fact that the amount of SiO_2-NP became excessive in crude oil and the fact that SiO_2 has higher tolerance to heat.

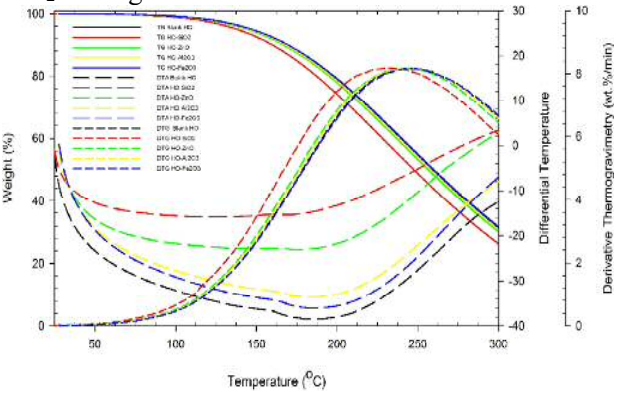


Fig. 2 TG/DTA curves of blank HO and various HO-SiO_2 mixtures with different concentration

1) Gruesbeck C, Collins RE. 1982. *Soc. Pet. Eng. J.* 22:847–56
2) Patel H, Shah S, Ahmed R, Ucan S. 2018. *J. Pet. Sci. Eng.* 167:819–28
3) Hashemi R, Nassar NN, Pereira Almao P. 2014. *Appl. Energy* 133: 374-387

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

酸化アルミニウムナノ流体を用いた重質油の増進回収技術の検討

（九州大工）○井上 紘希・Ronald Nguele・佐々木 久郎・菅井 裕一

1. 緒言

重質油の増進回収には水蒸気、ポリマー、ならびに二酸化炭素がよく用いられる。しかしながら、これらの方法は重質油層の空隙に原油が捕捉されたり、油中の重質成分の沈殿により浸透率が低下したりすることで生産効率の低下が発生する。したがって、本研究では現在用いられている重質油回収技術に対して適用できる増進回収(EOR)技術について検討することを目的とし、酸化アルミニウムナノ流体の適用可能性を調査した。

2. 実験

2.1 ナノ流体の調製、及び安定性の検討

安定な酸化アルミニウムナノ流体の調製のため、(A)～(C)の3種類のポリビニルアルコール(PVA)、(D)水、ならびに(E)エチレングリコールの計 5 種類のベース流体から酸化アルミニウムナノ粒子の分散に適したベース流体を選定した。ナノ流体の調製は、(a) CO_2 封入下でマグネティックスターラーと超音波振動、(b)マグネティックスターラーと超音波振動、(c)超音波振動、ならびに(d)マグネティックスターラーの 4 種類の方法で行った。調製後のナノ流体を 25℃, 45℃, 55℃ならびに、80℃で 2 ヶ月間静置した。

2.2 界面張力測定

異なる濃度のナノ流体と日本産重質油(API 16.6)との界面張力を測定し、その結果からナノ流体調製に用いるベース流体濃度として臨界ミセル濃度を決定し、その濃度における酸化アルミニウムナノ粒子の安定性を調査することでナノ流体中のナノ粒子の体積割合を決定した。それらの濃度で調製した酸化アルミニウムナノ流体と、ナトリウムイオン溶液、カルシウムイオン溶液、ならびに硫酸イオン溶液との界面張力を測定した。

2.3 原油回収率評価

酸化アルミニウムナノ流体による重質油の回収率評価のため spontaneous imbibition 試験を行った。重質油を飽和させた砂岩コアを水、ならびに 58.9 %酸化アルミニウムナノ流体の 2 種類の溶液中に静置し、1 日おきに砂岩コアからの石油の剥離量を測定した。同様の実験を水の代わりに 740ppm カルシウムイオン溶液を用いて行った。

3. 実験結果および考察

3.1. ナノ流体の調製、及び安定性の検討

ベース流体として 3 種類の PVA または水を使用した場合、酸化アルミニウムの沈殿が観察されたが、エチレングリコールを使用した場合、沈殿は観察されなかった(図 1)。したがって、酸化アルミニウムナノ流体調製のためのベース流体としてエチレングリコールを選択した。調製したナノ流体は、25℃, 45℃および、55℃では 2 ヶ月間以上安定であったが、80℃では 1 ヶ月後に沈殿し始めた。したがって、酸化アルミニウムナノ流体は高温環境下では安定状態を保ちにくい傾向があることが確認された。また、80℃で 2 ヶ月静置後の状態を比較すると、(a)は(b)より安定な状態を保つことが観察されたため、CO_2 封入によりナノ流体の安定性が高められたと考えられた(図 2)。

3.2 界面張力測定

界面張力測定により、ベース流体濃度は 30.6 % (＝臨界ミセル濃度)、ナノ粒子の体積割合は 0.05 %と決定した。ナトリウムイオン濃度の増加に伴い酸化アルミニウムナノ流体と重質油間の界面張力は増加した。また、硫酸イオンにおいても同様の傾向が確認された。しかし、カルシウムイオン濃度が増加した場合に界面張力は減少したが、ナノ流体とカルシウムイオンが共存した場合、カルシウムイオン濃度が増加するにつれて界面張力は増加した。したがって、高濃度のカルシウムイオンが存在する貯留層に対しては酸化アルミニウムナノ流体の使用が適さないと考えられた。

3.3 原油回収率評価

spontaneous imbibition 試験において、油含浸砂岩コアを水中に静置した場合、重質油のコアからの剥離は観察されなかったが、酸化アルミニウムナノ流体中に静置した場合、試験開始 2 日後に剥離が確認され、最終的には約 0.75 %の原油が回収された。また、重質油の剥離はカルシウムイオン溶液を用いた場合にも確認され、水を使用した場合に比べわずかに高い回収率を得た。

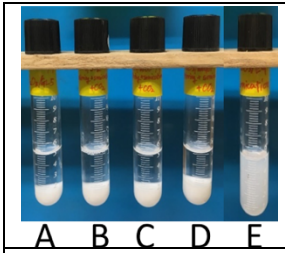


図 1 ベース流体のスクリーニング

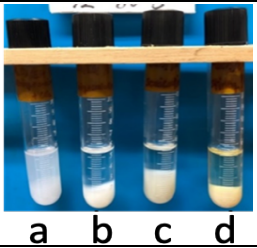


図 2 ナノ流体 2 ヶ月静置後(80°C)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

石油化学

[2B06-10] 石油化学

司会:石川 理史(神奈川大学)

2020年11月13日(金) 10:30 〜 11:45 B会場 (3F・中会議室B3)

[2B06] 金属間化合物の規則的な表面原子配列が触媒特性に及ぼす影響

〇倉地 康平[1]、髙山 大鑑[1]、小松 隆之[1] （1. 東京工業大学）

10:30 〜 10:45

[2B07] 担持合金触媒を用いたニトリルの水素化による一級アミンの合成

〇藤枝 崇周[1]、高山 大鑑[1]、小松 隆之[1] （1. 東京工業大学）

10:45 〜 11:00

[2B08] テトラヒドロフランの重合における固体酸触媒の酸性質，細孔特性の影響

〇古田 理紗[1]、菅沼 学史[1]、辻 悦司[1]、片田 直伸[1] （1. 鳥取大学グリーン・サスティナブル・ケミストリー研究センター）

11:00 〜 11:15

[2B09] MFI型バインダレスゼオライトを担体とする Cu固定化触媒でのベンゼンの気相酸化反応

〇宮本 柊平[1]、森本 匡哉[1]、谷屋 啓太[1]、市橋 祐一[1]、西山 覚[1] （1. 神戸大学大学院工学研究科応用化学専攻触媒反応工学研究グループ）

11:15 〜 11:30

[2B10] 金属含有ゼオライトによるアルカンの芳香族化合物への転換

〇今井 裕之[1]、高田 舞香[1]、池 祐樹[1] （1. 北九州市立大学国際環境工学部）

11:30 〜 11:45

©公益社団法人 石油学会

金属間化合物の規則的な表面原子配列が触媒特性に及ぼす影響

(東京工大)○倉地 康平・高山 大鑑・小松 隆之

1. 緒言

二種の金属が規則的に配列した合金の一種である金属間化合物は、母金属では見られない特異な触媒作用を示す。[1, 2] その要因の一つが規則的な表面原子配列であるとすれば、ランダムな原子配列を持つ固溶体合金とは異なる触媒特性を示すと考えられる。しかし、同じ組成をもつ金属間化合物と固溶体合金を調製し、表面原子配列の規則性が触媒特性に及ぼす影響を明らかにした例はない。

Kurnakov 型合金は、ある組成において、高温領域と低温領域とで異なる結晶構造をとる。例として、Pt-Co 二元系合金の状態図（一部省略）[3]を Fig. 1 に示す。破線で示した Pt/Co=1 の組成において、825 °C より高い温度では固溶体合金、低い温度では金属間化合物が安定相である。本研究では、シリカゲル上に担持した金属前駆体に種々の熱処理を行うことにより、同じ組成をもつ固溶体合金と金属間化合物をつくり分け、原子配列の違いが触媒特性に及ぼす影響を考察した。

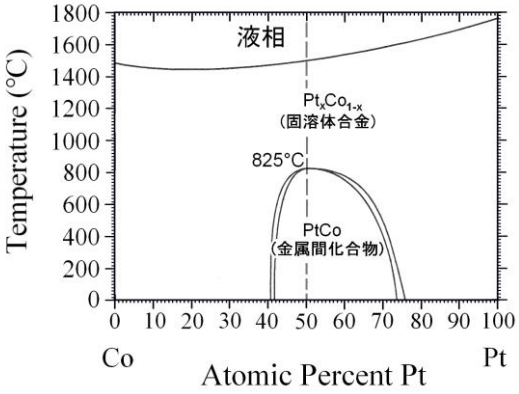


Fig. 1　Pt–Co 二元系合金の状態図

2. 実験

シリカゲルを担体とした共含浸法で、二元系触媒（Pt/Co=1, Pt 10 wt%）を調製した。合金化のための還元処理を水素気流下、800～600 ºC で行った。触媒反応は常圧固定床流通式反応装置を用いて行った。触媒を水素気流下 400 °C にて還元前処理した後、C_2H_4 の水素化反応を、C_2H_4/H_2 = 1（バランス He）、反応温度 70 °C で行った。

3. 結果および考察

還元処理した Pt/Co=1 の組成をもつ触媒の XRD パターンを Fig. 2 に示す。800 °C で還元した触媒(a)の回折ピーク位置は、Pt 単金属（破線）より高角度側に現れた。Pt と原子半径の小さい Co との固溶体合金が形成されたと考えられる。一方、700 °C で還元した触媒(b)は金属間化合物 PtCo の回折パターンを示した。還元温度を変えることで Pt/Co=1 の組成をもつ金属間化合物と固溶体合金をいずれも単一相で得られることが分かった。

これらを触媒に用いてエチレンの水素化を行った。エチレン転化率は金属間化合物では 96%、固溶体合金では 52%であり、どちらの触媒でも生成物はエタンのみであった。結晶子径を求めたところ、金属間化合物では 5.3 nm、固溶体合金では 3.5 nm であった。表面金属原子数の差からは転化率の違いを説明できないことが分かる。発表では、種々のキャラクタリゼーションの結果をもとに、合金表面の規則性が触媒特性に及ぼす影響について考察する。

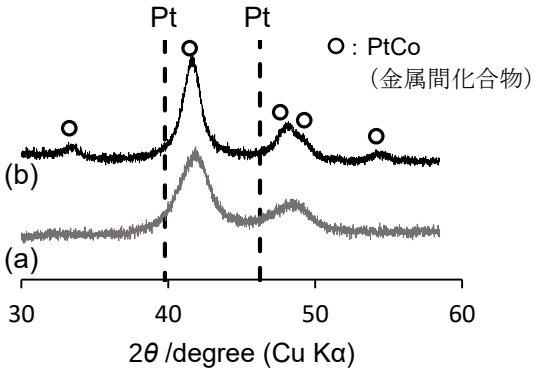


Fig. 2 (a)800 °C および(b)700 °C で還元した Pt-Co/SiO_2 の XRD パターン

1) Furukawa, S., Komatsu, T., *ACS Catal.*, **7**, 735 (2017).
2) Furukawa, S., Komatsu, T., Shimizu, K., *J. Mater. Chem. A*, **8**, 15620, (2020).
3) Okamoto, H.; Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys, *Asm Intl.* (2000).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

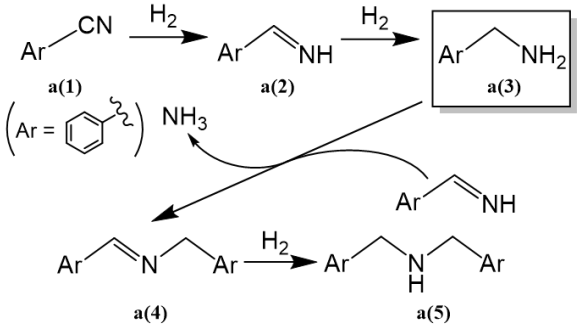
担持合金触媒を用いたニトリルの水素化による一級アミンの合成

(東京工大)○藤枝 崇周・高山 大鑑・小松 隆之

1. 緒言

一級アミンは石油化学プロセスにおける重要な基礎化学品である。その製造法の一つとして Ni や Co などの金属を触媒に用いたニトリルの水素化が知られているが、数十 MPa の高圧水素を用いる過酷なプロセスであるため、[1] より温和な条件でニトリルを一級アミンへ水素化する触媒の開発が望まれている。一方で、Pt や Rh などの貴金属を触媒に用いると、より温和な条件（0.5 MPa 以下）においてもニトリルの水素化が進行する。ただし、逐次反応による高級アミンが副生しやすいため、選択的に一級アミンを得ることは難しい。

金属間化合物は、二種の金属が規則的に配列した合金であり、単一金属とは異なる触媒特性を示す。[2] 本研究では、ベンゾニトリル **a(1)**の水素化によるベンジルアミン **a(3)**生成に、高い活性および選択性を示す担持型金属間化合物触媒を得ることを目的とした。



Scheme 1. Hydrogenation of nitrile into amine.

2. 実験

SiO_2 (CARiACT G-6)を担体として、pore-filling 法により Rh/SiO_2 および Rh_xM_y/SiO_2 (M = In, Bi, Ga, or Zn)を調製した。Rh 担持量は 3 wt%とした。ステンレス製高圧バッチ式反応装置を用いて、触媒特性を評価した。触媒を 0.5 MPa の H_2 雰囲気下、400°C で 30 分還元前処理した。反応器内を Ar で置換した後、2-プロパノール（5 mL）、ニトリル **a(1)**（0.5 mmol），ドデカン（0.1 mmol）を加えた。その後、反応器内を 0.35 MPa の NH_3 と 0.15 MPa の H_2 の混合ガスで満たし、80 °C で反応を行った。

3. 結果および考察

Rh/SiO_2（10 mg）および $RhIn/SiO_2$（100 mg）を用いて **a(1)**の水素化反応を行った（Fig.1）。Rh/SiO_2 を触媒に用いたとき、反応時間 10 min における **a(1)**転化率は 34%, 目的とする **a(3)**の選択率は 53%であった。逐次反応による副生成物 **a(4)**が選択率 42%で生じた。一方、$RhIn/SiO_2$ 上では、反応時間 4 h における **a(1)**転化率は 26%であり、**a(3)**の選択率は 95%に達した。$RhIn/SiO_2$ が Rh/SiO_2 と比べてはるかに高い選択率で一級アミンを与えることが明らかになった。発表では、様々な第二金属 M を用いた Rh_xM_y/SiO_2 の触媒特性についても考察する。

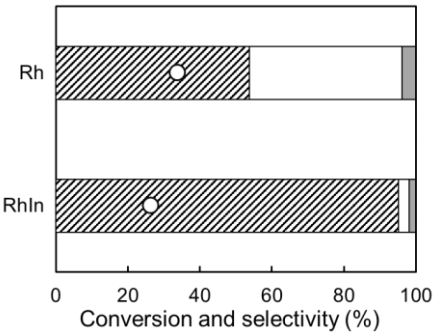


Fig. 1 Hydrogenation of **a(1)** on Rh/SiO_2 or $RhIn/SiO_2$. **a(1)** conversion:○, selectivity to **a(3)**:▨,**a(4)**:□, and others:■.

1) Roose, P., *et al.*, Amines, Aliphatic. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, New York (2015).
2) Furukawa, S., Komatsu, T., *ACS Catal.*, **7**, 735 (2017)

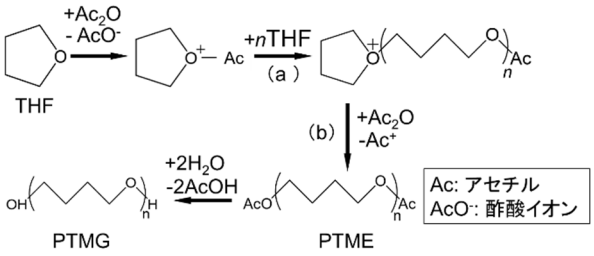
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

テトラヒドロフランの重合における固体酸触媒の酸性質，細孔特性の影響

（鳥取大）○古田理紗（ふるたりさ），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

ウレタン樹脂のポリオール部分にはテトラヒドロフラン（THF）の開環重合生成物であるポリテトラメチレンエーテルグリコール（PTMG）が利用されている．PTMGの重合度の違いによりウレタン樹脂の強度が異なるが，数平均分子量（M_n）1000-3000程度で狭い分子量分布を有するPTMGの需要が最も大きい．PTMGの製造では重合開始剤の無水酢酸を添加し，酸触媒によるTHFの開環重合でポリテトラメチレンエーテルグリコールジエステル体（PTME）を生成した後，エステルの加水分解を行う（Scheme 1）．開環重合に対する酸触媒としてZrO_2/SiO_2の高い活性が報告されている[1]．しかし，触媒活性や分子量分布に対する酸性質や細孔特性の影響は明らかではない．本研究ではさまざまな固体酸触媒を比較し，酸性質と細孔特性の影響を調査した．THF重合反応はBrønsted酸点上で進行し，程よい細孔径を有するとPTMEの分子量分布が狭くなることがわかった．



Scheme 1. PTMG重合プロセス

2. 実験

Al_2O_3：参照触媒JRC-ALO-6（触媒学会），SiO_2-Al_2O_3（N631-L，日揮触媒化成）はそのまま使用した．ZrO_2：参照触媒JRC-ZRO-6（触媒学会）は550 ˚Cで7 h，NH_4-MWW（Si/Al_2=20.6，水澤化学）とNH_4-*BEA（Si/Al_2=28，東ソー）ゼオライトは600 ˚C，3 hで空気焼成しH型とした．ZrO_2/SiO_2はSiO_2：参照触媒JRC-SIO-13（触媒学会）上の担持量が10 wt%となるよう$ZrO(NO_3)_2$水溶液中で含浸後，900 ˚C，3 h焼成して調製した．細孔特性は77 KでのN2吸着，酸性質はアンモニアIRMS-TPD法[2]によって解析した．THF重合反応はバッチ式で，反応容器（70 mL）に触媒0.5 gを入れ，0.1 MPa N_2流中200 ˚Cで1 hの前処理後，THF 9.2 g，無水酢酸0.9 gを加え，Chemist Plaza Chemi Chemi-200に設置し，窒素で3回置換した後，窒素圧0.25 MPa，撹拌速度800 rpm，反応温度45 ˚Cで5 h行った．THF転化率は水素炎イオン化型検出器を備えたガスクロマトグラフ，PTMEの分子量はゲル浸透クロマトグラフ（GPC）で求めた．PTMEの生成量はGPCのピーク強度で相対的に示す．

3. 結果および考察

表1に示すようにLewis酸点のみを有するAl_2O_3，ZrO_2はPTMEを生成しなかったが，Brønsted酸点を有するSiO_2-Al_2O_3，MWW，*BEAはPTMEを生成した．Brønsted酸点が多いと活性（THF転化率およびGPC強度）が高い傾向が見られた．また，ZrO_2/SiO_2も活性は高かった．類似のZrO_2/SiO_2の酸量が少ないことがわかっているので，ZrO_2/SiO_2の特徴は大きな細孔で，嵩高い分子が拡散しやすいために高い活性を示したと推測される．ZrO_2/SiO_2，MWW，*BEAではM_nが1000-3000程度のPTMEが生成し，ZrO_2/SiO_2のM_w/M_n（分子量分布を示す）はMWW，*BEAよりも小さかった．細孔径の異なるZrO_2/SiO_2を比較したところ，表1に示した細孔径16 nmのとき最も活性が高く，さらに細孔径が大きいZrO_2/SiO_2の活性は低かった．以上から，MWW，*BEA上では強いBrønsted酸点で（a）はよく進行するが，細孔が小さいため（b）が起こりにくく，平均分子量が大きく，分子量分布が広くなったと考えられる．ZrO_2/SiO_2でもBrønsted酸点上で反応［Scheme 1，（a）］が進行し，無水酢酸が程よい大きさの細孔内に到達しやすく，末端のオキソニウムイオンと反応して停止反応（b）が速く，分子量分布が狭くなったと推測される．

1) T. Setoyama et al., *Catal. Today*, **73**, 36 (2002)
2) N. Katada, *Mol. Catal.*, **458**, 116 (2018)

表1. 特性と触媒性能 （＊：未測定）

触媒	細孔径 / nm	酸量/ mol kg⁻¹ Brønsted	Lewis	ΔH_{NH3}/ kJ mol⁻¹ Brønsted	THF転化率 / %	GPC強度 / arb.u.	M_n	M_w	M_w/M_n
Al_2O_3	24.5	0.01	0.21	112	27.5	0	-	-	-
ZrO_2	2.43	0.00	0.06	-	11.0	0	-	-	-
SiO_2-Al_2O_3	3.71	0.15	0.11	119	29.4	2590	628	1570	2.50
MWW	0.55	0.74	-	142	61.9	7765	2256	5464	2.42
*BEA	0.67	0.83	0.04	127	71.9	9612	1260	4102	3.26
ZrO_2/SiO_2	16.0	＊	＊	＊	54.1	5244	2453	4777	1.94

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

MFI 型バインダレスゼオライトを担体とする Cu 固定化触媒でのベンゼンの気相酸化反応

（神戸大院工）○宮本 柊平, 森本匡哉, 谷屋啓太, 市橋祐一, 西山 覚

1. 緒言

H 型 ZSM-5 ゼオライトに Cu を担持した触媒を用いたベンゼンの気相接触酸化反応を検討し、フェノールが高効率に生成することをこれまで報告してきた[1]。しかし、用いた触媒は粉末状態であったため取り扱いが難しく、工業化の際には成形体として用いることが望まれている。本研究では株式会社日本触媒により出願された特許[2]を参考に、球状のゼオライト成形体を合成し、この成形体に Cu をイオン交換法により固定化した触媒を用いてベンゼンの気相酸化反応を行い、その活性について検討した。

2. 実験

ゼオライト成形体は既報[2]をもとに合成し、H型にイオン交換した。得られた成形体に対して Cu 0.91 wt%となるようにイオン交換法を用いて固定化し、1000 ℃で焼成することで触媒を得た（Cu-HBLMFI）。反応は固定床流通管型反応器に触媒 1g を充填し、全供給ガス流量 2.12×10^{-3} mol/min、原料供給比 N_2 : O_2 : Benzene = 4 : 1 : 0.18、反応温度 400 ℃で行った。Cu-HBLMFI と同量になるように Cu を粉末 H 型 ZSM-5 ゼオライトに含浸担持した試料を作成し、触媒性能の比較を行った。

3. 実験結果および考察

Cu-HBLMFI および Cu/HZSM-5 を触媒として用いたベンゼンの接触酸化反応におけるフェノール生成収率の経時変化を Fig. 1 に示す。両触媒ともフェノールが反応開始とともに効率よく生成し、粉末触媒に比べても成形体触媒では比較的高い収率が得られていることがわかる。このことから合成した成形体触媒は実用的に機能し得ることが示唆された。また、どちらの触媒においても反応開始よりフェノール生成収率は上昇し、反応時間 1 時間で最大点をとり、その後活性が低下する。活性の低下の要因については反応中に蓄積するコークスが活性点である Cu 種を被覆するからであると、過去の粉末触媒では報告されている。そこで、反応前後での表面積および細孔容積を測定したところ、両触媒とも反応後は表面積・細孔容積ともに減少しており、コークスによるゼオライト細孔の閉塞によるものと推測される（Table 1）。また、反応後の DTA-TG 測定でもコークスの燃焼に伴う重量減少が確認された（Fig なし）。これらコークスの蓄積は反応ガス中への水蒸気添加により軽減することを報告している。以上より粉末 Cu/HZSM-5 触媒と同等な性質および活性を有するゼオライト成形体触媒 Cu-HBLMFI の合成に成功した。

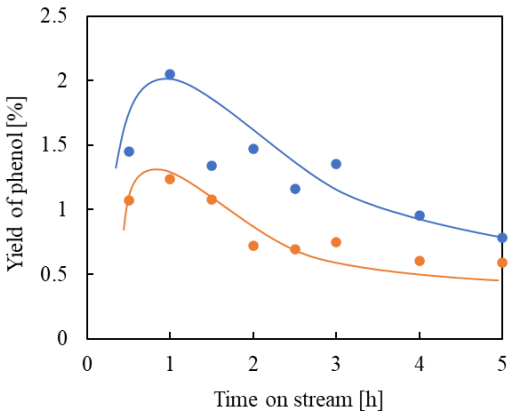


Fig. 1 Comparison of the phenol yield over the Cu-HBLMFI (●) and the Cu/HZSM-5 (●)

1) A. Okemoto, Y. Tsukano, A. Utsunomiya, K. Taniya, Y. Ichihashi, S. Nishiyama, *J. Mol. Catal. A: Chem*, **411** (2016) 372-376

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

Table 1 Physical properties of the Cu-HBLMFI and the Cu/HZSM-5

	Pore diameter [nm]	Pore volume [cm^3/g]	Surface area[a] [m^2/g]	Coke deposition [g/g-cat.]
Cu-HBLMFI (Before)	0.658	0.138	429	
Cu-HBLMFI (After)	0.637	0.101	321	0.0458
Cu/HZSM-5 (Before)	0.683	0.118	375	
Cu/HZSM-5 (After)	0.636	0.0838	285	0.0549

a : t-plot surface area

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

金属含有ゼオライトによるアルカンの芳香族化合物への転換

（北九州市大）○今井　裕之・高田　舞香・池　祐樹

1. 緒 言

各種の化学品原料として，化学産業において重要なオレフィン類や芳香族炭化水素は，世界的に今後ますます需要が高くなると予想されている. 加えて，天然ガスやバイオマス，再生可能エネルギーなど，エネルギー資源の多様化に伴い，燃料油に比して化学品原料の付加価値が高くなってきている．このため，これまで燃料油の製造に利用していたアルカンを芳香族炭化水素に変換することで，石油資源の高付加価値化が期待される.

アルカンからの芳香族炭化水素の製造では，脱水素や環化など，複数の反応過程が必要となることから，一段での芳香族炭化水素の製造のためには，複数機能を併せ持つ固体触媒が求められる．ゼオライトの細孔径はベンゼン，キシレンなどの芳香族化合物の生成に適した大きさであり，ゼオライト触媒に脱水素機能および環化機能を付与することで，アルカンからの芳香族炭化水素の効率的な製造が期待される.

本研究では，複数の金属種を含有するゼオライト触媒を合成し，アルカンの芳香族炭化水素への変換反応における触媒機能を検討した.

2. 実 験

金属含有 MFI 型ゼオライトは，シリカ源としてテトラエトキシシラン，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，金属源として金属塩を用い，175 ºC での水熱合成，550 ºC での焼成を通じて合成した. また, ゼオライト担持触媒は，金属塩の水溶液を用いた含浸法により調製した.

触媒活性評価は，固定床流通式反応装置を用いて行った．石英管に触媒を充填し，所定のガス（空気または水素）の流通下，600 ºC で 1 時間前処理を行った．その後，所定の反応温度に調整し，アルカンを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

金属含有 MFI 型ゼオライトの合成を検討した．脱水素作用を示すことが知られている Zn を用いた場合，仕込み Si/Zn 比が 10 のハイメタルでも MFI 型ゼオライトが得られた．芳香族化合物の生成に有効とされる Ga を用いた場合では，仕込み Si/Ga 比が 10 では非晶質であり，Si/Ga 比が 20 より大きい範囲で MFI 構造が得られた．さらに，Zn と Ga の共存条件下で MFI 型ゼオライトの合成を検討した．仕込みの Si/(Zn+Ga)比が 10 では，Zn/Ga 比を変化させたところ，いずれでも MFI 構造が得られたが，非晶質が混在していた. 仕込みの金属量を減らすことで, MFI 型ゼオライトが単相で得られた．また，水熱合成時に NaOH を共存させることで，Si/(Zn+Ga)比が 10 の場合でも結晶性の高い MFI 型ゼオライトが得られた．いずれも，XRD 測定で金属酸化物に由来するピークは観測されず，結晶化過程において，金属種はゼオライト中に高分散で導入されたと考えられる．金属含有 MFI 型ゼオライトの合成では，Ga よりも Zn が結晶化に有効であり，また，NaOH は結晶化を促す効果があることが分かる.

合成したゼオライトを固体触媒とし，*n*-ヘキサンの芳香族化合物への変換を検討した（Fig. 1）．含有金属が Zn では芳香族化が進行しにくく，Ga 含有の場合，芳香族化合物の中でベンゼンを選択的に生成した．同時に，低炭素数の分子が多く生成し，分解が進行したことを示している．Zn と Ga を共存させた場合では，Na^+を使用せずに合成した触媒は芳香族化の活性が低く，触媒活性の発現には Na^+の使用による高結晶化が重要と考えられる．しかし, Na^+が多い場合は，活性が低下したことから，十分な結晶化を促しつつ，極力少ない Na^+量が触媒活性の発現に望ましいと考えられる.

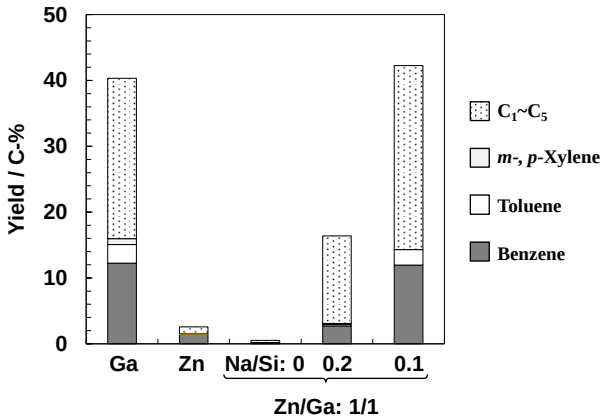


Fig. 1 Conversion of n-hexane to aromatic compounds over zeolite catalysts (WHSV, 5.5 h^{-1}; 550 ºC)

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

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

環境化学

[2D05-08] 環境化学 2

司会:永岡 勝俊(名古屋大学)

2020年11月13日(金) 10:30 〜 11:30 D会場 (3F・中会議室D1-2)

[2D05] ヒドロキシアパタイト担持 Rh触媒による NOの選択的還元

〇土井 隼[1]、三浦 大樹[1,2,4]、宍戸 哲也[1,2,3,4] （1. 東京都立大学大学院、2. 水素エネルギー社会構築推進研究センター、3. 金の化学研究センター、4. 京都大学触媒・電池元素戦略ユニット）

10:30 〜 10:45

[2D06] 水蒸気存在下での低温脱硝を目指したタングステン添加酸化バナジウム触媒

〇猪股 雄介[1]、清永 英嗣[2]、盛田 啓一郎[2]、吉田 和広[2]、窪田 博愛[3]、鳥屋尾 隆[3]、清水 研一[3]、春田 正毅[1]、村山 徹[1,4] （1. 東京都立大学大学院 都市環境科学研究科附属 金の化学研究センター、2. 中国電力株式会社、3. 北海道大学 触媒科学研究所、4. 煙台大学 Au-SDARC）

10:45 〜 11:00

[2D07] 担持バナジウム触媒上での C_3H_6優先酸化反応における活性制御因子

〇酒井 亮佑[1]、植田 格弥[1]、織田 晃[1,2]、大山 順也[2,3]、薩摩 篤[1,2] （1. 名古屋大学、2. 京都大学触媒電池、3. 熊本大学）

11:00 〜 11:15

[2D08] オレフィンの酸化的ジアセトキシル化に有効な担持 Pd-Te触媒の構造解析

〇保前 勇太[1]、三浦 大樹[1,2,4]、宍戸 哲也[1,2,3,4] （1. 東京都立大学大学院　都市環境科学研究科　環境応用化学域　、2. 東京都立大学　水素エネルギー社会構築推進センター、3. 東京都立大学　金の化学研究センター、4. 京都大学 実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略拠点）

11:15 〜 11:30

©公益社団法人 石油学会

ヒドロキシアパタイト担持 Rh 触媒による NO の選択的還元

（都立大院都市環境*・都立大水素社会構築セ**・都立大金の化学セ***・京大 ESICB****）
○土井（どい） 隼（しゅん）*・三浦（みうら） 大樹（ひろき）*,**,****・宍戸（ししど） 哲也（てつや）*,**,***,****

1. 緒言

自動車排気ガス中に含まれる NO_x は環境汚染物質であり，現在その除去は Rh，Pd，Pt を活性種とする触媒により行われている．自動車触媒はエンジン始動時には常温，高負荷時には 1173 K 以上の高温に晒されるため，より低温での NO_x 還元活性の発現とともに高い熱的安定性が求められる．同時に燃費向上の観点から，酸素過剰条件(希薄燃焼条件)における高い NO_x 還元活性も求められる．町田らは，リン酸基と Rh 金属の強い相互作用により，高活性である Rh 金属が安定化されることを報告している [1]．そこで本研究では，リン酸基を含む新規材料として Hydroxyapatite(HAP:$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) に着目した．HAP 及び Ca サイトの一部を Ce に置換した HAP を担体として担持 Rh 触媒を調製し，触媒の熱的安定性，活性種である Rh の酸化還元特性及び NO の選択的還元($4NO+4CO+C_3H_6+9/2O_2 \rightarrow 2N_2+7CO_2+3H_2O$)に対する活性に及ぼす担体の効果について，汎用的な Al_2O_3 及び CeO_2 を担体として用いた場合と比較し，検討した．

2. 実験

HAP，Ce 置換 HAP，Al_2O_3，CeO_2 を担体として担持 Rh 触媒(Rh 担持量: 1 wt%)を含浸法により調製した．焼成温度は 773 K または 1273 K とした．Ce 置換 HAP は，置換したモル比 X に応じて CeXHAP と表記する(X=Ce/Ce+Ca)[2]．反応は常圧固定床流通式反応装置を用いて行った．He 気流中 773 K で 1 h 前処理をした後，反応ガスを流通させ出口ガスを TCD-GC で分析した．反応ガス中の酸素過剰率はλ値で示す．λ 値は，系中の酸素濃度と量論反応に必要な酸素濃度(1125ppm)との比率を示し，λ<1.00 の領域が燃料過剰条件，λ>1.00 の領域が酸素過剰条件である．

3. 結果と考察

$NO\text{-}CO\text{-}C_3H_6\text{-}O_2$ 反応における NO 転化率に対する反応温度，焼成温度の影響を検討したところ，Rh/HAP は Rh/Al_2O_3 と比較し，より低温での NO 還元活性及び高い熱的安定性を示すことが分かった [3]．反応温度 573 K における 773 K 焼成担持 Rh 触媒の XPS の比較から，HAP 上には Al_2O_3 上と比較し，より多くの Rh 金属が生成していることが分かった．また，反応中に生成する C_3H_6 の吸着種について，*In situ* DRIFTS の比較から，Rh/HAP では C_3H_6 の部分酸化によるアルデヒド種が生成していることが分かった．これらの結果，Rh/HAP は Rh/Al_2O_3 と比較し，より低温での NO 還元活性を示したと考えられる．

$NO\text{-}CO\text{-}C_3H_6\text{-}O_2$ 反応における NO 転化率に対する酸素濃度の影響を Fig.1 に示す． Ce 置換量が 5%以上の HAP を担体としたとき，僅かに酸素過剰な条件下(λ≦1.05)において，NO 還元活性の向上が見られた．特に，Ce 置換量が 10%の HAP を担体としたとき，最も高い NO 還元活性を示し，その値は CeO_2 を担体としたときと同等となった．これは，置換された Ce が過剰な酸素を吸蔵することで，HAP 上よりも Rh 金属の安定性が高くなり，NO の吸着及び解離が促進されたためと考えられる．さらに，Ce 置換の有無によらず HAP を担体としたとき，より酸素過剰な条件下(λ≧1.26)において，CeO_2 を担体としたときと比較し，より高い NO 還元活性を示した．これは，HAP のリン酸基により Rh 金属の安定性が高くなったためと考えられる．以上の検討から，Ce 置換 HAP を担体として用いることで，幅広い酸素濃度域において，より高い NO 還元活性を示すことが分かった．

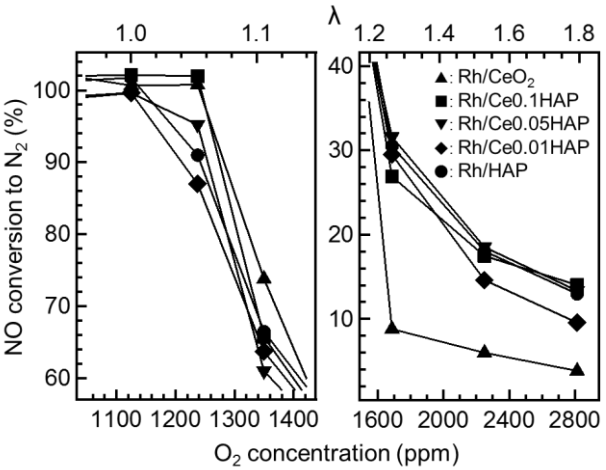


Figure 1. Effect of O_2 concentration on NO conversion at 773 K, 1000ppm NO, 1000ppm CO, 250ppm C_3H_6, 0-2812ppm O_2, He balance (λ: 0.47-1.79, rich to lean), Total flow rate: 100 ml min^{-1}.

1) M. Machida et al., *J. Phys Chem. C*, **2015**, *119*, 373-380
2) P. Phatai et al., *Results in Physics*, **2018**, *10*, 956–963
3) S. Doi et al.: Selective catalytic reduction of NO with CO and C_3H_6 over Rh/HAP. Poster presented at: The 9th East Asia Joint Symposium on Environmental Catalysis and Eco-materials; November 5-8th 2019; Yancheng.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

水蒸気存在下での低温脱硝を目指したタングステン添加酸化バナジウム触媒

（東京都大*・中国電力**・北海道大***・煙台大学****）
○猪股 雄介*・清永 英嗣**・盛田 啓一郎**・吉田 和広**・窪田 博愛***・鳥屋尾 隆***・清水 研一***・春田 正毅*・村山 徹*,****

1. 緒言

火力発電所等の定置ボイラーでは，アンモニアを還元剤とした，選択的触媒還元 (NH_3-SCR) により窒素酸化物(NO_x)が除去されている．一方，現行触媒では作動に 300ºC 以上の高温が必要であるため，煤塵や硫安・酸性硫安生成による活性低下の抑制を目指した排ガスプロセス後段での低温脱硝が求められている．これまで我々はバルク結晶構造をもつ V_2O_5 が低温脱硝に有効であることを示した.[1-2] 一方，V_2O_5 は構造の熱的安定性が低く，また排ガス中の水分による活性阻害が課題であった．本研究では，バルク V_2O_5 に W を添加することで，150ºC 以下水分共存下(~20 vol.%)で動作し触媒安定性を有する NH_3-SCR 触媒を検討した．また *operando* 分光測定から W 置換の効果および乾燥・水分共存下での反応機構を解明した．

2. 実験

シュウ酸法により 0-40 mol% W 置換酸化 V_2O_5 触媒 (xW-V, x=0-40) を合成した．一例として 3.5W-V は下記のように合成した. NH_4VO_3 (4.95 g, 42.3 mmol) と$(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$・nH_2O (0.39 g, 1.35 mmol) およびシュウ酸 12.0 g (131.7 mmol) を水に溶解，撹拌した．その後得られた水溶液を 120ºC で蒸発乾固させ青色固体を得て，空気雰囲気下 300ºC にて 4 h 焼成を 2 回することで触媒を得た．NH_4VO_3 と$(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$・nH_2O のモル比を変化させることで異なる W 量を有する触媒を合成した．触媒活性試験は固定床流通式触媒反応装置を用い，NO 転化率は赤外分光装置により算出した．

3. 結果および考察

触媒活性の W 量依存性を測定したところ，150ºC においてに 3.5W-V が>99% (乾燥雰囲気)，~93% (10 vol.% water)で最も高い NH_3-SCR 活性を示した．40 mol%まで W を導入すると，34% (乾燥雰囲気)，20% (10vol.% water)まで活性が低下した．NH_3-SCR 活性の反応温度依存性を測定から (**Figure 1a**)，水分共存下(10vol.% water)での 80%転化率温度は 135ºC (3.5W-V)，178ºC (0W-V, W 添加なし)，236ºC (V-W/TiO_2，現行触媒のモデル触媒)と求められ，バルク V_2O_5 への W 添加が有効であることが認められた．また W 添加により触媒反応中の比表面積低下が抑制された．*Operando* 分光測定による反応機構解析から，W は酸点，V はレドックス点として触媒サイクルに寄与することがわかった．また W 無し V_2O_5 触媒では水吸着による反応基質の吸着阻害が起こるのに対し，W 添加触媒では Lewis 酸点に水分子が解離吸着し，新たに Brønsted 酸点が形成され (**Figure 1b**)，水分共存下でも高い NH_3-SCR 活性を示すことがわかった．

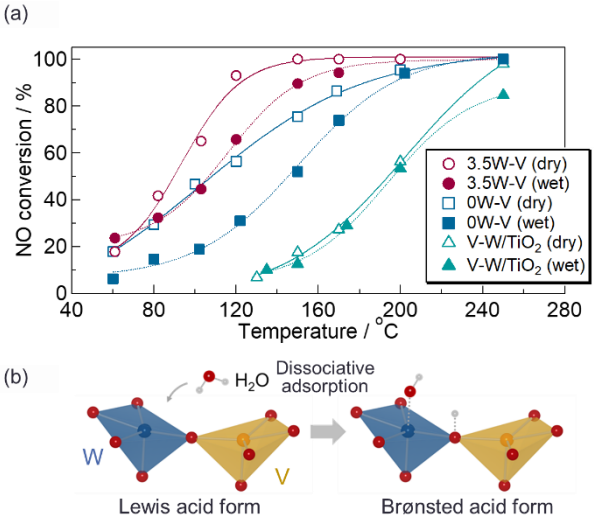


Figure 1. (a) NO conversion of 3.5W-V, 0W-V and V-W/TiO_2 as functions of reaction temperature. Reaction conditions: amount of the catalyst, 0.375 g; reaction gas mixture, 250 ppm NO, 250 ppm NH_3, 4 vol% O_2 and 10 vol% H_2O (when used) in Ar; flow rate, 250 mLmin^{-1}; space velocity, 40000 mLh^{-1}g$_{cat}^{-1}$.(b) Water adsorption behaviour on W-V oxide surface.

1) Y. Inomata, S. Hata, M. Mino, E. Kiyonaga, K. Morita, K. Hikino, K. Yoshida, H. Kubota, T. Toyao, K. Shimizu, M. Haruta, T. Murayama, *ACS Catal.*, **9**, 9327 (2019)
2) Y. Inomata, S. Hata, E. Kiyonaga, K. Morita, K. Hikino, K. Yoshida, M. Haruta, T. Murayama, *Cat. Today.*, in press (2019)
DOI: 10.1016/j.cattod.2020.06.041

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

担持バナジウム触媒上での C_3H_6 優先酸化反応における活性制御因子

(名古屋大*・京都大-ESICB**・熊本大***) ○酒井 亮佑*・植田格弥*・織田 晃*,**・大山順也**,***・薩摩 篤*,**

1. 緒言

高価で希少な白金族元素を使用しない自動車三元触媒の開発が求められている．しかし，卑金属元素は炭化水素(HC)により被毒され窒素酸化物(NO_x)の還元活性が白金族元素と比べて低いという問題がある [1]．近年我々は，排ガス上流に HC 酸化除去触媒($ZnCr_2O_4$)，下流に CO による NO_x 還元触媒($CuCo_2O_4$, Cu/CeO_2)を配置することで Rh 触媒に匹敵する高い NO_x 還元活性を示す触媒開発に成功した [2]．上流触媒には，HC 被毒を解消しつつ CO を下流触媒に送るため，HC の酸化優先度と酸化活性のどちらも高い必要がある．ところが HC 優先酸化反応についての先行研究は少なく，HC の酸化優先度や酸化活性の制御因子は不明である．本研究では，新たな HC 優先酸化触媒として担持バナジウム触媒を開発し，C_3H_6 酸化の反応機構解析を基に C_3H_6 酸化活性の制御因子を検討した．

2. 実験

触媒は含浸法で調製した．NH_4VO_3 を前駆体として用い，完全に溶解させるためシュウ酸を加えた溶液を 500℃ 1h で事前焼成した TiO_2 (anatase)に含浸させた．その後 400℃ 4h 焼成することで触媒を得た．触媒はxV-TiO_2-A と表記し，xは担体 1 nm^2 当たりの V 原子数を示す．事前焼成をしていない TiO_2 に含浸させた触媒は末尾に*を付して表記した．活性評価は，17.5 mg の触媒に対して，化学量論条件の反応ガス (0.1% NO, 0.1% C_3H_6, 0.4% CO, 0.6% O_2 with balanced Ar, total flow rate = 60 mL min^{-1})流通下で行った．

3. 結果および考察

8.5V-TiO_2-A*は 300℃の低温領域で既報の $ZnCr_2O_4$ に匹敵する高い C_3H_6 酸化活性を示した．担持バナジウム触媒上では $ZnCr_2O_4$ と異なり，C_3H_6 は CO へと部分酸化されたため CO は初濃度より増加した．これは CO に対する C_3H_6 の酸化優先度が十分高いことを意味する．この性質は調製したすべての触媒で同様であった．そこで C_3H_6 酸化活性のみに着目して実験を行い，C_3H_6 酸化活性の制御因子を検討した．C_3H_6 酸化反応において，主に acetate が中間体として生成していることが *in-situ* IR 測定により観測された．この結果は acetate の酸化が重要な段階であることを示唆している．そこで酢酸蒸気を導入して acetate を飽和吸着させた後，300℃で酸素を流通させたときの acetate の消費速度を IR スペクトルから算出した．Acetate の消費速度と活性試験から算出した C_3H_6 の酸化速度の序列は一致した(Table 1)．Fig. 1 は 300℃での表面積当たりの C_3H_6 酸化速度と Brønsted 酸量の相関を示している．Brønsted 酸はピリジンをプローブとした IR 測定から定量した．C_3H_6 酸化速度が速い触媒では，Brønsted 酸量が多く，なおかつ acetate の酸化が促進されていた．ギ酸蒸気を導入するとすぐに CO へ酸化され吸着種は観測されなかった．これらの結果は炭素数 2 の acetate から炭素数 1 の formate への酸化段階が C_3H_6 酸化反応において重要な段階であると示唆している．Brønsted 酸は C-C 結合開裂の活性種として知られている [3]ことからもこの結果は裏付けられる．以上のことから，担持バナジウム触媒上では Brønsted 酸が C_3H_6 優先酸化反応における活性制御因子であると示唆された．

Table 1 Reaction rate of acetate consumption and C_3H_6 oxidation.

Sample name	CH_3COO^- consumption rate [a] / μmol s^{-1} g^{-1}	C_3H_6 oxidation rate [b] / μmol s^{-1} g^{-1}
1.5V-TiO_2-A	0.88	0.38
4.5V-TiO_2-A	1.57	1.84
8.5V-TiO_2-A	2.00	1.95
8.5V-TiO_2-A*	2.90	4.30

a: measured by IR spectra, b: measured by flow reactor

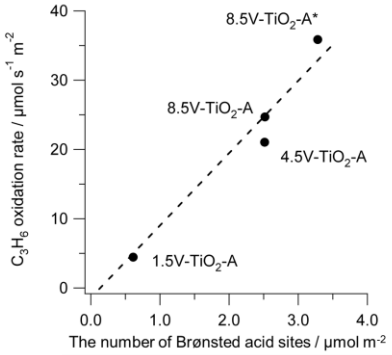


Fig. 1 The correlation between C_3H_6 oxidation rate and the number of Brønsted acid sites.

1) K. Ueda, J. Ohyama, A. Satsuma. *ACS Omega*., 2, 3135–3143 (2017).
2) K. Ueda, M. Tsuji, J. Ohyama, A. Satsuma. *ACS Catal*. 9, 2866–2869 (2019).
3) Kozo Tanabe, Makoto Misono, Yoshio Ono, H. H. New Solid Acids and Bases. Elsevier-Kodansha: Tokyo 292 (1989).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

オレフィンの酸化的ジアセトキシル化に有効な担持 Pd-Te 触媒の構造解析

（都立大院都市環境*・都立大水素社会構築セ**・都立大金の化学研究セ***・京大 ESICB****）
○保前（ほまえ） 勇太（ゆうた）*・三浦（みうら） 大樹（ひろき）*,**,****・宍戸（ししど） 哲也（てつや）*,**,***,****

1. 緒言

1,4-butandiol (14BDO)は様々な化合物の原料として利用されている. 現在, 14BDO は, 工業的には 1,3-butadiene (13BD)を Pd 系触媒によりジアセトキシル化，水素化，加水分解を経て製造されている．この中で最も困難なステップが，13BD のジアセトキシル化であり，活性および選択性の向上が求められている．一方，Pd に助触媒として Te を添加すると，活性が向上することが報告されている [1]．しかし，Pd-Te 触媒において，助触媒である Te が活性種である Pd にどのような影響を及ぼしているのかは明らかとなっていない．そこで，本研究では酸化的ジアセトキシル化反応に高い活性である Pd-Te 触媒について Te が Pd に与える影響を検討した.

2. 実験

担持 Pd-Te 触媒は $PdCl_2$ 及び $Te(OH)_6$ を用い共含浸法により調製した．担体として, Active carbon MSC-30 (以降 AC)を用いた．調製した触媒を水素雰囲気下，400 ºC で 1 h 還元した．反応は，50 mL オートクレーブに触媒 100 mg，酢酸 5 mL，13BD と O_2 を 3:2 (モル比) で充填し, 90 ºC で行った．Figure. 1 に 13BD のジアセトキシル化反応で生成する主な化合物を示す．生成物の定性・定量には FID-GC を用いて行った.

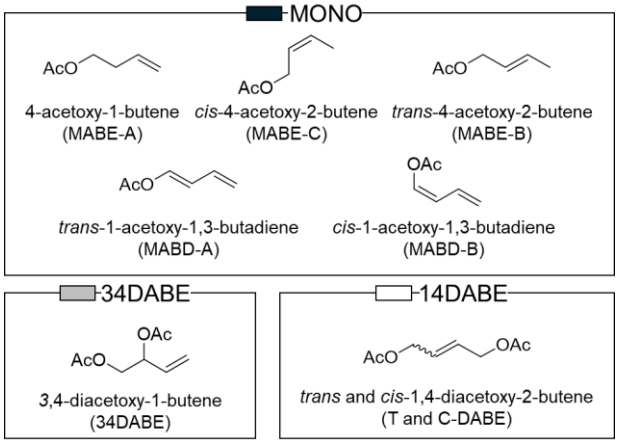


Figure 1. Various compounds produced by diacetoxylation of 13BD.

3. 結果と考察

Figure. 2 に Pd/Te 比を変化させた Pd-Te 触媒を用いた 13BD のジアセトキシル化反応の結果を示す．主生成物として 14DABE が，主な副生成物として 34DABE およびモノアセトキシル化体（MONO）が生成した. Pd のみを担持した触媒では, MONO が最も多く生成したのに対して Te のみを担持した触媒では，反応は全く進行しなかった．Pd 単独の触媒に少量の Te を添加した触媒では, ジアセトキシル化体である 14DABE が最も多く生成し，Pd/Te＝8 の時，最も 14DABE の初期生成速度が高くなった. そこで，これらの触媒について種々のキャラクタリゼーションを行い, Pd-Te 触媒の電子状態・構造について検討を行った.

XPS の結果から，触媒表面上では Pd と Te が相互作用し, Pd が電子不足になっていることが分かった. 一方，EXAFS の解析から，Pd 金属がコアに存在していることが分かった．すなわち金属 Pd のコアが，Te と相互作用して電子不足になった Pd のシェルで覆われた構造をとっていると考えられる. また，過剰な Te は，電子不足な Pd のサイトを被覆すると考えられる.

以上の検討から，Pd が Te の添加により電子不足になることで, 基質である 13BD をより強く吸着し，中間体を安定化した結果，ジアセトキシル化が効率よく進行することが明らかとなった.

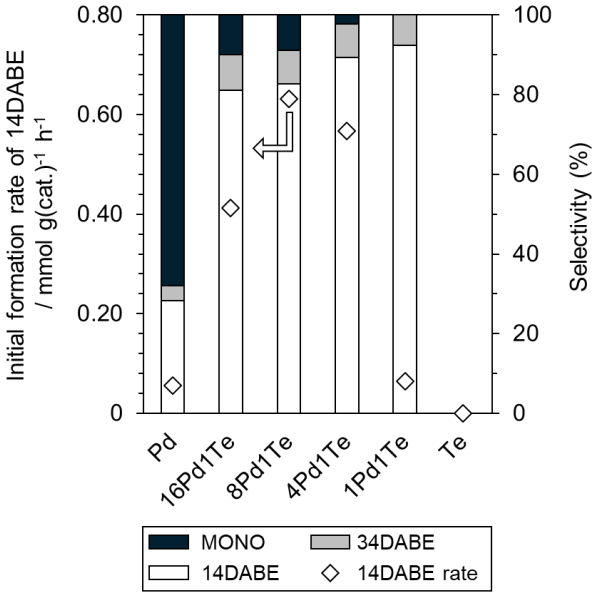


Figure 2. Effect of Pd/Te molar ratio on the activity of Pd-Te/AC catalysts at 90 ºC.

1. K. Takehira et al., *J. Catal*., **1979**, *58*, 155–169.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

石油精製

[2C05-06] 石油精製 2

司会:永松 茂樹(日揮ユニバーサル(株))

2020年11月13日(金) 10:45 〜 11:15 C会場 (3F・中会議室C1-2)

[2C05] Ga交換 ZSM-5-アルミナ複合触媒を用いた*n*-pentaneからの芳香族生成に及ぼすマトリックスの影響

○石原 篤[1]、児玉 悠太[1]、橋本 忠範[1] （1. 三重大学大学院工学研究科）

10:45 〜 11:00

[2C06] 軽質炭化水素の脱水素における鉄系触媒の反応特性評価

○渡部 綾[1]、横山 遵匡[1]、依田 裕太[1]、宮城 裕一[2]、栢木 翔太[2]、大塩 敦保[2]、福原 長寿[1] （1. 静岡大学学術院　工学領域　化学バイオ工学系列、2. コスモ石油株式会社　中央研究所　燃料石化グループ）

11:00 〜 11:15

©公益社団法人 石油学会

Ga 交換 ZSM-5-アルミナ複合触媒を用いた *n*-pentane からの芳香族生成に及ぼすマトリックスの影響

（三重大）○石原（いしはら）　篤（あつし）・児玉悠太（こだまゆうた）・橋本忠範（はしもとただのり）

１．緒言

トッパーからの軽質ナフサ，その中でも軽質である C5 および C6 が余剰になっている．これらを触媒により改質し，芳香族化合物を選択的に製造できれば，ガソリンのオクタン価を向上させるブレンド剤になり，また選択性によっては石油化学製品原料や水素を生成することができる．近年，階層構造触媒が石油精製における接触分解，水素化分解あるいは改質反応において，高い活性および選択性を有することが報告された[1-6]．それらの触媒は、固体酸機能を有し，高い分解、環化活性を示すゼオライト，メソ孔を有し拡散に優れたアルミナおよび水素活性化能や水素移行能を持つ金属からなる多元機能を有した複合体を形成している．これまでの研究において，ゼオライトそのものや金属担持触媒についての研究は多いが，メソ多孔質とゼオライトの組み合わせによって拡散の影響を考慮した研究は少ない．本研究では，芳香族選択性が高いことが知られる Ga 交換 ZSM-5 に Al_2O_3 を混合して用い，*n*- pentane の環化脱水素反応を通した芳香族生成における，Al_2O_3 マトリックスの活性および選択性への影響を検討した．

2. 実験

Ga 交換 ZSM-5 の調製は，原料として HZSM-5 (HSZ-822HOA，SiO_2/Al_2O_3 比＝24，東ソー)および $Ga(NO_3)_3$ を用いてイオン交換法で行った．Ga の交換率は15％および29％であった. Ga-ZSM-5 を 65, 75 および 85wt%，アルミナを 20, 10 および 0wt%をそれぞれ含有するように加え，いずれの触媒にもバインダーとしてのアルミナゾル (Cataloid AP-1) を 15wt% (Al_2O_3 として)用いて混練し，550℃で 3 時間焼成した．調製した触媒のサンプル名は Ga(X)ZSM(24)YA のように示し，X は Ga イオン交換率，ZSM はゼオライトの略称, 24 は ZSM-5 の SiO_2/Al_2O_3 比，Y はアルミナの wt%，A はアルミナの略称をそれぞれ示す．触媒のキャラクタリゼーションは，XRD，N_2 吸脱着測定，NH_3-TPD および TG-DTA を行った．

n-pentane の環化脱水素反応は，固定床流通式反応装置を用い，触媒 1g，H_2 0.1 MPa，H_2/Feed (mol/mol) 1.38, WHSV 6.26 h^{-1}, 反応温度 450, 500 および 550ºC の条件で行った．反応中回収した液体および気体生成物を GC-FID および GC-TCD を用いて定量した．

3. 結果と考察

触媒の反応前後での窒素吸脱着測定による細孔特性から，Ga-ZSM-5 が減少し，アルミナ含有量が増加するにともない BET 表面積は減少し, BJH 法で記される細孔容積および表面積が向上した．反応後，表面積および細孔容積はわずかに低下し，コークの生成を示唆した．

改質反応における転化率の温度変化を検討した結果，いずれの触媒でも 450℃では転化率は低かったが，550℃では 100%に近い値を示した．一方、トルエン選択率も温度とともに増加したが，転化率の増加傾向とは異なり，芳香族選択率は高温で著しく向上した．最も芳香族選択率が高かった 550℃で比較すると，Ga 交換率の低い Ga(15)触媒の方が Ga(29)触媒よりも芳香族選択性が向上する傾向が見られた．また, アルミナ含有量の違いでもわずかに差が現れ，10wt%のアルミナを含む Ga(15)ZSM(24)/10A が 550℃で最も高い選択性を示した．550℃での各触媒の炭素数分布の変化を検討した結果，何れの触媒でも C1-C4 のガスが生成し，それ以外の生成物は芳香族であることから，C5 が主に C2 と C3 および C1 っと C4 に分解し，生成したオレフィンの環化により芳香族化合物が生成するものと考えられる．

４．総括

n-Pentane の環化による芳香族化合物生成を Ga 交換 ZSM-5 とアルミナから成る複合酸化物触媒を用いて検討し，ゼオライトとアルミナの含有量および Ga イオン交換率の影響を調べた. マトリックスとしてのアルミナ含有量の変化にともない，転化率は変化し, Ga 交換率が芳香族収率に影響することが分かった．アルミナを 10wt%と Ga-ZSM-5 を 75wt%含む触媒で，活性および芳香族選択性が最大となった．

1) K. Takai et al., *ACS Omega* **2020**, *5*, 11160−11166.
2) S. Matsuura et al., *Energy & Fuels*, **2020** in press.
3) M. Ninomiya et al., *J. Appl. Anal. Pyrol.*, 150 **(2020)** 104876. 4) A. Ishihara, A review paper, *Fuel Proc. Technol.*, **2019**, *194*, 106116.
5) K. Mori et al., *Catal. Sci. Technol.*, **2019**, *9*, 3614–3618.
6) Y. Shirasaki, et al., *Fuel Process. Technol.*, **2019**, *194*, 106109.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

軽質炭化水素の脱水素における鉄系触媒の反応特性評価

（静岡大*・コスモ石油**）○渡部 綾*・横山遵匡*・依田裕太*・宮城裕一**・柏木翔太**・大塩敦保**・福原長寿*

1. 緒言

イソプレン（C_5H_8）は，合成ゴムやファインケミカルの原料であり，その需要は増加することが予測されている。イソプレンの主な製造法は，ナフサのスチームクラッキング（SC）で得られたC5留分の抽出分離であるが，SCの目的生産物がエチレンであるために，イソプレン生産量はエチレン需要に大きく依存する。また，安価なシェールガスからエチレンが生産されるため，SCの稼働率低下によるイソプレン生産量の低下が懸念されている。そのため，イソプレン合成の代替プロセスが模索されている。SC留分の一つであるイソペンタンは，利用価値が低く，脱水素（$C_5H_{12} \rightarrow C_5H_8 + 2H_2$）により直接的にイソプレンを合成できれば，魅力的な代替プロセスになりうる。

我々はこれまで，低級アルカン（C2～C4）の脱水素に硫化水素（H_2S）を共存させて連続的なオレフィン合成を検討してきた。その中で，SiO_2に担持した鉄系触媒（Fe/SiO_2）が高い脱水素活性を長時間維持することを明らかにしている[1), 2)]。本研究では，Fe/SiO_2触媒をイソペンタン脱水素に応用し，イソプレンを含むC5オレフィン類の合成を検討した。

2. 実験方法

脱水素に使用するFe/SiO_2触媒は，触媒学会参照触媒部会提供のJRC-SIO-4を担体として蒸発乾固法によってFeを10 mass%担持した。

反応試験には固定床常圧流通式反応器を用い，500 mgの触媒を反応器に充填した後，H_2とH_2Sの混合ガスで前処理を施した。その後，反応ガス（*iso*-$C_5H_{12}/H_2S/He$=5/2.5/42.5 ml· min^{-1})を供給して反応を開始した。未反応ガスや生成ガスは，GC-FIDを用いて分析した。

3. 結果と考察

Fig. 1(a)は，イソペンタン脱水素における生成物収率の温度依存性を示している。C5オレフィンの生成物として，イソプレンや2-メチル-1-ブテン，2-メチル-2-ブテンが生成することが明らかになった。それ以外に分解生成物として，炭素数が1から4までの生成物が副生することがわかった。Fig. 1(b)は，それぞれの反応温度におけるイソペンタン転化率とC5オレフィン収率，そしてC5オレフィン選択率を示している。反応温度が増すにつれて転化率とオレフィン収率は増加した。一方，C5オレフィン選択率は600℃において減少した。反応温度の上昇に伴い，脱水素の促進だけでなく，分解反応も促進されたためと考えられる。H_2Sは高温下において，ラジカル的に分解しSHラジカルやHラジカルを生成する。高反応性のラジカル種が生成したために，気相中でイソペンタンの分解を促進されたものと推測される。

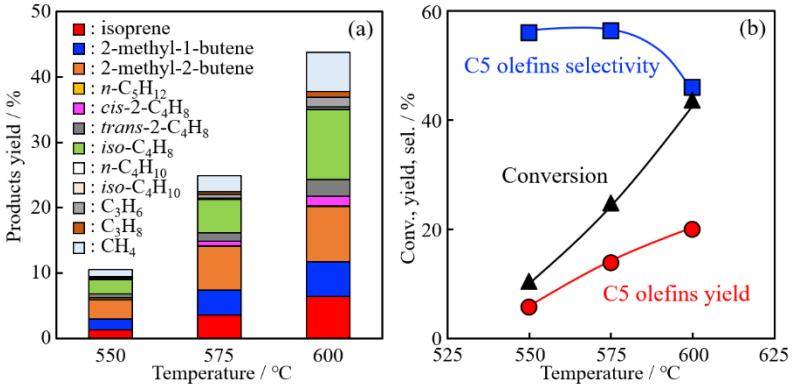


Fig. 1 Temperature dependence of (a) products yield and (b) conversion, selectivity and C5 olefins yield.

続いて，イソペンタン脱水素に対するFe/SiO_2の安定性を550℃にて評価した。触媒劣化を確認するために，低転化率領域で試験した。Fig.2は，イソペンタン転化率とイソペンタンを含むC5オレフィン収率の経時変化である。時間経過とともに転化率が徐々に向上し，反応200 minの間で劣化しなかった。C5オレフィン類の連続的な製造の可能性が見出された。

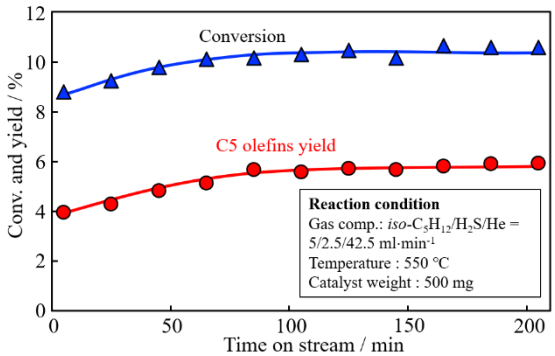


Fig. 2 Isopentane conversion and C5 olefins yield.

1) R. Watanabe *et al.*, J. Jpn Petrol. Inst., 63(4) (2020) 228-237.
2) R. Watanabe *et al.*, Appl. Catal. A: Gen., 587 (2019) 117238.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

資源開発

[2F08] 資源開発 3

司会:中川 裕幸(石油資源開発(株))

2020年11月13日(金) 11:00 〜 11:30 F会場 (3F・中会議室F1-2)

[2F08] 【論文賞受賞講演】原油増進効果に対する炭酸水と炭酸塩岩の相互作用の影響 ー実験と地化学モデリングー

○下河原 麻衣[1]、エラクネスワラン ヨガラジャ[2]、名和 豊春、高橋 悟[1] （1. (独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構 石油天然ガス開発技術本部技術部、2. 北海道大学大学院工学研究院環境循環システム専攻）

11:00 〜 11:30

©公益社団法人 石油学会

原油増進効果に対する炭酸水と炭酸塩岩の相互作用の影響
―実験と地化学モデリング―

（JOGMEC*・北大**）○下河原 麻衣*・Elakneswaran YOGARAJAH**・名和 豊春・高橋 悟*

1. はじめに

地中に賦存する原油を地表により多く取り出す技術として、地下に潜在的に存在しない物質を地下に圧入して原油の増進を図る技術は増進回収法（Enhanced Oil Recovery, EOR）と言われ、以前からたくさんの研究や実証試験が行われている。その 1 つの技術である二酸化炭素（CO2）を圧入する手法は、原油の回収率を上げるとともに温暖化ガスである CO2 を地下に封じ込めることも期待されている。CO2 を圧入する場合、CO2 の圧入圧や圧入パターン、原油の性状等により増油効果をもたらすメカニズムが異なる。本研究では、CO2 が水に溶解し炭酸水を形成した時の炭酸水及び岩石との関係に着目し、岩石コアを用いた流動実験を行い、岩石コアの性状および岩石コア内を流動した排出水を分析することで炭酸水が岩石に及ぼす影響を検討した。さらに熱力学的平衡反応を考慮した移流モデルを用い実験結果との比較を行った。

2. 実験試料と方法

日本で採取した炭酸塩岩（主成分はカルサイト）の露頭試料を直径約 3.8cm、長さ約 6cm の円筒形に成形し流動実験に使用した。岩石試料の孔隙率は 12-18%、空気浸透率は 12-100m である。炭酸水は蒸留水を温度 25℃、80psig の条件で十分な時間バブリングして作成した。また、原油は中東産のタンク原油で API 比重は 30°である。

岩石コアの初期状態（エイジング有無、水飽和率）や圧入パターンが異なる 5 ケースの流動実験を実施した。流動実験中は岩石試料に生じる差圧及び原油の排出量を測定した。また排出水 pH 及びイオン濃度を測定した。

3. 数値計算モデル

地球化学コード（PHREEQC）を用い、炭酸水圧入に伴う岩石-炭酸水間におけるイオン交換現象による岩石の溶解量を評価した。なお、岩石の溶解量はカルサイトの平衡定数（Kp)を用いて計算した。

$$CaCO_3 \leftrightarrow CO_3^{2-} + Ca^{2+}$$

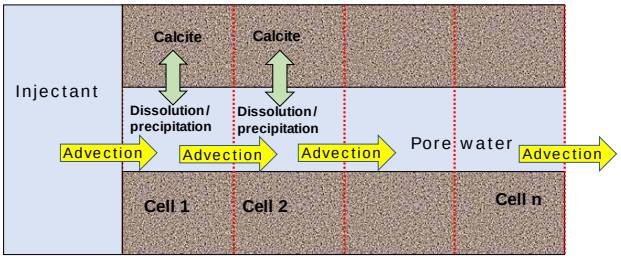


図　数値計算過程の模式図

4. 結果・まとめ

排出水の pH およびカルシウムイオン濃度が増加するとともに差圧が低下した。また、流動実験前後に岩石の孔隙率及び空気浸透率測定を行ったところ、全ての岩石で増加しており、孔隙率は最大で約 9%、浸透率は最大で 300 倍以上も増加した。すなわち炭酸水の圧入に伴い岩石が溶解したことが示唆された。産出水の pH およびカルシウムイオン濃度に関して数値計算を行ったところ、良い相関が確認された。

今回、エイジングした岩石における数値計算では、油飽和率を参考に溶解現象が生じる岩石の反応エリアを減少させて再現したが、岩石表面に吸着した原油の脱着も考慮したモデルの改良が必要である。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

水素・エネルギーキャリア・CCU

[2A09-12] 水素・エネルギーキャリア・ CCU 7

司会:菊地 隆司(東京大学)

2020年11月13日(金) 13:15 〜 14:30 A会場 (3F・大会議室A4)

[2A09] 【奨励賞受賞講演】均一系触媒を用いた二酸化炭素利用技術の研究

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

13:15 〜 13:45

[2A10] MOF修飾 PdAg/TiO_2触媒による CO_2水素化反応の活性向上

○小西 淳之[1]、森 浩亮[1,2]、ルイス キャサリン[3]、山下 弘巳[1,2] （1. 大阪大学大学院　工学研究科　マテリアル生産科学専攻、2. 京大触媒電池、3. ソルボンヌ大学）

13:45 〜 14:00

[2A11] 室温域で起動する CO_2の auto-methanationによる新しい CCU技術

平田 望[1]、尾崎 練[1]、渡部 綾[1]、○福原 長寿[1] （1. 静岡大学 大学院総合科学技術研究科 工学専攻 化学バイオ工学コース）

14:00 〜 14:15

[2A12] 火炎噴霧熱分解法を用いた CO2メタン化用 Ni触媒の高担持量化

○藤原 翔[1] （1. 山形大学　理工学研究科）

14:15 〜 14:30

©公益社団法人 石油学会

均一系触媒を用いた二酸化炭素利用技術の研究

（産総研*・東工大**）○眞中 雄一（まなか ゆういち）*,**

1. 緒言

持続可能な社会を構築するために，CO_2 の化学変換技術が求められている．安定な CO_2 を化学的に変換するには，高い反応性を持つ分子を反応の相手にして，かつ触媒が必要となる．Fig. 1 に CO_2 と高い反応性を持つ分子との反応例を示す．

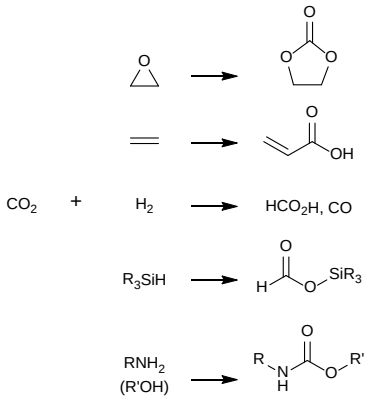


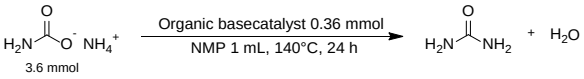
Fig. 1 CO_2 conversion reaction with highly active molecules.

演者はこれまで，多くの研究者と共に触媒を開発することで，この課題に挑戦してきた．本講演では，CO_2 とアンモニアから加圧無しで尿素を合成する触媒と，CO_2 と水素からギ酸を合成し，またギ酸を選択的に CO_2 と水素へと分解する触媒について紹介する．

2. 尿素合成

現行の下水処理施設では，廃水に含まれるアンモニア（アンモニウムカチオン）は一般的には硝化と脱窒の変換を通して無害化処理され，窒素として放散される．窒素分子の強固な三重結合が切れた状態である廃水中のアンモニアを窒素に戻してから再度利用するよりも，そのまま利用できた方がエネルギーとしては有利である．また CO_2 を活用するために，この 2 つが反応して形成されるアンモニアの炭酸塩類から有用分子として尿素を合成する反応を検討した[1)]．種々の有機塩基を触媒として用いてアンモニア炭酸塩類であるカルバミン酸アンモニウムからの尿素合成を検討したところ，一般的に有機強塩基と呼ばれる分子を用いた際に尿素が合成できることを見出した(Table 1).

Table 1 Urea synthesis from ammonium carbamate catalyzed by organic bases.



Organic Base	pK_a values	Urea amount (mmol)	Yield (%)
DBU	24.3	0.99	26
TMG	23.4	0.14	3
TBD	25.5	0.11	3
MTBD	26.0	0.11	3
DBN	23.4	0.11	3
TEA	18.8	Trace	Trace
DMAP	18.0	Trace	Trace
-	-	Trace	Trace

pK_a = pK_a value of conjugate acids in MeCN

^{13}C NMR と FT-IR による反応機構の検討の結果，有機塩基がルイス塩基的に働いているのではなく，カルバミン酸アンモニウムと有機塩基がカチオン交換し，その結果カルボニル基の求電子性を高めていることが示唆された．そこから推定される興味深い反応機構を Fig. 2 に示す．

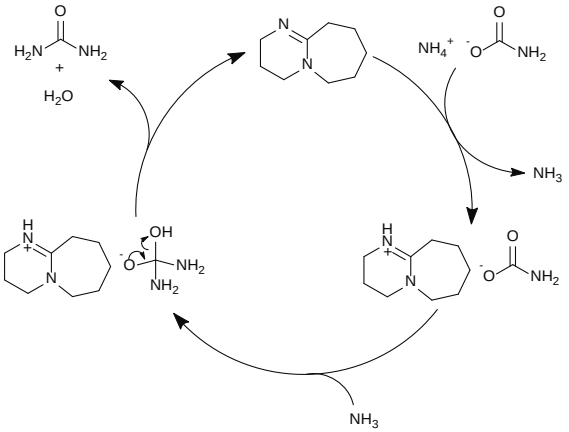


Fig. 2 Proposed reaction mechanism for the urea synthesis.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

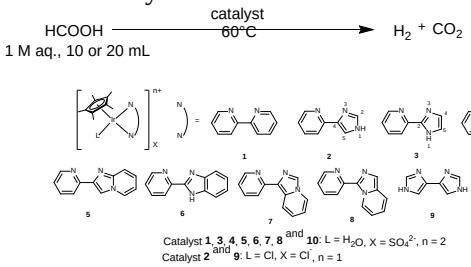
初めに強塩基と基質の間でカチオン交換が起こり，NH_3 が遊離する．カチオン交換によって活性化されたカルボニル基に対して NH_3 が求核攻撃し，脱水を経て尿素が合成されると考えられる．

3. ギ酸の合成と選択的分解

CO_2 と水素を反応させると，逆シフト反応で一酸化炭素化，もしくはギ酸となる．特にギ酸は分子内に水素を 4.3 wt%含み常温常圧下で扱いやすい液体であることから水素キャリア候補としても注目されており，CO_2 の活用先として有望である．

これまでにハーフサンドイッチ型のビピリジン錯体が CO_2 の水素化と逆反応である選択的分解による水素供給に優れていることが報告されていた．そこで，配位子をピリジンからアゾールに変えて電子供与能を変化させた触媒を用いてギ酸の選択的分解反応を行った(Table 2).

Table 2 Dehydrogenation of formic acid using Iridium catalysts.



Catalyst	Cat. (mM)	TOF (h^{-1})	TON
1	2.0	30	-
2	0.1	1980	10000
3	0.5	810	2000
4	0.5	400	2000
5	0.1	3720	10000
6	0.5	570	2000
7	0.5	630	2000
8	0.5	280	2000
9	0.1	4170	10000
10	0.1	3980	10000

配位子にアゾールを導入することで活性の向上に成功した [2, 3]．また，CO_2 還元反応にも活性を示した．

^{1}H NMR などの測定結果から導かれた CO_2 選択的分解の推定反応機構を Fig. 3 に示す．ギ酸は触媒とホルマト錯体を形成し，続いてβ脱離

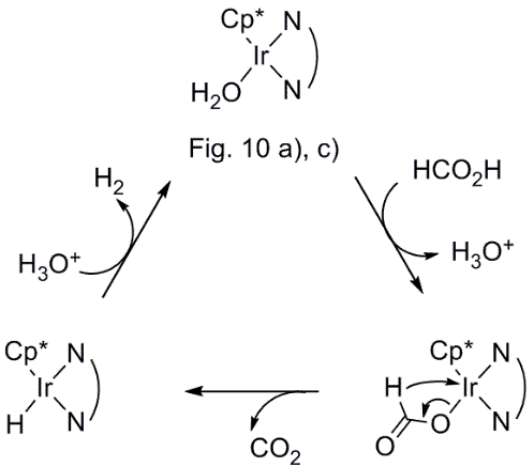


Fig. 3 Proposed reaction mechanism for the dehydrogenation of FA assisted by catalysts containing the azole moiety.

する．生成したヒドリド錯体は系中のプロトンと反応し，水素が発生すると考えられる．なお，逆の CO_2 からのギ酸生成反応の場合には，はじめに H_2 のη^{2}配位した錯体が形成され，ヘテロリシスを経てヒドリド錯体が形成される．そこに CO_2 挿入反応が起き，ギ酸アニオンが形成されると考えられ，基本的に脱水素反応の逆のルートだと考えられる．

4. 結言

演者がこれまでに行ってきた CO_2 変換反応の内，尿素合成反応とギ酸相互変換反応について概観した．ここでは述べないが，他の CO_2 変換反応にも挑戦している [4]．今後はより実用的な触媒や，付加価値の高い分子への CO_2 変換，大スケール化などに挑戦したい．

1) Manaka, Y., Nagatsuka, Y., Motokura, K., *Scientific Reports*, **10**, 2834 (2020).
2) Manaka, Y., Wang, W.-H., Suna, Y., Kambayashi, H., Muckerman, J. T., Fujita, E. Himeda, Y., *Catal. Sci. Technol.*, **4**, 34 (2014).
3) Manaka, Y., Onishi, N., Iguchi, M., Kawanami, H., Himeda, Y., *J. Jpn. Petro. Inst.*, **60**, 53 (2017).
4) Motokura, K., Nakagawa, C., Pramudita, R. A., Manaka, Y., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **7**, 11056 (2019).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

MOF 修飾 $PdAg/TiO_2$ 触媒による CO_2 水素化反応の活性向上

（阪大院工* ・ ESICB** ・ Sorbonne University***）
○小西 淳之* ・ 森 浩亮*,** ・ Catherine Louis*** ・ 山下 弘巳*,**

1. 緒言

水素貯蔵物質の中でも，ギ酸は毒性が低く高い安定性をもち，常温で液体である．さらに二酸化炭素の水素化 ($CO_2 + H_2 \rightarrow HCOOH$) により合成できる事から，再生可能な水素エネルギーキャリアとしても注目されている．以前我々は，PdAg ナノ粒子担持 TiO_2 触媒 ($PdAg/TiO_2$) が，ギ酸生成反応に温和な条件下で高活性を示すことを明らかにしている[1]．本研究では，上記の触媒表面を安定性の高い金属有機構造体(MOF)である ZIF-8 で修飾することにより，活性，耐久性の更なる向上を目指した[2]．

2. 実験

TiO_2 担体に Pd および Ag 前駆体を含浸法によって担持し，$NaBH_4$ 還元によって $PdAg/TiO_2$ を調製した．その後，ZIF-8 の前駆体である硝酸亜鉛六水和物と 2-メチルイミダゾールを加え，室温で所定時間撹拌し $PdAg/TiO_2$@ZIF-8 を調製した(Fig. 1)．反応は所定量の触媒，1M $NaHCO_3$ aq.をオートクレーブに入れ，H_2/CO_2=10 atm/10 atm，373 K で撹拌し行った．生成物の定量には高速液体クロマトグラフィーを用い，活性比較は反応開始から 6 時間後のターンオーバーナンバー（TON）を用いて行った．

3. 結果および考察

STEM および元素分析の結果より，4 nm 程度の粒子径を維持したまま，$PdAg/TiO_2$ 表面を ZIF-8 が均一に修飾していることを確認した(Fig. 1)．ZIF-8 の修飾量には最適値があり 1.6 nm 程度の ZIF-8 層の場合，未修飾の $PdAg/TiO_2$ に比べ約 2 倍活性が向上した．また，ZIF-8 修飾を施すことで耐久性の向上にも効果が見られた．これは，反応中での合金ナノ粒子の凝集が抑制されたためである．

XPS 測定にいて，ZIF-8 修飾により Pd3d ピークが低エネルギーシフトした．DFT 計算からも同様の電荷移動が確認され，Pd は電子リッチな状態で存在していると言える．一方で，ZIF-8 修飾により電子プアーとなった Ag 上では，HCO_3^- 吸着エネルギーが増大した(Fig. 1，Table 1)．これは ZIF-8 の構成元素である Zn^{2+} との相互作用にも起因する．また，それに伴い HCO_3^- の炭素原子の電荷も増加した．一方で開裂した水素原子の電荷に大きな差は観測されず，いずれのモデルにおいても正の値を示した．以上の結果より，PdAg のみでは静電気的な反発力のため吸着 HCO_3^- 種の炭素原子へ水素の攻撃ステップの活性化障壁が大きくなるのに対して，ZIF-8 での修飾により本ステップが促進されると考察した．

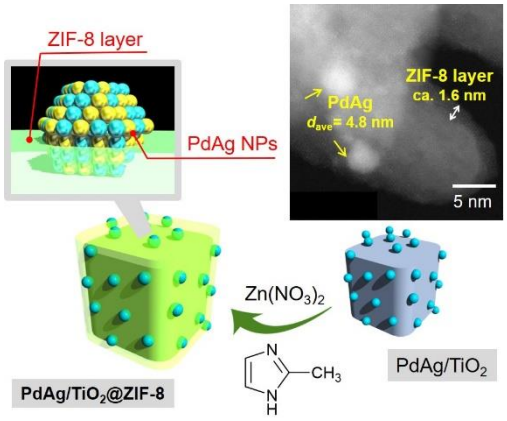


Figure 1. Schematic illustration for the synthesis of $PdAg/TiO_2$@ZIF-8 and STEM image.

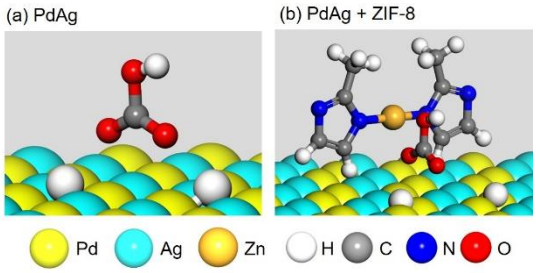


Figure 2. DFT-optimized configurations

Table 1 E_{ad} for HCO_3^- and Mulliken atomic charges as determined by DFT calculation.

Sample	E_{ad} of HCO_3^- (kcal/mol)	Atomic charge of C atom of HCO_3^-
PdAg (111)	-121.5	0.633
PdAg (111) + ZIF-8	-185.2	0.730

1) K. Mori, T. Sano, H. Kobayashi, H. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 8902 (2018).
2) K. Mori, A. Konishi, H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **124,** 11499 (2020).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

室温域で起動する CO_2 の auto-methanation による新しい CCU 技術

（静岡大）平田 望・尾崎 練・渡部 綾・○福原長寿

1. 緒言

産業プロセス排出の CO_2 を CH_4 に変換するメタン化反応 ($CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ ΔH^0_{298K} = -165 kJ·mol^{-1})を，O_2 や CO 共存のままで実施することは，排ガス処理プロセス運転の観点から利点が多い．我々はこれまでに，Ni や Ru を酸化セリウムに担持した触媒が，原料ガス中に数 vol%の酸素を含んでいても効率的に反応が進行し，加えて電気炉による外部加熱なしでも室温域でメタン化が継続して進行することを見出し，この反応を auto-methanation と名付けた[1,2].

本研究では，異なる担体種の Ru 触媒を用い，O_2 共存下における CO_2 のメタン化反応が室温域から起動することを確認したので報告する．

2. 実験

2.1 触媒調製方法

触媒は含浸法で調製した．前駆体は硝酸ルテニウムであり，担体は CeO_2, ZrO_2, Al_2O_3, SiO_2 である．蒸発乾固で担体に Ru 成分を担持した後，500ºC で 3 h 焼成し，得られた粉末を 30 ~ 60 mesh に整粒して触媒とした．Ru 担持量は 10 wt%である．

2.2 反応特性の評価

O_2 共存のメタン化反応特性は，触媒 300 mg を石英砂 400 mg で希釈し，常圧固定床流通式反応器で評価した．触媒は反応前に水素還元処理(100 ml·min^{-1}, 500ºC ,1 h 保持)し，続いて N_2 流通下で電気炉を 50ºC，または室温(約 25ºC)まで冷却した．その後，5 vol%の酸素を含む原料ガスを 400 ml·min^{-1} (組成比 CO_2:H_2:O_2:N_2 =1:5:0.5:3.5)で供給して反応を実施した．反応場の発熱状況を考慮し，反応温度は電気炉の設定温度と定義した．

3. 結果及び考察

Fig. 1 は Ru/CeO_2, Ru/ZrO_2, Ru/Al_2O_3, Ru/SiO_2 の各触媒に，反応温度 50ºC で O_2: 5 vol%を含む原料ガスを供給した際の CO_2 転化率 (Fig. 1(a))と，触媒層入口の温度変化(Fig. 1(b))である．Ru/CeO_2, Ru/ZrO_2, Ru/Al_2O_3 触媒では，ガス流通開始後から 6 min 以内に CO_2 転化率が上昇し，CO_2 メタン化の進行が確認された．特に Ru/CeO_2 触媒は原料ガスの供給とほぼ同時に反応が始まり，メタン化反応の速やかな起動が確認された．触媒層の入口温度も対応して上昇した．これらの触媒では，Ru 上で水素燃焼が起こって反応場の温度が上昇し，その熱エネルギーでメタン化が起動したと考えられる．CH_4選択率はいずれの触媒でもほぼ100%であった．一方，Ru/SiO_2 触媒では反応が進行しなかった．担体種の違いで auto-methanation の起動特性が異なることがわかった．

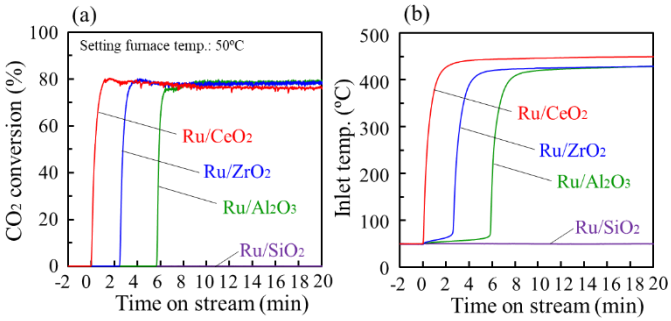


Fig.1 Profiles of (a) CO_2 conversion and (b) temperature at catalyst inlet part with time over various Ru-type catalysts.

Fig. 2 は，室温域(約 25ºC)において，Ru/CeO_2 触媒による auto-methanation が起動する様子である．O_2: 5 vol%を含む原料ガスを流通し，反応開始から 90 sec と 300 sec 後の反応場を赤外線熱画像カメラで観察した．Ru/CeO_2 触媒では室温下において原料ガスを流通させるだけで反応場の発熱が起こり，auto-methanation が起動する様子がわかる．水素の燃焼反応によって生じた熱エネルギーが，速やかなメタン化反応の起動をもたらしている．

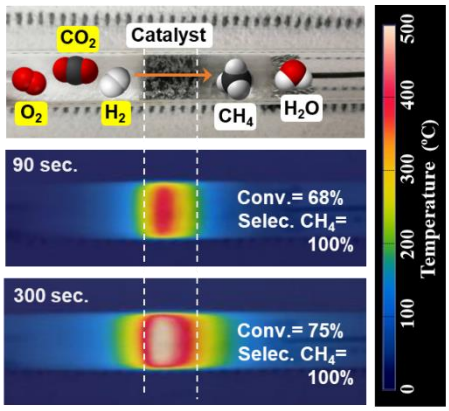


Fig.2 Infrared thermal image of reaction field with Ru/CeO_2 catalyst during auto-methanation.

[1] C. Fukuhara, S. Ratchahat, Y. Suzuki, M. Sudoh, R. Watanabe, *Chem. Lett.*, **48** (2019) 196-199.
[2] C. Fukuhara, A. Kamiyama, M. Itoh, N. Hirata, S. Ratchahat, M. Sudoh, R. Watanabe, *Chem. Eng. Sci.*, **219** (2020) 115589.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

火炎噴霧熱分解法を用いたCO_2メタン化用Ni触媒の高担持量化

(山形大院理工学研究科) ○藤原（ふじわら） 翔（かける）*

1. 緒言

CO_2 水素化によるメタン化は CO_2有効利用や H_2キャリアへの展開が期待されている．本反応には Ni/CeO_2 が有効であることが知られており，いかに Ni を CeO_2 表面に高分散させるかが高性能化のカギとなる．我々は工業利用が可能な火炎噴霧熱分解(FSP)法[1,2] を用いることで，比較的高い Cu 担持量であっても Cu を ZrO_2上に高分散させることが可能であることを見出している．そこで本研究では同様に FSP 法を用いて Ni/CeO_2 触媒を調製し，その粒子特性および CO_2メタン化反応活性について検討したので報告する．

2. 実験方法

FSP 法により NiO/CeO_2粒子(Ni 担持量：0-60wt%)を調製した．トリス(2-エチルヘキサン酸)セリウム(III) 2-エチルヘキサン酸溶液 (12% as Ce, 和光)と酢酸ニッケル(II)四水和物 (98%, 和光)を総金属濃度が0.2 M となるよう，混合比が1:1のメタノール(99.5%, 和光)と2-エチルヘキサン酸(99%, Sigma-Aldrich)に混合した．この前駆体溶液を3 $mLmin^{-1}$で二流体ノズルに送り，5 L min^{-1}の O_2分散ガスにより噴霧, CH_4 + O_2 (1.5 L min^{-1} + 3.2 $Lmin^{-1}$)火炎で燃焼した．火炎より生成した粒子は真空ポンプ(Seco SV1040, Busch)で捕集し，ガラス繊維フィルターで分離した．また FSP 法により調製した CeO_2担体に含浸法により20wt%の Ni を担持した．

調製した粒子は5%H_2-Ar 中500℃で1時間還元処理した．H_2還元後の粉末 X 線回折パターン(PXRD, 40 kV, 40 mA)を測定した．また調製後の粒子について TPR 測定により還元特性を検討した．TPR は約20 mg の粒子を石英管内に封入し，300℃の Ar 中で1時間前処理した．その後室温まで冷却し，5%H_2-Ar を50 $mLmin^{-1}$で流しながら5 $Kmin^{-1}$で昇温した際の H_2消費量を TCD 検出器により測定した．また TCD シグナルと H_2消費量は CuO(99.9% 和光)を用いて検量した．

3．結果と考察

図1に火炎法(xxFSP)および含浸法(xxIMP)により調製した NiO/CeO_2 粒子の TPR 測定結果を示す．500℃以下のピークは主に酸化ニッケルの還元に起因すると考えられる．図2に xxFSP および xxIMP の NiO/CeO_2 粒子を5%H_2中500℃で1時間還元した後の PXRD を示す．Ni 担持量に関係なく CeO_2のピークが観察された．金属 Ni ピークは Ni 担持量≧40wt%で検出された．事前の XRD 測定より調製直後の Ni 種は主に NiO であることが判明していることから，TRP 測定の結果通り，Ni 種は500℃以下で還元されていることが分かる．一方で，20IMP では結晶子径が9 nm の Ni が検出されるが，20FSP では Ni ピークが検出されなかった．TPR 測定より Ni 種は完全に還元されていると考えられるため、還元された Ni が CeO_2上に高分散していることを示唆している．

また図1における500℃以下の還元ピーク面積を，Ni 担持量から想定された NiO 還元により得られるピーク面積で標準化した値を表１に示す．担持量や調製法に関わらず，値が1以上となることから，NiO のみならず，一部の CeO_2も還元されたことが分かる．特に20IMP より20FSP の方がより多くの CeO_2が還元されている．これは FSP 法により調製した Ni/CeO_2の方が Ni 種より高分散したことで $Ni-CeO_2$界面が多く存在し，界面付近での CeO_2還元が促進されたためと考えられる．

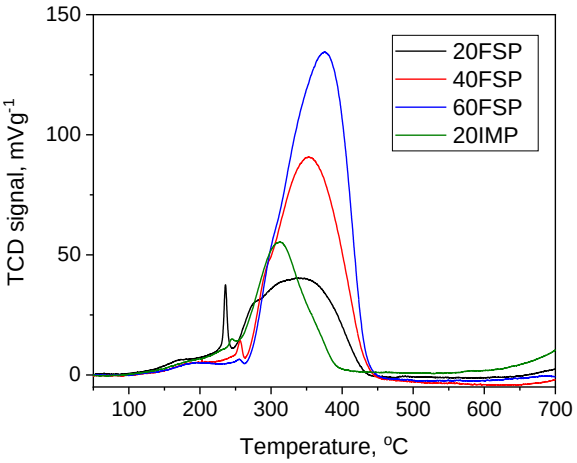


図1. 火炎法(xxFSP)および含浸法(xxIMP)により調製したNiO/CeO_2 粒子のTPR

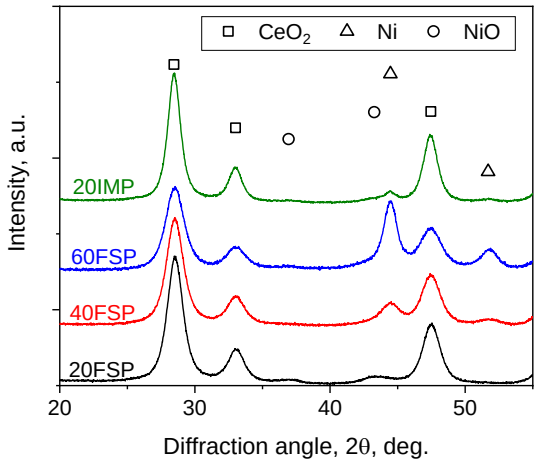


図2. H_2還元後の火炎法(xxFSP)および含浸法(xxIMP)により調製したNiO/CeO_2 粒子のPXRD

表１.担持量から想定される NiO 還元による TPR ピーク面積に対する測定された TPR ピーク面積

20FSP	40FSP	60FSP	20IMP
1.39	1.17	1.14	1.08

参考文献

1. Tada, S.; Fujiwara, K.; Yamamura, T.; Nishijima, M.; Uchida, S.; Kikuchi, R., Chem. Eng. J. 2020, 381, 122750.
2. Fujiwara, K.; Tada, S.; Homma, T.; Sasaki, H.; Nishijima, M.; Kikuchi, R., AlChE *J.* **2019**, 65, e16717.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

ポリマー・オリゴマー

[2B11-13] ポリマー・オリゴマー 3

司会:黒川 秀樹(埼玉大学)

2020年11月13日(金) 13:15 〜 14:00 B会場 (3F・中会議室B3)

[2B11] Synthesis and properties of star polymers with norbornene-alpha-olefin gradient copolymer arms using *ansa*-fluorenylamidodimethyltitanium-[Ph_3C][$B(C_6F_5)_4$] catalyst system

○袁 浩波[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系科学研究科応用化学専攻）

13:15 〜 13:30

[2B12] ポリ（ノルボルネン-*co*-ポリブタジエンマクロモノマー）の合成とその性質

○串間 由依[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系科学研究科応用化学専攻）

13:30 〜 13:45

[2B13] 非環式ジエンメタセシス重合によるバイオベースポリマーの合成と特性解析

○小嶋 美華[2]、Chaijaroen Permpoom[1]、松本 祐一[1]、野村 琴広[1] （1. 東京都立大学大学院理学研究科化学専攻、2. 東京都立大学理学部化学科）

13:45 〜 14:00

©公益社団法人 石油学会

Synthesis and Properties of Star Polymers with Norbornene/α-olefins Gradient Copolymer Arms Using *ansa*-Fluorenylamidodimethyltitanium-$Ph_3CB(C_6F_5)_4$ Catalyst System

(Hiroshima University) ○Haobo Yuan, Ryo Tanaka, Yuushou Nakayama, Takeshi Shiono

1. Introduction

We have achieved the rapid *pseudo*-living copolymerizations of norbornene (NB) and α-olefins by using *ansa*-fluorenylamidodimethyltitanium (**1**) activated by $Ph_3CB(C_6F_5)_4$ with 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methylphenol (BHT)-treated tri-*n*-octylaluminium (Oct_3Al/BHT) as a scavenger[1]. The strains at break of the obtained copolymers were improved by changing α-olefins and NB contents. We also conducted norbornadiene (NBD) polymerization by the same catalyst system and obtained soluble polymers in high conversions over 80 %. The GPC curves of the obtained PNBD showed a shoulder in the high molecular-weight region, indicating the polymerization of the incorporated NBD units.

In this report, taking the advantage of the rapid *pseudo*-living nature of **1**-$Ph_3CB(C_6F_5)_4$/Oct_3Al/BHT, star polymers with NB/O gradient copolymer arms were synthesized by an "arm-first strategy", that is, the addition of NBD and ethylene (E) or dodecadiene (DoD) after the NB/O copolymerization had reached a full conversion.

2. Experimental

All operations were performed using the same techniques reported before. Oct_3Al was mixed with two equivalents of BHT to make Oct_3Al/BHT toluene solution. The polymer films were made using a melt-pressing procedure at 210 ℃.

3. Results and Discussion

When NBD or 1,7-octadiene (OD) was added after NB/O copolymerization, the GPC curves of the obtained copolymers almost unchanged, indicating that no star polymer was formed. (Fig.1) However, when NBD was added with E, polymers with molecular weights 5–6 times that of the prepolymer were obtained, which indicated the formation of star polymers. When DoD was added instead of NBD/E, the molecular weight of the star polymer further increased to 13–16 times of that of the prepolymer, indicating the number of the arms could be controlled by the kind of the monomer added after the NB/O copolymerization. However, the peaks corresponding to the prepolymer were still remaind in the GPC curves in both cases although their intensities were smaller than those of the star polymers. (Fig. 2)

The thermal and mechanical properties of the star polymers will be discussed in the presentation.

---

(1)Yuan, H; Kita, T.; Kim, H.: Tanaka, R.; Cai, Z.; Nakayama, Y.; Shiono, T., *Macromolecules* **2020,** *53*, 4323-4329.

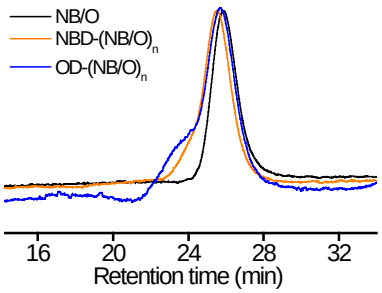


Fig. 1 GPC curves of NB/O prepolymer and polymers obtained by adding NBD or OD after NB/O copolymerization.

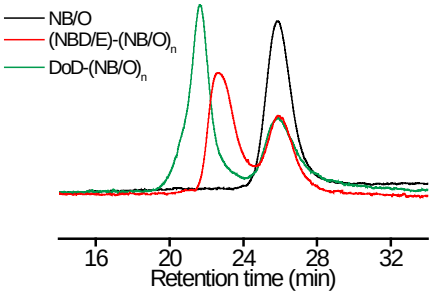


Fig.2 GPC curves of NB/O prepolymer and polymers obtained by adding NBD/E or DoD after NB/O copolymerization.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

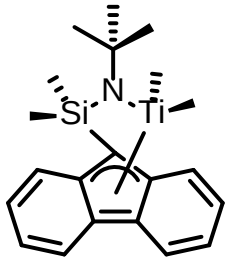
ポリ（ノルボルネン-*co*-ポリブタジエンマクロモノマー）の合成とその性質

（広大院工）○串間　由依・田中　亮・中山　祐正・塩野　毅

１．緒言

環状オレフィンであるノルボルネン（NB）とエチレンとの共重合体（Cyclic Olefin Copolymer，COC）は，炭素と水素のみから構成される高ガラス転移温度（T_g）を有する非晶性ポリマーであり，吸湿性が低く，また高透明性，低複屈折であることから，新規光学材料として用いられている．しかし，脆いという問題点がある．

当研究室では[t-BuNSiMe$_2$Flu]TiMe$_2$（**1**）をメチルアルミノキサン(MAO)や Ph$_3$CB(C$_6$F$_5$)$_4$ で活性化した系によりNBとα-オレフィンから高分子量の新規COCが合成できることを報告した[1]．また，ポリエチレンマクロモ

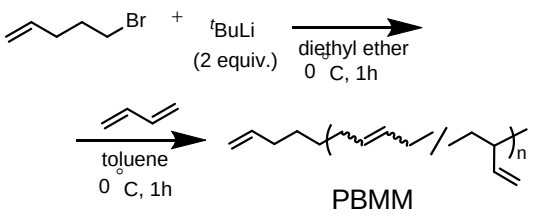


1

ノマー（PEMM）をコモノマーに用いることによりポリノルボルネン-*graft*-ポリエチレンを合成し，溶融成形フィルムの物性を評価した[2]．しかし未反応PEMMやPEMMに混在する両末端がメチル基のポリエチレンが残存し，グラフトポリマーのみの物性の評価は困難であった．本研究では，ポリブタジエンマクロモノマー(PBMM)を合成し，本触媒系を用いてNBとのグラフトポリマーを合成し，グラフト鎖の構造が物性に与える影響を評価した．

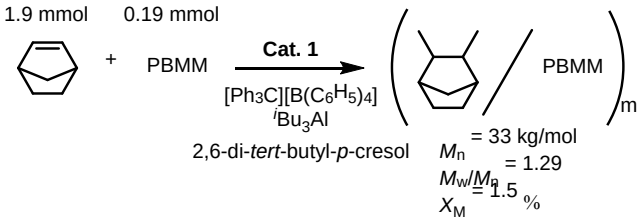
２．結果および考察

まず，5-ブロモ-1-ペンテンのリチオ化により開始剤を合成し，1, 3-ブタジエンのアニオン重合を行うことによりPBMMを合成した（**Scheme 1**）． GPC測定により求めたポリスチレン換算数平均分子量（M_n）は1450 g/molで分子量分布は1.11であった．^{1}H NMRにより求めたPBMMの数平均分子量は1030 g/mol，1,4-付加と1,2-付加の比は38:62であった．



Scheme 1. Synthesis of PBMM

錯体**1**を用いてPBMMとNBを共重合することにより，ポリノルボルネン-*graft*-ポリブタジエンを合成した（**Scheme 2**）．



Scheme 2. Copolymerization of NB and PBMM

得られたポリマーとPBMMのGPC曲線を**Figure 1**に示す．生成物に由来する高分子量側のピークは単分散であることから共重合はリビング的に進行したことを示唆している．GPC曲線より未反応のPBMM混入が確認されたが，^{1}H NMR の積分強度比からから共重合体中に導入されたPBMMは1.5 mol%と求められた．

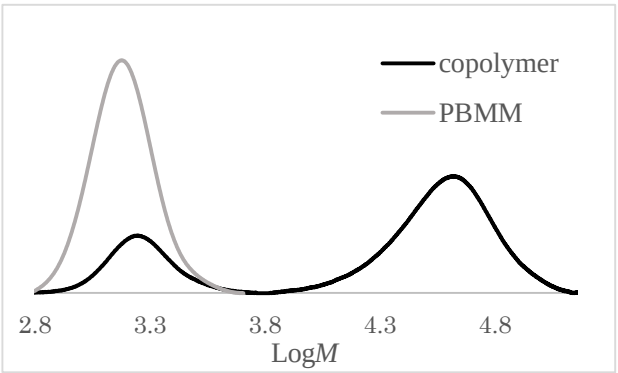


Figure 1. GPC curve of copolymer and PBMM

＜参考文献＞

1）　T. Shiono *et al.*, *Macromolecules* **2008**, *41*, 8292

2）　串間由依　他，**2019**，*68*，1Pc005

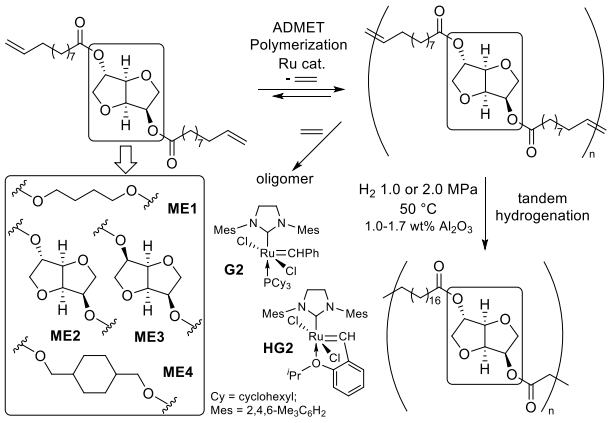
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

非環式ジエンメタセシス重合による バイオベースポリマーの合成と特性解析

（都立大院理）○小嶋　美華（こじま　みか）・Chaijaroen Permpoom・松本　佑一（まつもと　ゆういち）・野村　琴広（のむら　ことひろ）

1. 緒言

天然に豊富に存在する非可食の植物資源（植物油）からリサイクル可能な生分解性の高分子機能材料の創製は、従来の化石燃料から誘導される化学品合成の代替となる重要な基礎技術と認識されている。本発表では、植物油（不飽和脂肪酸）と糖化合物から誘導されるジエステル部位を中心に有する対称型の各種 α,ω-ジエンを合成し、Ru-カルベン触媒を用いる非環式ジエンメタセシス（ADMET）重合[1,2]による高分子量ポリマーの合成とつづく one-pot（tandem）水素化やエチレンとの解重合を検討したので、その結果を紹介する（**Scheme 1**）[3]。



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

Scheme 1 に示す中心部位の異なる 4 種類の α,ω-ジエン（**ME1**-**ME4**）を合成・同定し、Ru 触媒（**G2**, **HG2**）を用いる ADMET 重合により、単峰性の分子量分布を有する比較的高分子量の各種ポリマー（**PE1**-**PE4**）を得た（**Table 1**）[3]。得られたポリマーの ^{1}H, ^{13}C-NMR スペクトルでは、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するのみで、重合のみが進行することを確認した。このポリマーを単離することなく、少量の Al_2O_3 を添加して 50 ºC で水素化することで、内部オレフィンが水素化された各種飽和ポリエステル（**HPE1**-**HPE4**）が得られた。この反応前後ではポリマーの構造や分子量・分子量分布に大きな変化は見られず、NMR スペクトルによるオレフィン部位の水素の消失とポリマーの融点の上昇が観察された。水素化は Al_2O_3 の非存在下では進行せず、one-pot で従来より温和な条件下での飽和ポリマーの合成が可能となった。また、重合後に得られたポリマーをエチレンと反応させることで、解重合が進行した[3]。

この種のポリマーは酸との反応でエステル結合が解離可能で[4]、温和な条件下での生分解性機能を有するバイオベースポリエステルの（one-pot）合成、回収・リサイクル、解重合・分解可能なプロセスを構築できる可能性が強く示唆された。

さらに、同様の条件下、α,ω-ジエン（**ME1**,**ME2**）と 1,9-decadiene などとの共重合及び水素化を検討した。発表では、結果の詳細を報告予定である。

Table 1. Synthesis of **PE1**-**PE4**, **HPE1**-**HPE4**.[a]

monomer (mmol)	cat.	**PE** (ADMET) M_n[b]	M_w/M_n[b]	**HPE** (after H_2)[c] M_n[b]	M_w/M_n[b]
ME1 (0.71)	**HG2**	12800	1.41	13800	1.45
ME1 (2.36)	**HG2**	16400	1.51	16600	1.48
ME2 (0.65)	**HG2**	14000	1.42	15900	1.44
ME2 (0.65)	**G2**	11900	1.38	13100	1.28
ME2 (2.08)	**HG2**	13700	1.48	15800	1.53
ME3 (0.65)	**HG2**	10200	1.38	11100	1.39
ME3 (2.08)	**HG2**	10900	1.46	11000	1.53
ME4 (2.09)	**HG2**	8600	1.48	9200	1.51

[a]Conditions: Ru cat. 2.0 mol%, monomer 300 or 1000 mg in $CHCl_3$ 0.14 mL or 0.34 mL, 50 ºC. polymerization 24 h, and hydrogenation (1.0 MPa) 3 h after addition of Al_2O_3. [b]GPC data in THF *vs* polystyrene standards. [c]After hydrogenation.

References

1) Y. Chen, M. M. Abdellatif, K. Nomura, *Tetrahedron (report)*, **74**, 619-643 (2018).

2) D. Le, C. Samart, S. Kongparakul, K. Nomura, *RSC Adv.*, **9**, 10245-10252 (2019).

3) K. Nomura, P. Chaijaroen, M. M. Abdellatif, *ACS Omega*, **5**, 18301-18312 (2020).

4) P. A. Fokou, M. A. R. Meier, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 1664-1665 (2009).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

石油製品

[2C07] 受賞講演（技術進歩賞）

司会:萩原 和彦(コスモ石油(株))

2020年11月13日(金) 13:15 〜 13:45 C会場 (3F・中会議室C1-2)

[2C07] ステンレス鋼用塩素フリー加工油の開発

○髙木 智宏[1]、柴田 潤一[1]、北村 憲彦[2]、村尾 卓児[3] （1. ENEOS(株)、2. 名古屋工業大学、3. (株)野口製作所）

13:15 〜 13:45

©公益社団法人 石油学会

ステンレス鋼用高性能塩素フリー加工油の開発

（ENEOS（株）*・名工大**・（株）野口製作所***）
○髙木 智宏*・柴田 潤一*・北村 憲彦**・村尾 卓児**

1. はじめに

絞り・しごき加工といった塑性加工において、摩擦低減や焼付きを防止するために塗布する潤滑油には、極圧添加剤が配合される場合が多い[1]。代表的な極圧添加剤は、塩素系、硫黄系およびリン系などの化合物であり、その中でも塩素系極圧添加剤の焼付き防止性能は非常に優れる。しかし、塩素を含む廃液の焼却処理によるダイオキシンの発生や特定の塩素化パラフィンに対する発がん性の懸念など、塩素系極圧添加剤には環境汚染や安全性の問題がある。欧州では、2004 年から原則的に短鎖塩素化パラフィン（炭素数 10－13）の金属加工での使用が規制されている。現在、日本国内では塩素系極圧添加剤を配合した加工油（以下、塩素系加工油という）を使用することはできるが、廃棄する際に塩素系化合物を使用しない加工油との分別義務がある[2]。また、塩素系加工油を廃棄する費用は塩素非含有油に比べて数倍から 30 倍程度と極めて高い[3]。

これら実用上の理由と環境配慮から、多くの金属加工では塩素フリー加工油への切り替えが進められている[4]。しかし、ステンレス鋼の一部の加工において、塩素フリー加工油への切り替えが進んでいない。ステンレス鋼はクロムの不動態皮膜に覆われており、耐食性に優れる反面、極圧添加剤が反応しづらく、摩擦低減や焼付き防止に寄与する潤滑膜を形成しにくい[5]。また、ステンレス鋼は加工硬化しやすいため、加工中に被加工材と金型（工具）との面圧が非常に高くなり、非常に厳しい潤滑条件となる。このようなステンレス鋼に対する加工をはじめとした一部の難加工では、現在も塩素系加工油が多用されている。全国工作油剤工業組合が金属加工メーカーに調査した結果、塩素フリー加工油へ切り替えできない理由の 53%が「技術的に困難、もしくは性能と価格」であった[6]。

また、ステンレス鋼を用いた実加工ライン（多段絞り・しごき加工）において、市販の塩素系加工油と数種類の塩素フリー加工油を評価した結果、2006 年当時の塩素フリー加工油はいずれも不十分な性能であり、金型寿命が塩素系加工油対比で 10 分の 1 未満であった[7]。すなわち塩素系加工油使用時と比較して、金型交換に要する時間や人件費が、塩素フリー加工油では 10 倍以上要することになる。したがって、製造現場は高性能な塩素フリー加工油を強く望んでいる。

2. しごき加工の潤滑油評価方法

加工油の開発において、実加工ラインから得られるデータは貴重である。しかし、実加工ラインを使用した評価は多大なコストと労力を要する。そこで、油剤開発に先んじて、実加工ラインと相関性が高く、簡易的に油剤の潤滑性能を評価できる手法（しごき加工の実験室評価方法）の開発を行った。過去にも実機と相関する実験室評価法は数多く検討されている[8) 9)]。多くの実験室評価法の課題は、実機と比較して摺動部位の面圧が低く、また試験速度も低いため、実機の摺動状態を模擬できていないことである。我々が提案した内面しごき試験の概要を Fig. 1 に示す。本試験では、実際の絞り加工で成形し加工硬化した円筒状の試験片を用い、油圧プレス機にアキュムレータを接続して高速で試験を行う。これにより実機の摺動状態（高面圧、高温）を再現することを試みた。なお、通常のパンチ等の工具を用いると、工具に発生した焼付きの観察や修復に多大な労力を要すること、また修復に伴う工具の形状あるいは表面粗さの変化が修復後の試験結果に大きな影響を及ぼすことから、工具ではなく、寸法・品質が一定で、かつ安価に入手できる軸受用鋼球を用いた。

油剤性能の評価可否を判断するため、各々40℃ 動粘度が約 200 mm²/s の市販の塩素系加工油 Cl-1、塩素フリー加工油 S-5 および添加剤が未配合のパラフィン系鉱油 VG200 を試験した。Fig. 2 に試験片内面を光学顕微鏡で撮影した写真を例示する。Cl-1 では、しごきにより表面が磨かれ平滑になり、また良好な潤滑状態の際に観られるオイルピットらしき白い点を観察することができる。一方、S-5 や VG200 では、オイルピットが消失して、しごき方向にそって発生した重度の傷や焼付きが生じた。このように試験片内面の表面状態により、加工油の焼付き防止性能を評価することができることが分かった。

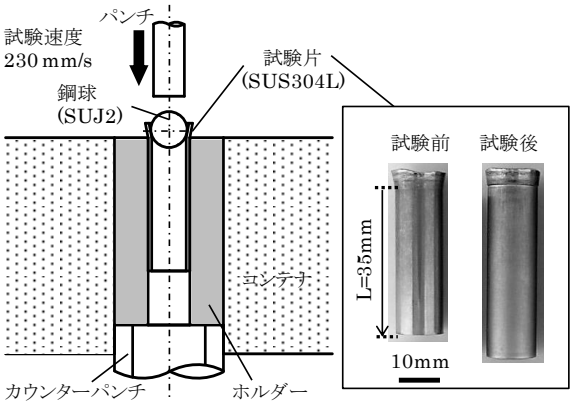


Fig. 1　内面しごき試験概要

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

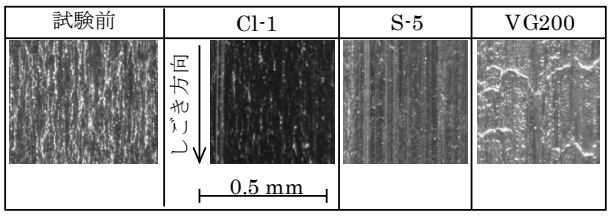


Fig. 2　内面しごき試験後の試験片内面

3. 塩素フリー加工油の開発

3.1 硫黄系極圧剤の選定と配合比率の検討

塩素系極圧添加剤の代替添加剤として、硫黄系やリン系の極圧添加剤が用いられている。リン系極圧添加剤を主体的に用いた高性能な加工油を開発した事例はあるが、リン系極圧添加剤は種類により金属（鉄系）を腐食させ、被加工材の変色や装置に損害を与える可能性がある。また、一部のリン系極圧添加剤は、加水分解しやすいため、加工油に配合するとスラッジの発生源となる場合がある。そこで、本油剤開発では硫黄系極圧添加剤を選定し、主体的に用いることにした。

試験に用いた市販の硫黄系極圧添加剤の動粘度と硫黄含有量を Table 1、試験結果を Fig. 3 に示す。試験片内面の損傷状態を定量的に評価するため、試験片内面を周方向に二か所（試験片入口側と出口側）の表面粗さを測定した。粗さが小さいほど損傷が少なくいことになり、サンプル D が最も優れた焼付き防止性能を有していた。なお、サンプル B は最も多く硫黄を含有するものの、表面粗さが大きく、焼付き防止性に劣っていた。硫黄系極圧添加剤の性能は硫黄含有量だけでなく、分子構造に大きく影響を受けると推察した。

硫黄系極圧添加剤を評価した試験片摺動部を X 線光電子分光法（XPS）にて分析した。XPS により検出された主要元素を Table 2 に示す。また、硫黄系極圧剤の材料表面への反応性を論ずるため鉄に対する硫黄の検出比（S/Fe）を算出し、併せて記載する。優れた焼付き防止性能を示したサンプル D の S/Fe が最も高く、表面から硫黄が強く検出された。焼付き防止性能に優れる加工油ほど、摺動部から加工油由来の元素が強く検出されることが報告されている [10]。本結果においても同様の傾向となり、サンプル D が摺動部で反応し、より密な潤滑膜を形成し、この潤滑膜が優れた焼付き防止性能に寄与したと考えられる。硫黄元素に着目し、サンプル D の S2p のスペクトルを Fig. 4 に示す。各イオンの結合エネルギーは測定条件によって多少異なるが、過去の文献を参考にすると [11]、硫化鉄は 160.2～162.8eV、硫酸鉄は 167.7～168.9eV にそれぞれ検出される。サンプル D では 2 つのピークが検出されるが、硫化鉄の比率が高い潤滑膜を形成していることが分かった。

次に、サンプル D に過塩基性カルシウムスルホネートとジアルキルジチオリン酸亜鉛（ZDDP）を配合し、潤滑性能の向上を試みた。金属加工油の分野において、硫黄系極圧添加剤と過塩基性スルホネートの併用効果は古くから知られており [12]、硫黄系極圧添加剤の性能を向上させることを目的に適用を検討した。また、ZDDP はプレス成形においても有効な添加剤であることが報告されている [8]。これら 3 種類の添加剤を併用した際、配合比率により性能が大きく異なり、我々は硫黄系極圧剤単体よりも性能を向上させる良好な配合比率を見出すことに成功した [13]。

Table 1　市販の硫黄系極圧剤

	動粘度、 mm²/s		硫黄含有量、
	40℃	100℃	mass%
A	42	7	18
B	44	5	39
C	43	8	20
D	308	25.3	28

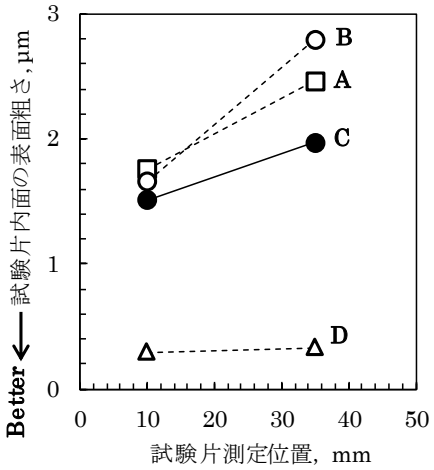


Fig. 3　硫黄系極圧剤の選定結果

Table 2　XPS 分析結果（主要元素）

	C	O	S	Fe	S / Fe
A	55.8	34.1	2.6	7.5	0.35
B	39.5	43.0	4.2	13.3	0.32
C	50.7	37.6	3.2	8.5	0.38
D	55.8	33.2	4.4	6.6	0.67

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

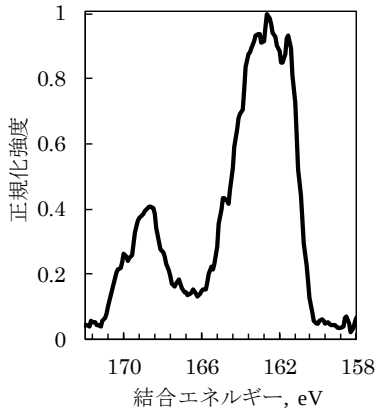


Fig. 4　XPS 分析結果（結合エネルギー）

3.2 実加工ラインでの評価

実験室評価方法で良好な性能を示したサンプルを実機試験で評価した。実加工ラインは深絞り加工としごき加工を含む十数段の多段成形により構成され、第 1 工程と最終工程で成形された加工物を Fig. 5 に示す。被加工材にはオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304L を用いた。

Fig. 6 に加工物に焼付き等の損傷が生じない最大連続加工個数を示す。Cl-1 が市販の塩素系加工油、S-2～S-7 は塩素フリー加工油であり、結果は文献 7)から引用した。T-11 は、我々が開発した油剤である。本加工ラインは、1 日の最大生産個数は約 10,000 個である。塩素系加工油では連続 10,000 個の加工が可能であったのに対し、2006 年当時の市場の塩素フリー加工油は最大でも 1,000 個に未達であった。一方、T-11 は塩素系加工油と同等の連続 10,000 個の加工を達成した。また、T-11 を用いて加工した 1 個目と 10,000 個目の最終加工物の光学顕微鏡観察を Fig. 7 に示す。両加工物の表面には大きな損傷は観察されず、加工初期から最後まで良好な加工が行えていることが分かった。また、加工物の表面には多数のオイルピットが存在し、加工油が保持されミクロプールを形成したと推測される。これらの結果から、T-11 は優れた潤滑性能を有することが実証された。

T-11 を用いて加工した加工物の摺動部を XPS により分析した。検出された主要元素を Table 3 に示す。硫黄、カルシウム、リンおよび亜鉛が検出され、その中で硫黄とカルシウムが高く検出された。T-11 に配合されている添加剤由来の潤滑膜が形成されたと考えられる。主要元素のスペクトルを Fig. 8 に示す。S2p のスペクトルにおいて、162～164eV に強いピークが検出され、本ピークは一般的に硫化物として帰属される。被加工材の材質と T-11 に配合された添加剤を考慮すると、表面には主に硫化鉄が形成されていると考えられる。ただし、ZDDP 由来の硫化亜鉛も形成された可能性がある[14]。一方、Ca2p と C1s のスペクトルに着目すると、約 347.5eV と約 289eV にピークが検出されていることから、カルシウムの化学種は炭酸カルシウムであると判断される[15]。したがって、過塩基性カルシウムスルホネート由来の炭酸カルシウムが潤滑膜として形成されたと考えられる。本分析では、リンと亜鉛で 133eV と 1022eV にピークが検出されている。T-11 は 3 つの添加剤より構成されているため、XPS では詳細に同定することは難しいが、X 線吸収微細構造（XAFS）での潤滑膜を分析した報告[16]を参考にすると、亜鉛やカルシウムと反応したポリリン酸塩が形成されたと推測される。

T-11 は加工後の熱処理や洗浄といった後工程でも問題を生じず、塩素系加工油と同等の実用性能を有している。ただし、40°C 動粘度が約 400 mm²/s と高く、スプレー塗布する際などのハンドリング性に課題があった。そこで、構成される添加剤を見直し、類似した分子構造の化合物を選定して、動粘度を 150 mm²/s 以下にした。低粘度改良品でも同様の実機試験を行い、連続 10,000 個の加工に成功し、製品化に至った。

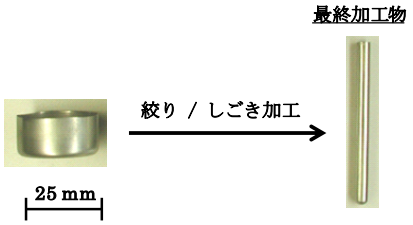


Fig. 5　第 1 工程と最終工程の加工物

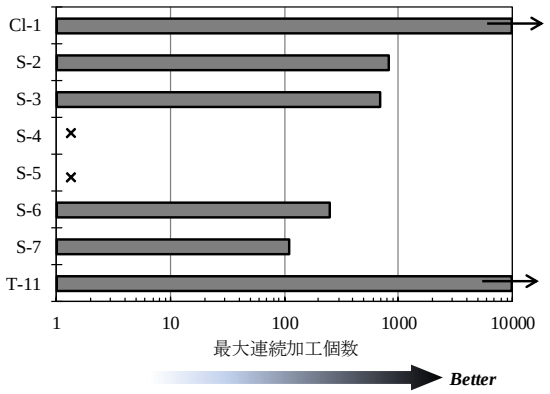


Fig. 6　実製造ラインの連続加工個数

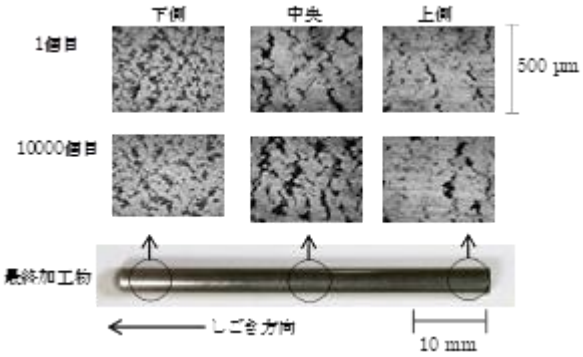
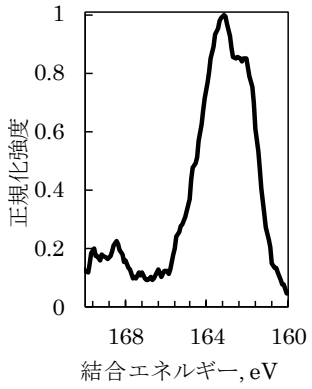


Fig. 7　T-11 を用いて製造した加工物

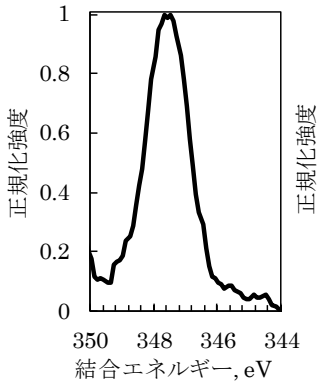
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

Table 3　加工物摺動部の XPS 分析結果（主要元素）

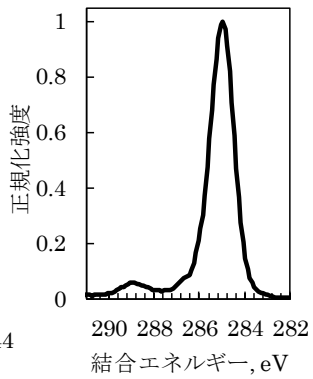
	C	O	P	S	Ca	Fe	Zn	Others
atom%	80.8	12.2	0.7	2.9	1.7	0.1	0.7	0.9



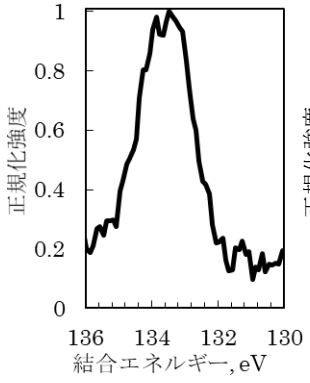
(a) S2p



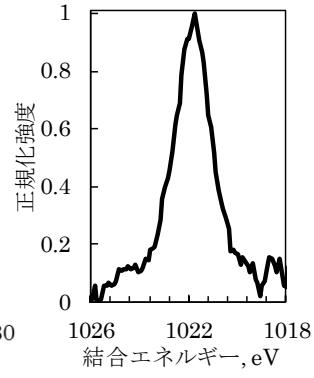
(b) Ca2p



(c) C1s



(d) P2p



(e) Zn2p

Fig. 8　加工物摺動部の
XPS 分析結果（結合エネルギー）

4. おわりに

難加工とされるステンレス鋼のしごき加工において、従来の塩素系加工油と同等以上の性能を有する高性能な塩素フリー加工油の開発に成功した。1 章で述べたとおり、国内では塩素系加工油に対する厳しい法的規制は未だないが、我々を取り巻く状況を鑑みるに、環境に対する規制は厳しくなることはあっても緩和されることはない。よって、今後も更なる規制強化が行われると推測される。そのような状況に直面する前から将来の規制動向を見据えた対策を事前にとることは、環境負荷低減策の早期実施や規制強化による産業の一時的停滞の回避という側面からも重要と考えられる。

ものづくりにおいて性能と環境、そしてコストを考える中で、今回開発した塩素フリー加工油が一つの選択肢となるならば幸いである。そして、我々は日々進化する潤滑油添加剤や表面処理を活用し、より一層の優れた潤滑技術を開発するためにも引き続き研鑽を積みたい。

1) 河合望, 堂田邦明, トライボロジスト, 30, (2), 96 (1985).
2) 潤滑油協会, “潤滑油リサイクルハンドブック”, (2000).
3) 岡田美津雄, トライボロジスト, 45, (11), 783 (2000).
4) 横田秀雄, 塑性と加工, 46, (528), 11 (2005).
5) T. Mang, “Encyclopedia of Lubricants and Lubrication”、(2014) Springer.
6) 全国工作油剤工業組合, 全工油 NET　塩素フリー関連情報. http://www.zenkoyu.or.jp/enso.html
7) 牧正幸, 森政樹, 北村憲彦, 山本索充, 村尾卓児, 第 57 回塑性加工連合講演会, 404T (2006).
8) 横田秀雄, 遠藤和彦, 亀塚大, 金井亮, トライボロジー会議 1999 秋, 281 (1999).
9) J.L. Andreasen, N. Bay, M. Andersen, E. Christensen, N. Bjerrum, Wear, 207, 1 (1997).
10) T. Ohmori, K. Kitamura, A. Danno, M. Kawamura、Wear, 155, 183 (1992).
11) 森誠之, 堀恭平, 玉井康勝, トライボロジスト, 27, (7), 505 (1982).
12) 若林利明, 横田秀雄, 岡嶋稔, 小倉茂稔, トライボロジスト, 39, (9), 784 (1993).
13) T. Takaki, K. Kitamura, J. Shibata, Mech. Eng. J., 5, (2)、1 (2018).
14) P. Njiwa, C. Minfray, T. L. Mogne, B. Vacher, J. M. Martin, S. Matsui, M. Mishima, Tribol. Lett., 44, 19 (2011).
15) N. Han, L. Shui, W. Liu, Q. Xue, Y. Sun, Tribol. Lett. 14, (4), 269 (2003).
16) E. S. Yamaguchi, P. R. Ryason, Tribol. Trans., 46, (4), 534 (2003).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

設備保全

[2D09-11] 設備保全 3

司会:髙本 仁(ENEOS(株))

2020年11月13日(金) 13:15 〜 14:00 D会場 (3F・中会議室D1-2)

[2D09] 熱交換器汚れを低減する添加剤に関する検討

〇深津 直矢[1]、飯塚 喜啓[1]、岩船 聖敏[1]、新井 涼[1]、小森 一幸[1] （1. コスモ石油株式会社　中央研究所　環境技術グループ）

13:15 〜　13:30

[2D10] 高温流体プロセス模擬装置を用いた熱交換器汚れの評価

〇飯塚 喜啓[1]、深津 直矢[1]、小森 一幸[1] （1. コスモ石油株式会社）

13:30 〜　13:45

[2D11] 排水処理設備の能力を診断するモバイル装置の活用事例

〇斎藤 勇人[1]、豊田 光宏[1]、小森 一幸[1] （1. コスモ石油株式会社　中央研究所　環境技術グループ）

13:45 〜　14:00

©公益社団法人 石油学会

熱交換器汚れを低減する添加剤に関する検討

（コスモ石油）○深津 直矢・飯塚 喜啓・岩船 聖敏・新井 涼・小森 一幸

1. 緒言

石油精製設備の安全・安定操業を考える上で、装置内の汚れや閉塞の問題はしばしば取り上げられる重大な問題である。特に熱交換器内に汚れが堆積することで生じる熱効率の低下は、加熱炉における負荷の増大や処理量の低下を招き、精製コスト増大や生産性低下につながる。このような状況を防ぐためには、熱交換器の汚れや閉塞に関して回避、抑制策の技術開発が必要である。

既報[1]では、汚れ成分とそれを溶出する石油精製留分に着目し評価検討を行った。本報では既報同様、熱交換器の汚れの程度および添加剤の使用を想定して流動接触分解装置(FCC)を対象とした。汚れ成分と添加剤の親和性をHansen溶解度パラメータ(Hansen Solubility Parameter：以下、HSP)[2]を用いて評価し、汚れ成分と親和性の高い添加剤を原料油に混合することで汚れ付着の低減を図った。添加剤混合による汚れ低減効果の確認は熱交換器をラボスケールで模擬した高温流体プロセス装置(Hot Liquid Process Simulator：以下、HLPS)を用いて検証した。

2. 実験

熱交換器の汚れと添加剤の親和性を確認するため、対象の実装置(FCC)の熱交換器から採取した汚れと添加剤の HSP を測定した。添加剤には異なる HSP、分子構造を有しているものを用いた。HSP は物質間の親和性を示す指標である。溶質(汚れ)の持つ溶解に係る相互作用半径と各々の添加剤との HSP 値の差の比(以下、RED)の値が小さいほど親和性が高くなる。このため、今回は汚れに対する添加剤の RED が異なる数種類の基材を選定した。

次に、HLPS を用いて汚れの付着実験を実施した。実験で用いた装置の構成図を図 1 に示す。

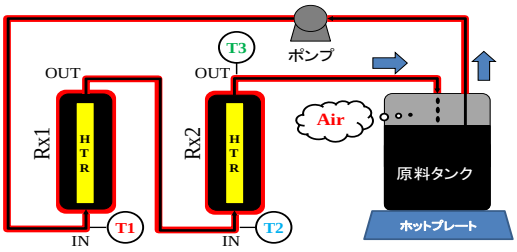


図 1　HLPS 構成図

原料油を一定の熱量で加熱したヒータ部(Rx2)に流通しつつ、ヒータ部出口温度(T3)の温度を連続的に測定することで、添加剤混合時の効果を評価した。汚れの付着が進行することで T3 の温度は時間経過と共に低下していく。この温度低下(測定開始時との温度差)が小さいほど汚れの付着が少ないと判断した。

3. 結果および考察

表 1 に今回使用した各添加剤の汚れに対する RED を示す。RED ≦ 1 の場合、一般的に溶質に対し分散、あるいは溶解させる作用が大きくなると考えられるため、RED ≦ 1 の添加剤は汚れが付着しづらくなると考えた。反対に RED > 1 の添加剤については汚れの低減効果は小さくなると考えた。

表 1 各添加剤の汚れに対する RED

	添加剤A	添加剤B	添加剤C	添加剤D
汚れに対する RED	0.4	0.4	1.3	0.8

	添加剤E	添加剤F	添加剤G
汚れに対する RED	0.9	0.7	0.7

次に、原料油および原料油に対し各添加剤を加えた場合について HLPS を用いて T3 部の温度推移を比較した結果を図 2 に示す。図 2 より原料油単独に比べ RED ≦ 1 である添加剤を加えることで所定の時間の温度低下を抑えられていること確認した。対して、RED > 1 の添加剤の場合ほとんど効果は見られないことを確認した。

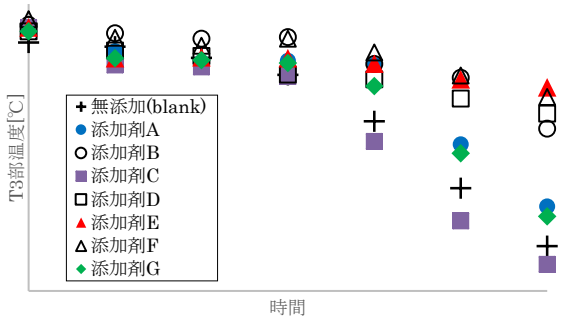


図2 各測定における T_3 温度の推移

4. 結言

熱交換器への汚れ付着を低減する目的で、HSP を利用することで汚れと親和性の高い添加剤を選定し、その汚れ低減効果を HLPS にて確認した。その結果、添加剤の混合による汚れ低減効果と、有効な添加剤の選定手段の一つとして HSP が利用できる可能性が示唆された。

1) 深津ら, 第 49 回石油・石油化学討論会 1E02, 2018
2) C. M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters A User's Handbook Second Edition*, 2007

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

高温流体プロセス模擬装置を用いた熱交換器汚れの評価

（コスモ石油）○飯塚（いいつか）　喜啓（よしひろ）・深津（ふかつ）　直矢（なおや）・小森（こもり）　一幸（かずゆき）

1. 緒言

貴重な石油資源を有効に活用し、かつ高い競争力を得るためには石油精製装置における効率的な熱エネルギーの使用が重要である。石油精製プロセスをはじめとした化学プラントを構成する機器の中でも、廃熱を回収・利用することのできる熱交換器は必要不可欠な機器であり、プロセスに必要となる熱エネルギーの多くを担っている。一方で、熱交換器はプロセスの連続運転に伴って伝熱効率低下や圧力損失増加といった課題を生じることもあり、装置によっては連続運転のボトルネックとなることさえある。一般に上記のような課題は熱交換器内部の汚れによって引き起こされることが多く、汚れ発生原因の一つとして流体中に溶解した酸素の影響が指摘[1),2)]されている。そして溶存酸素をはじめとした汚れの原因検討、対策検討を行うためには、メカニズム解明はもちろんのこと、実際の熱交換器に即した形での検証も極めて重要である。

以上の背景から、本研究ではプロセス流体が熱交換器伝熱面に形成する汚れの影響について、ラボスケールのプロセス模擬装置を用い、特に溶存酸素有無に着目した検討を行った。

2. 実験

熱交換器における汚れの形成と伝熱変化を評価するため、溶存酸素濃度の異なる原料（内部流体）についてラボスケールの高温流体プロセス模擬装置（Hot Liquid Process Simulator）を用いて検討を行った。

図1に装置の概要を示す。模擬装置は、主に原料タンク、ヒーターチューブ、ポンプで構成され、ヒーターチューブを加熱することで流通する原料を昇温する構造である。ヒーターチューブ自体の温度はチューブ内部の熱電対で制御するため常に一定の温度に保たれるが、原料が受け取る熱量はヒーターチューブ－原料間の熱伝導率に依存する。このため、連続的に原料を通液すると、時間経過とともにヒーターチューブ管壁に汚れが付着し、汚れ成分の熱抵抗により原料が受け取る熱量が減少するため出口温度（出口油温）が低下する。本検討では時間経過と出口油温の推移を汚れの指標として用いた。

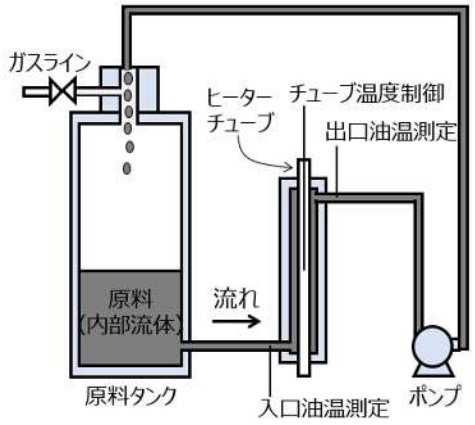


図1　高温流体プロセス模擬装置概要

3. 結果及び考察

図2に模擬装置を用いて汚れ評価を実施した結果を示す。時間経過とともに汚れが堆積していき、原料へ伝わる熱量が減少するため、運転開始時と運転終了時の油温の差が大きいほど汚れの堆積量が多く、小さいほど汚れが少ないと判断できる。

実験の結果、酸素を極力除去した条件では一定時間連続通液した後も、ほとんど出口温度の低下を生じなかった。一方で原料タンクに酸素を導入し、溶存酸素量を増加させた条件では著しい温度低下を生じた。また、実験終了後にヒーターチューブ及び出口配管の開放点検を行ったところ、明らかに汚れ物質が付着・堆積していることを目視にて確認した。

これらの実験結果から、原料に酸素が含まれることで熱交換器において汚れ形成が助長されること、及び模擬装置を用いることで伝熱に与える影響を評価可能であることを確認した。

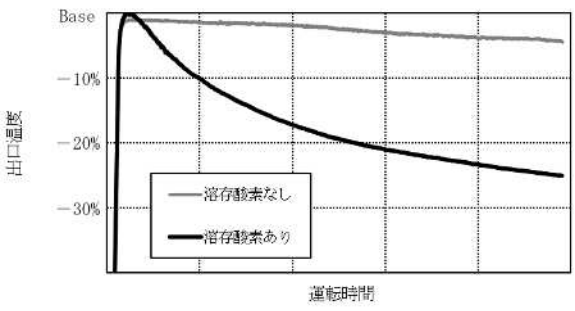


図2　出口油温の推移

1)　Koga, Y., *J. Jpn. Oil Chem.*, 7, 5 (1958).
2)　Braun, R., *Corrosion 77*, 106(1977).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

排水処理設備の能力を診断するモバイル装置の活用事例

（コスモ石油）○斎藤（さいとう） 勇人（はやと）　豊田（とよだ） 光宏（みつひろ）　小森（こもり） 一幸（かずゆき）

1.緒言

排水処理設備は環境規制を遵守するために製油所運営に欠かせない必要な設備である。排水処理設備では微生物の反応を利用する生物処理設備が用いられることが多いが、微生物の処理であるため通常と異なる排水を受け入れた際は処理に影響を及ぼす場合がある。そして、微生物の処理であるため現状能力の把握や不具合からの機能回復に時間を要するという課題がある。

生物処理設備の微生物の活性を把握する為には排水や活性汚泥をサンプリングし、分析及び活性評価を行うが、通常は回分法による評価が行われる。しかし、回分法では連続的に排水を処理した場合の影響を確認することができない。そこで、生物処理槽を現場で簡易に評価することが出来る持ち運び可能なモバイル装置を開発した。

本研究では、モバイル装置の活用事例について報告する。

2.モバイル装置開発のポイント

モバイル装置を作製するにあたり、以下の 2 点を開発のポイントとした。

1)持ち運びを容易にする。

生物処理槽、沈殿槽、ポンプ等をスーツケースに収まる程度のスケールとして、持ち運びを可能とする。

2)実機と同等の滞留時間を有する流通系評価とする。

生物処理槽の容積や排水の流入時間等を実機と等倍で縮小する事により実機と同様の処理を再現し、能力評価出来るようにする。又、様々な大きさの生物処理槽に対応可能にするため容量を変更出来るようにする。

上記ポイントを反映させたモバイル装置を製作した。図 1 にモバイル装置の概要を示す。モバイル装置は生物処理槽と沈殿槽を有する標準活性汚泥法を標準とするが、昨今、生物処理設備として標準活性汚泥法だけでなく流動床法の適応が増えている。そのため、生物処理槽のみを使用することにより、流動床の評価もできる構造とした。

3.モバイル装置の活用事例

製油所の通常運転時は使用していない薬剤を整備作業で使用することになった。そのため、薬剤を含む排水を排水処理設備で処理することでの微生物の活性への影響について回分法とモバイル装置を用いて評価した。

評価 1)　回分法において、製油所排水と活性汚泥と薬剤を用いて薬剤の濃度影響を評価した。

評価 2)　モバイル装置において、連続的に薬剤を含む排水を処理した場合の影響を評価した。

回分法で一時的に薬剤を含む排水を処理した場合の活性汚泥に対する薬剤濃度の影響を確認することができた。そして、回分法で処理可能と判断された薬剤濃度を含む排水を流通系のモバイル装置で評価した。その結果、連続的に薬剤を含む排水を処理した場合でも活性が維持され、実際の排水処理設備で処理可能な薬剤濃度を確認することができた。

4.まとめ

回分法と開発した流通系のモバイル装置を用いて、整備作業で使用する薬剤の生物処理設備への影響について評価した。回分法とモバイル装置を合わせて評価することで、実際の排水処理設備の処理を想定した評価を効率的に評価可能であることを確認した。今後も整備排水など通常と異なる排水を受け入れる際は、モバイル装置で事前評価を行うことで、排水処理設備の安定運転や不具合防止に役立てていく予定である。

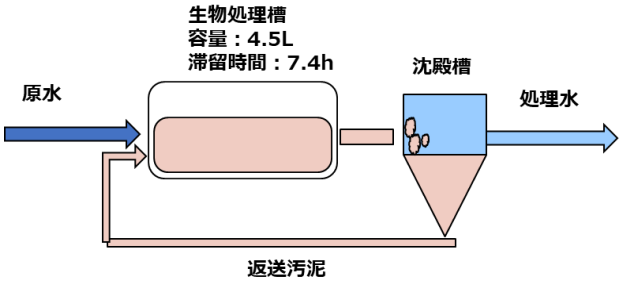


図 1　モバイル装置概要

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

バイオマス利用

[2E06-09] バイオマス利用 1

司会:宮地 輝光(東京工業大学)

2020年11月13日(金) 13:15 〜 14:15 E会場 (3F・中会議室E1-2)

[2E06] 固体触媒によるキチンから乳酸への変換技術

○山口 有朋[1]、クンアサ コドチャコン[1,2]、レウブロイチャロエン プラサート[2]、山崎 清行[1]、三村 直樹[1]、佐藤 修[1] （1. 産業技術総合研究所、2. チュラロンコン大学）

13:15 〜 13:30

[2E07] 高圧二酸化炭素下における高温メタノール水溶液中でのバイオマスモデル部位の加溶媒分解反応

○谷口 賢吉[1]、七尾 英孝[1]、佐藤 修[2]、山口 有朋[2]、白井 誠之[1,2] （1. 岩手大学大学院総合科学研究科、2. （国研）産業技術総合研究所 化学プロセス研究部門）

13:30 〜 13:45

[2E08] 木質バイオマスの熱分解ガス化に対する鉄鉱石共存の効果

廣田 順哉[1]、○戸髙 昌俊[1]、昆 竜矢[1]、斉間 等[1]、茂木 康弘[2] （1. 九州大学、2. JFEスチール株式会社）

13:45 〜 14:00

[2E09] 貴金属系複合触媒によるプロリンの水素化

○加来 知奈実[1]、菅沼 学史[1]、辻 悦司[1]、片田 直伸[1] （1. 鳥取大学グリーン・サスティナブル・ケミストリー研究センター）

14:00 〜 14:15

©公益社団法人 石油学会

固体触媒によるキチンから乳酸への変換技術

(産総研*・チュラロンコン大学**)
○山口 有朋（やまぐちありとも）*・Kun-asa Kodchakon*,**・Reubroycharoen Prasert**・
山崎 清行（やまざききよゆき）*・三村 直樹（みむらなおき）*・佐藤 修（さとうおさむ）*

1. 緒言

現在石油から作られているプラスチックの代替化成品を製造可能なことから、バイオマスから化成品原料への変換技術開発が進められている。カニなどの甲殻類の外殻に多く含まれるキチンは、自然界で多量に生成するものの、ほとんど有効利用されておらず、キチンを有用化学物質に変換する技術開発が求められている。

生分解性プラスチックの原料となる乳酸は、現在トウモロコシやサトウキビの発酵により製造されているが、生成物である乳酸自体が菌体の活性を低下させる問題がある。また、木質系バイオマスに多く含まれるセルロースから、固体触媒を利用して乳酸に変換する技術は報告されている[1]。しかし、現在有効利用されていないキチンから触媒を用いた乳酸への変換技術は報告されていない。そこで本研究では、様々な固体触媒を用いてキチンから乳酸を製造する技術開発を行った。

2. 実験

触媒として、MgO、Al_2O_3、ZrO_2、CeO_2、ZnO、TiO_2、および SiO_2 を用いた。キチンの変換反応は、内容積 100 cm^3 の回分式反応器を用いて行った。反応器内にキチン 0.5 g、水 50 g、触媒 0.5 g を導入し、反応器内を窒素ガスで置換した。反応温度（533 K）で 6 時間反応させ、冷却後にろ過により固液分離を行った。液体中に含まれる成分を HPLC により定量した。また、溶液中の全有機炭素（TOC）を全有機炭素計により測定した。生成物の収率および TOC は、キチンに含まれる炭素モル数を基準として計算した。反応後の触媒を、XRD および TG-DTA を用いて分析した。

3. 結果および考察

キチンを反応物として 533 K にて様々な固体触媒を用いて反応させた結果を Table 1 に示す。触媒を添加しない反応でも酢酸が生成した。キチンは N-アセチルグルコサミンを構成成分とする多糖であり、N-アセチル基の脱アセチル反応により酢酸が生成したと考えられる。乳酸の収率は、触媒を使用しないとき 1.5%であったが、MgO、Al_2O_3、ZrO_2、および ZnO を加えたとき収率が向上した。特に MgO を触媒として用いたときに最も高い乳酸収率（10.8%）が得られた。この反応に MgO の塩基性が有効であると考えられる。XRD および TG-DTA 測定から、反応後に回収した固体残渣は $Mg(OH)_2$ であることが分かった。つまり、触媒として用いた MgO は、反応中に $Mg(OH)_2$ に変化していることが明らかとなった。触媒の再利用性を検討したところ、乳酸収率が低下することなく、繰り返し使用可能であることが分かった。

MgO 触媒を用いてキチンから乳酸への変換反応が可能であることが示された。

Table 1 Yield of products and total organic carbon in the liquid fraction from conversion of chitin with various metal oxide catalysts (chitin 0.5 g, catalyst 0.5 g, water 50 g, 533 K, 6 h)

Catalyst	TOC / %	Yield / %	
		Acetic acid	Lactic acid
MgO	57.4	13.5	10.8
Al_2O_3	51.9	14.5	6.2
ZrO_2	53.1	14.3	3.9
ZnO	50.5	13.9	3.4
CeO_2	53.2	14.1	0.7
TiO_2	46.4	13.1	0.4
SiO_2	47.6	13.1	1.4
No	49.5	14.6	1.5

1) Wattanapaphawong, P., Reubroycharoen, P., Yamaguchi, A., *RSC Adv.*, **7**, 18561 (2017).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

高圧二酸化炭素下における高温メタノール水溶液中でのバイオマスモデル部位の加溶媒分解反応

(岩手大[*1]・産総研[*2]) ○谷口 賢吉[*1]・七尾 英孝[*1]・佐藤 修[*2]・山口 有朋[*2]・白井 誠之[*1,*2]

1. 緒 言

多くの化成品原料が化石資源である石油資源から生産されている。持続可能な物質生産プロセスの構築のために、木質バイオマスを用いた化成品原料合成の研究が広く行われている。木質バイオマスはセルロース、ヘミセルロース、リグニンの 3 成分で主に構成されている。リグニンは、芳香環がエーテル結合や炭素-炭素結合など、様々な結合様式でランダムに結合した構造をしており、リグニンの部分分解により芳香族化合物が得られる[1]。構造的には、リグニンのエーテル結合部位を低級アルコールにより加溶媒分解させることで、エーテルへの低分子化が期待できる。リグニン中のエーテル結合のひとつにα-O-4 結合がある。本研究では、リグニンのα-O-4 結合部位モデル化合物として、ベンジルフェニルエーテルを用いて、高温メタノール水溶液中での加溶媒分解反応について検討した。

2. 実 験

加溶媒分解反応は、バッチ式ステンレス製反応管 (6 cm^3) を用いて行った。反応管内にベンジルフェニルエーテル 0.1 mmol、メタノール 0.0 -3.0 mL および水 0.0 -3.0 mL を加えた。管内を窒素置換し、サンドバスを用いて反応管を所定の温度に昇温し、所定の時間処理した。二酸化炭素を導入した反応は、窒素置換したのちに反応管内に二酸化炭素を導入 (導入温度 323 K) し、サンドバスで所定の時間処理した。反応管を水冷・減圧し反応を終了させ、反応溶液を回収し、回収液をガスクロマトグラフ (GC-FID) にて分析した。

3. 結果と考察

反応温度 573 K で 30 分、ベンジルフェニルエーテルをメタノール水溶液中で処理した結果を図 1 に示す。水溶媒（メタノールモル分率 0）では、ベンジルアルコールとフェノールが得られ、加水分解反応が進行した。メタノール溶媒中では、フェノールとトルエンが生成し、熱分解反応が進行した。メタノリシス反応は進行しなかった。メタノール水溶液中では、ベンジルアルコールとフェノール、トルエンに加え、ベンジルメチルエーテルが生成した。水 2.0 mL とメタノール 1.0 mL を混合した際に単環芳香族化合物が 43.0±4.3%、ベンジルメチルエーテルの収率として 5.8±0.7%得られ最大になった。

ベンジルフェニルエーテルとメタノールの反応であるメタノリシス反応は、メタノールのみでは進行せず、水とメタノールが共存するメタノール水溶液中で進行することが示された。

系内に二酸化炭素を添加し、加溶媒分解反応に及ぼす添加効果について調べた。水（2.0 mL）とメタノール（1.0 mL）と共に 323 K で 10 MPa の二酸化炭素を添加し、反応温度 573 K、反応時間 30 分でベンジルフェニルエーテルを処理すると単環芳香族化合物が 65.1±2.3%、ベンジルメチルエーテルの収率が 14.8±0.7%へ向上した。導入した二酸化炭素と水により炭酸が生成し、炭酸由来のプロトン生成により系内のプロトン量が増加し、加溶媒分解反応が促進されたと考えている。

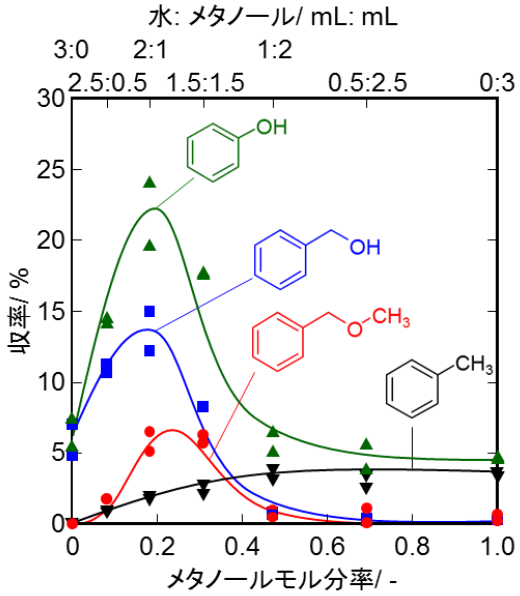


図 1. ベンジルフェニルエーテルの加溶媒分解反応における水/メタノール混合比の影響
ベンジルメチルエーテル（●）、ベンジルアルコール（■）、フェノール（▲）、トルエン（▼）
反応温度 573 K、反応時間 30 分、水：メタノール = 3.0：0.0 - 0.0：3.0 (mL：mL)（0.17: 0.0– 0.0: 0.07 (mol: mol)）

4. 参考文献

[1] A. Yamaguchi, N. Mimura, M. Shirai and O. Sato, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2019, **62**, 228-233.

本研究は JSPS 科研費 18H03421 の助成を受けたものです。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

木質バイオマスの熱分解ガス化に対する鉄鉱石共存の効果

（九州大学*，JFE スチール**）廣田順哉*，○戸髙昌俊*，昆竜也*，斉間等*，茂木康弘**

１．緒言

地球温暖化防止の観点からバイオマスエネルギーが注目されている。木質バイオマスは、熱分解により可燃性ガスを得られることが知られている[1-2]。一方で、ハンドリング等の観点から副生するタールを低減させることが必要である。

本研究では、様々なガス雰囲気下で木質バイオマス単独あるいは鉄鉱石の共存下で熱分解ガス化[3-4]を行い、ガス生成物等への影響を検討した。

２．実験方法

木質バイオマスとして 1mm 以下のスギ木粉を、110℃で 1hr 加熱し水分を除去し使用した。鉄鉱石はローブリバー鉱石を 500℃で 2 時間処理して結晶水を除去して使用した。スギ単独、あるいはスギと鉄鉱石の等重量混合物を成型し、熱分解ガス化反応に用いた。

熱分解は内径 26mmφの石英管を 900℃に加熱し、N_2 あるいは CO_2 流通下で試料を均熱帯に投入した。30 分間生成したガスを回収し、GC にて分析した。

タールは重量を測定後、炭素量を測定した。残渣（チャーと鉄鉱石の混合物）は、重量を測定後、炭素量測定および XRD 解析を行った。

３．結果および考察

Fig.1, Fig.2 に木質バイオマス単独でのガスの生成量および炭素収支に対するガス雰囲気の影響を示した。CO_2 雰囲気ではチャーが減少し、CO が増加していることが判る。添加 CO_2 量（22mmol/g）に比べ、排出されている CO_2 量（13mmol/g）が少なく、ネガティブ・エミッションが達成されている。

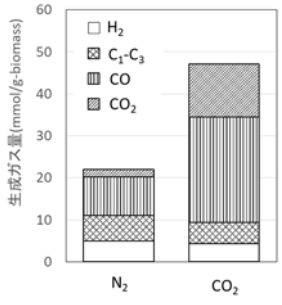


Fig.1 ガス生成物

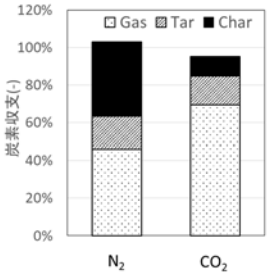


Fig.2 炭素収支

Fig.3, Fig.4 に窒素雰囲気における鉄鉱石の共存効果を示した。鉄鉱石により CO_2 以外のガス生成物に影響はないが、タールやチャーが減少している。熱分解後の鉄鉱石は XRD 測定から金属鉄とウスタイトの混合物であることが判明した。残渣重量，炭素量等から金属鉄割合を推定した。N_2 雰囲気では 97%が金属鉄であったが、CO_2 雰囲気では 40%であった。

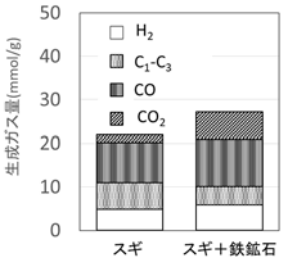


Fig.3 ガス生成物

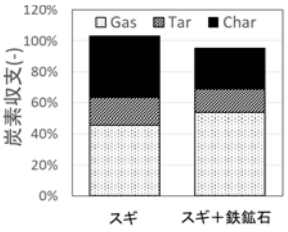


Fig.4 炭素収支

熱分解によって得られたガスは 12～22MJ/m3 の低位発熱量を有しており、燃料ガスとして利用可能である。一方、鉄鉱石を含む残渣は、そのまま製鉄所の焼結工程等で利用可能である。そこで燃料ガスおよび熱分解残渣（炭素分，鉄還元分）のエネルギー評価を行った。いずれのガス雰囲気でも、鉄鉱石の共存により総エネルギー量が増加した。これは鉄鉱石共存によりガス熱量およびチャーが減少するが、鉄鉱石の還元による化学エネルギー蓄積が、これを相殺して余りあることによる。

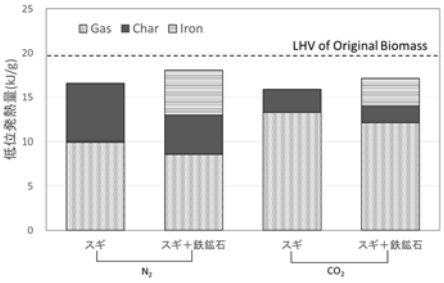


Fig.4 炭素収支

４．参考文献

1) S.Kudo et al.,Fuel 103(2013),64
2) 佐藤，日本エネルギー学会誌 87(2008),1031
3) 特開 2020-56065 号
4) 廣田ら，日本エネルギー学会誌 99(2020),165

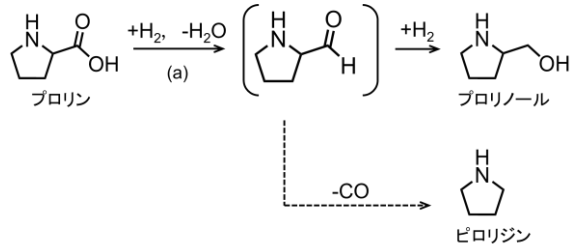
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

貴金属系複合触媒によるプロリンの水素化

かくちなみ　すがぬまさとし　つじえつし　かただなおのぶ
（鳥取大）○加来知奈実・菅沼学史・辻悦司・片田直伸

1．緒言

化成品，医薬品の原料として利用される含窒素化合物は石油化学原料にアンモニアを導入して合成されている．しかし，アンモニア製造も導入反応も高温高圧条件で行われるためエネルギー消費量が大きい．植物資源から製造可能なアミノ酸を利用できれば，アンモニア導入反応が不要で枯渇資源への依存度を低減できる．プロリンはカルボキシ基の水素化で有機触媒や医薬品化合物などに利用されるプロリノールへ変換可能であるが，既知の変換法では水素化アルミニウムリチウムを消費するためコストが高く廃棄物も生成する．そこで繰り返し使用可能で廃棄物を生まない固体触媒が望まれるが，高活性かつピロリジン骨格を分解しない選択性が求められる．MoO_x修飾Rh触媒は酸性条件下で一級アミンをもつアミノ酸の水素化に触媒活性を示す[1]．酸性条件ではアミノ酸のカルボキシ基のイオン化が抑制されるため水素化されやすくなると推測される．本研究ではこの原理を環状二級アミンであるプロリンに展開し，担持貴金属にMoO_xを添加した触媒を用いてリン酸を加えた条件でのL-プロリンの水素化を行った(スキーム1).



スキーム1　プロリンの水素化

2．実験

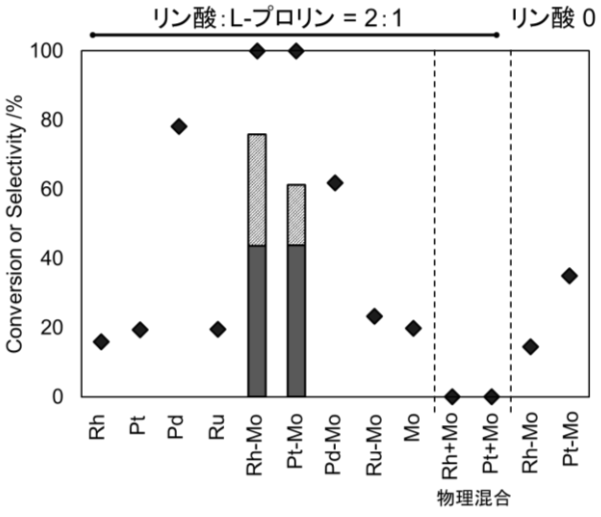
Rh/Al_2O_3，Pt/Al_2O_3，Pd/Al_2O_3，Ru/Al_2O_3 (担持量5 wt%，以後Rh，Pt，Pd，Ruと表記) に0.625 wt%のMoに相当する$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$を水溶液中で含浸担持させた後，110˚Cで一晩以上乾燥，500˚Cで3 h焼成，400˚Cで3 h水素還元を行った (Rh-Mo，Pt-Mo，Pd-Mo，Ru-Moと表記)．比較のためにMoO_x/Al_2O_3 (Moと表記) も調製した．金属粒子をTEMで観察した．300˚Cで還元した後，50˚CでCO化学吸着量を測定し，吸着CO/Metalモル比を算出した．反応は0.1 mol L^{-1}のL-プロリン水溶液2 gに触媒0.02 g，リン酸を添加する場合には0.4 mmolを加え，水素2 MPa中110˚Cで1.5 h攪拌して行った．生成物はFID-GCで分析した．

3．結果および考察

表1に金属平均粒子径と吸着CO/Metalモル比を示す．いずれの触媒もMoO_x添加後も小さい粒子径を維持していた．Rh，PtではMoO_x添加によって吸着CO/Metalモル比は変化しなかったが，Pd，Ruでは減少した．図1にL-プロリン水素化におけるMoO_x添加の影響を示す．リン酸共存下，MoO_xなしの触媒ではプロリノールやピロリジンといった水素化生成物は見られなかった．Rh-Mo, Pt-Moでは転化率が100%でプロリノール選択率は44%だった．ピロリジンも副生した．他方，Pd-Mo，Ru-Moではプロリノールが生成しなかった．Moのみ，およびRhとMo，PtとMoで物理混合した場合は反応が進行しなかった．リン酸を添加しないときにはRh-Mo, Pt-Mo上でも転化率は低く，プロリノールも生成しなかった．リン酸の添加は溶液中の酸性を維持しプロリンのカルボキシ基のイオン化を抑制するため，ヒドリド種の求核攻撃を受けやすくなり水素化が進行しやすくなったと考えられる．触媒上に吸着させた酢酸 (カルボン酸のモデル) の水素化過程を観測した*in-situ* IR解析は，MoO_xがプロリン中のカルボキシ基の水素化 (スキーム1, (a)) を促進するので，Rh-Mo，Pt-Moはプロリノールを生成したことを示唆している．

表1　金属粒子径と吸着CO/Metalモル比

	平均粒子径 / nm		吸着CO/Metal モル比	
	Mo無	Mo有	Mo無	Mo有
Pt	3.0	2.4	0.23	0.20
Rh	2.8	2.9	0.43	0.47
Pd	3.1	2.5	0.44	0.11
Ru	3.5	3.4	0.14	0.02



◆：転化率，■：プロリノール選択率，▨：ピロリジン選択率

図1　L-プロリン水素化 (110˚C，H_2 2 MPa，1.5 h)

謝辞　本研究の一部はJSPS科研費18K14261の助成を受けた．

1) Tamura, M., Tamura, R., Takeda, Y., Nakagawa, Y., Tomishige, K., *Chem. Eur. J.*, **21**, 3097 (2015)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

資源開発

[2F09] 資源開発 4

司会:中川 裕幸(石油資源開発(株))

2020年11月13日(金) 13:15 〜 14:00 F会場 (3F・中会議室F1-2)

[2F09] 熊本地域におけるエネルギー資源とその現状

○松田 博貴[1] （1. 熊本大学大学院先端科学研究部）

13:15 〜　14:00

©公益社団法人 石油学会

熊本地域におけるエネルギー資源とその現状

（熊本大学大学院先端科学研究部）　○松田 博貴

熊本地域では，かつては三池炭鉱や天草炭田などで石炭採掘が活発に行われ，また天草下島では基礎試錐「天草」が掘削されたりしたが，現在ではこれら化石燃料の探鉱・開発はない。一方，水力・地熱をはじめとした再生可能エネルギーの利用は，古くより行われてきたが，特に近年は太陽光・風力等のエネルギー資源開発が活発である。講演では，熊本地域における化石燃料と再生可能エネルギー資源について概観すると共に，その現状と課題について講演する。

1. 石炭資源

三池炭鉱：三井三池炭鉱は，県北荒尾市と隣接する福岡県大牟田市にまたがる我が国最大の炭鉱である。三池炭鉱は江戸時代後期（1700 年代前半）から採掘が始められ，明治 6（1873）年には明治政府の官営事業となり，その後，明治 22（1889）年に三井財閥に払い下げられた。平成 9（1997）年に閉山するまで，三池炭鉱の石炭は，明治初期には我が国の近代化に多大な貢献をすると共に，その後も重要なエネルギー資源として利用された。昭和 45（1970）年の年間出炭量は 650 万トンに達し，総出炭量は約 3 億トンに及ぶ（冨田ほか，2008）。石炭層は，古第三系大牟田層群米ノ山層・稲荷層・七浦層，ならびに万田層群勝立層に 10 層準挟在され，このうち主要な石炭層は，稲荷層の三池本層，七浦層の三池上層，ならびに勝立層の第二上層であり，三池本層の最大層厚は 5m を超える。採掘は当初陸域の地下でのみなされていたが，その後次第に西に移動し，最終的には有明海の沖合海底で採炭されるようになった。現在，宮原坑や万田坑，ならびに三池炭鉱専用鉄道敷の跡などは，世界遺産「明治日本の産業革命遺産」の構成資産となっている。

天草炭田：天草下島の古第三系本渡層群砥石層には石炭層が挟在され，江戸時代後期には既に発見されていた。明治初頭から採掘され，北部炭田（逆瀬川坑・志岐坑など）・中部炭田（今富坑など）・南部炭田（魚貫坑・烏帽子坑など）で採炭された。天草炭田には大手企業の進出はなく，主に地元資本の中小規模炭鉱が主体であった。しかし炭質はきわめて良好で，特に魚貫坑などから採炭された無煙炭はキラ（綺羅）炭と呼ばれていた。可採埋蔵量は 7,400 万トンとされ，年間最大出炭量は 40 万トン（昭和 36（1961）年度）に達した。昭和 50（1975）年に志岐坑を最後にすべての炭鉱が閉山され，現在ではその遺構のみを見ることができる。

天草炭田烏帽子坑跡（近代化産業遺産・土木遺産；天草市牛深町下須島）.

2. 石油・天然ガス資源

天草諸島には，広く白亜系姫浦層群と古第三系の地層群が分布する。これらの地層は，我が国の炭化水素鉱床の有望な探鉱対象の一つである北海道白亜系蝦夷層群と古第三系石狩層群と同時代のものであり，岩相も類似する。しかしながら，天草地域では炭化水素鉱床の探鉱活動はほとんど行われてはこなかった。その中で影山・鈴木（1961）は，これらの地層群の概査を行い，姫浦層群と古第三系弥勒層群白岳層の油徴・油臭について報告した。そして昭和 47（1972）年度には，姫浦層群を対象として基礎試錐「天草」（掘削深度；2,807m）が本渡ドーム（天草市亀場町食場）で掘削され，特筆すべき油徴はなかったものの根源岩の発達が認められた（阿竹，1973）。近年，清野ほか（2020）は天草上島姫戸町付近に分布する姫浦層群泥質岩の油徴を報告すると共に，その石油生成ポテンシャルについて検討し，現在は既に熟成後期から過熟成の段階に達しているものの，初生的には石油生成ポテンシャルを有していたと考

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

姫浦層群からの石油の浸出（上天草市姫戸町小島；清野ほか，2020）.

えられ，より広域的に，また地下試料を検討する必要があることを指摘した。

この他に石油・天然ガス資源関連施設として，九州には多くの国家石油備蓄基地（白島・上五島・志布志・串木野），国家石油ガス備蓄基地（福島），ならびに民間石油備蓄（JX 喜入）があるが，熊本県には設置されていない。また大規模な石油製油所も位置しない。

3. 再生可能エネルギー

九州は豊かな自然に恵まれ，豊富な降水量と大小河川の発達があり，古くから水力を中心に再生可能エネルギーの利用があった。また近年では，豊かな日照や良好な風況を活用しての太陽光発電や風力発電などが進んできている。

水力：熊本県内では，大規模な水力発電所は少ないものの豊かな水資源を利用して，大正時代から多くの水力発電所が作られ，白川水系南阿蘇村立野の黒川第一発電所（大正 3 年，42.2MW）を皮切りに，菊池川水系菊池川第三発電所（大正 7 年，2.8MW），緑川水系大井早発電所（大正 11 年，3.2MW），そして球磨川水系白水滝発電所（大正 15 年，4.1MW）が建設された。また筑後川水系杖立川でも，昭和 2 年に小国発電所（7.8MW）が建設された。現在，県内最大の水力発電所は球磨川水系の大平発電所（揚水式；昭和 50 年，500MW）である。これらは九州電力㈱によるものであるが，これ以外にも県企業局（市房第一発電所；昭和 35 年，15.1MW など），チッソ㈱（内谷第一発電所；昭和 25 年，16.5MW など）や電源開発㈱（現 J-POWER）（瀬戸石発電所；昭和 33 年，20MW）などがある。

地熱：九州には活発な活動を続ける活火山が多く位置し，また熊本県は，シンボルでもある阿蘇山を中心に「火の国くまもと」として知られる。しかしながら，隣接する大分県九重地域（八丁原発電所，112MW；滝上発電所，27.5MW など）や鹿児島県霧島地域（大霧発電所，30MW）や指宿地域（山川発電所，26.5MW）では地熱資源が利用されているものの，県内ではほとんど活用されておらず，小規模なものにとどまっている（例えば，小国町わいた地熱発電所，2.0MW）。小国地域では，これまでも地熱発電所計画はあったが，地域の合意形成に至らず計画中止に至っている。

太陽光発電：太陽光発電の余剰電力買取制度とその後の固定価格買取制度（FIT 制度）により，日照条件に恵まれた九州では太陽光発電が急速に普及した。熊本県内でも多くの太陽光発電所が設置され，出力 10MW 以上のメガソーラー（大規模太陽光発電所）は，現在，CS 益城町発電所（出力 47.7MW），熊本山鹿ソーラーパーク A・B・C（総出力 39.3MW），芦北太陽光発電所（出力 21.5MW）

九州電力黒川第一発電所（出力 42.2MW；南阿蘇村立野）。熊本県最初の本格的な水力発電所.

現在稼働中の県内最大のメガソーラーである CS 益城町発電所（出力 47.7MW；益城町上陣）.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

がある。さらに建設中・計画中のメガソーラーとして，熊本山鹿ソーラーパーク D（出力 11.8MW）JRE 山都高森太陽光発電所（出力 80MW），JRE 阿蘇高森太陽光発電所（出力 62.5MW），一条メガソーラー水俣太陽光発電所（出力 50.9MW），一条メガソーラー熊本菊池太陽光発電所（出力 45MW）などが挙げられる。

風力：熊本県内における風力発電は，太陽光発電と比較し小規模なものが多く，稼働中の 5MW 以上の風力発電所は，阿蘇にしはらウィンドファーム（出力 17.5MW）と阿蘇おぐにウィンドファーム（出力 8.5MW）のみである。しかし県南の人吉・肥薩地域の山地の稜線部や天草地域・阿蘇地域は風況がよく，森林が広がっていることから，近年，多くの風力発電所建設が計画されている。現在，調査･計画中の 20MW 以上（最大計画出力 140MW）の風力発電所は，人吉･肥薩地域（一部，鹿児島県）で 7 ヶ所，天草・阿蘇地域に各 1 ヶ所である。

阿蘇にしはらウィンドファーム（出力 17.5MW；西原村俵山）．県内最大の風力発電所．

バイオマス：まだ稼働数は少ないが，未利用の森林資源を活用したバイオマス発電も進んでいる。荒尾バイオマス発電所（出力 6.25MW）や日本製紙㈱の八代工場バイオマス発電所（出力 6.25MW）があり，また隣接する大牟田市には三川発電所（出力 50MW）が稼働中である。また八代港埋立地では，くまもと森林発電八代バイオマス発電所（出力 75MW）の建設準備が進んでいる。

4. 九州における現在のエネルギー状況

熊本県最大の発電所は，天草灘に面する天草下島苓北（れいほく）町の九州電力㈱苓北発電所（出力 1400MW）であり，海外炭を燃料とする火力発電所である。熊本県内の最大電力需要の約 6 割を賄う能力を有する。

九州は，前述のようにその気象条件や地形・地質的条件から，太陽光・風力・地熱・水力などの再生可能エネルギーの適地が豊富であり，その結果，FIT 制度導入後，太陽光発電などが飛躍的に増加した。一方，九州管内では玄界・川内両原子力発電所で 4 基の原発が稼働中であり，その総発電出力は 4140MW に達する。そのため九州の電源構成は，令和元（2019）年度には原子力 35%，火力 41%（LNG 等 11%，石炭 29%，石油等 0.1%），再生可能エネルギー等 23%（太陽光発電 11%，水力 4%など;九州電力，2020）であり，日本全体の電源構成（原子力 6%，石油 7%，石炭 32%，天然ガス 38%，再生可能エネルギー等 11%；平成 30（2018）年度）とは大きく異なり，原子力と再生可能エネルギーが大きな比率を占めている。そのため休日の日中等には，再生可能エネルギーの比率が 8 割近くに達する場合もあり，火力発電の抑制と揚水発電への活用により余剰電力対策を実施している（九州電力，2017）。しかしそれでも対応できない場合には，再生可能エネルギー発電の出力制御（出力抑制）を実施せざるを得ない状況（平成 30 年度計 26 回，令和元年度計 74 回）となっている。また周波数や系統電圧などにも課題が出てきている。このような現状から，今後はより一層のエネルギー源のベストミックス，火力発電の抑制や揚水発電の活用，あるいは大容量蓄電池の開発等が重要であると考えられる。

引用文献

阿竹宗彦，1973，基礎試錐「天草」．石油技術協会編，日本の石油鉱業と技術，169-174.

影山邦夫・鈴木尉元，1961，熊本県天草の石油徴候について．地質調査所月報，**12**，978-980.

清野隆太・松田博貴・黒川将貴・西田英毅・八木正彦，2020，熊本県上天草市姫戸町に分布する油徴を伴う上部白亜系姫浦層群泥質岩の有機地球化学的研究．堆積学研究，**78**，77-89.

九州電力，2017，九州電力における再エネ接続の現状と今後の対応．https://www.nedo.go.jp/content/100866078.pdf

九州電力，2020，当社の電源構成・CO2 排出係数．http://www.kyuden.co.jp/rate_adj_power_composition_co2.html

富田宰臣・下山正一・松浦浩久・宮崎一博・石橋毅・三木 孝，2008，大牟田地域の地質．地域地質研究報告（5 万分の 1 地質図幅），産総研地質調査総合センター，69p.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

ポスター sess.

[P14-26] ポスター sess. 2

2020年11月13日(金) 13:30 ～ 15:00 ポスター会場 (3F・小会議室H1-2)

[P14] アイテムセットマイニングを用いたメタン酸化カップリング反応における 低温活性を示す触媒組成の探索

○木下 卓明[1]、大山 順也[2]、芳田 嘉志[2]、藤間 淳[3]、宮里 一旗[3]、髙橋 ローレン[3]、高橋 啓介[3]、宇野 毅明[4]、西村 俊[5]、町田 正人[2] （1. 熊本大学大学院自然科学教育部、2. 熊本大学大学院先端科学研究部、3. 北海道大学大学院理学研究院化学部門、4. 国立情報学研究所、5. 北陸先端科学技術大学院大学）

13:30 ～ 15:00

[P15] 金属カチオン交換モンモリロナイトによるメタン酸化

○ショ セツテイ[1]、レ ソン ディン[1]、西村 俊[1] （1. 北陸先端科学技術大学院大学）

[P16] 分子状酸素を用いたメタン部分酸化反応中の銅モルデナイト触媒の In Situ XAFS-DRIFT解析

○平山 愛梨[1]、大山 順也[2]、芳田 嘉志[2]、町田 正人[2] （1. 熊本大学大学院自然科学教育部、2. 熊本大学大学院先端科学研究部）

[P17] メタンの部分酸化に活性を示す鉄含有ゼオライトの探索

○坂本 和輝[1]、大山 順也[2]、芳田 嘉志[2]、町田 正人[2] （1. 熊本大学大学院自然科学教育部、2. 熊本大学大学院先端科学研究部）

[P18] Ptナノ薄膜の構造と C_3H_8酸化活性

○塩盛 凌[1]、芳田 嘉志[2,3]、大山 順也[2,3]、町田 正人[2,3] （1. 熊本大学大学院 自然科学教育部 、2. 熊本大学大学院 先端科学研究部 、3. 京都大 ESICB）

[P19] 発光性 Eu^{3+}ドープ C_3N_4ナノシートの創製と選択的 VOCセンシングへの応用

○村上 貴瑛[1]、森 浩亮[1,2]、ルイス キャサリン[3]、山下 弘巳[1,2] （1. 大阪大学大学院工学研究科マテリアル科学コース、2. 京大ESICB、3. UPMC大学）

[P20] 酸化ジルコニウム系複合酸化物に担持したパラジウム触媒の NOx吸放出特性

○望月 大輝[1]、羽田 政明[1] （1. 名古屋工業大学）

[P21] 固体酸触媒によるフロ酸のヒドロキシメチル化

○犬塚 匠[1]、Son Le[1]、西村 俊[1] （1. 北陸先端科学技術大学院大学）

[P22] ベーマイトを用いた2,5-ヘキサンジオンの環化反応における焼成温度の影響

○西村 俊[1]、浅井 優作[1]、髙橋 夏樹[2]、LE Dinh Son[1]、大松 新太郎[1] （1. 北陸先端科学技術大学院大学、2. 金沢大学）

[P23] セリア担持 ReO_x-Ag触媒によるエリスリトールからブタジエンへの脱酸素脱水(DODH)反応

○山口 功祐[1]、中川 善直[1]、田村 正純[2]、冨重 圭一[1] （1. 東北大学、2. 大阪市立大学）

[P24] バイオオイルモデル物質の接触分解による脱酸素反応

○大沼 巧[1]、嶋田 五百里[1] （1. 信州大学）

[P25] 高濃度のグルコースを生産可能な海藻の効率的養殖技術

○岡本 優[1] （1. アルジェカルチャーテック合同会社）

[P26] バイオマス脂溶性成分の超臨界二酸化炭素抽出

○佐藤 修[1]、佐藤 雅英[1]、出村 幹英[2]、山口 有朋[1] （1. 国立研究開発法人　産業技術総合研究所　化学プロセス研究部門、2. 佐賀大学　農学部）

©公益社団法人 石油学会

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

（熊本大*，北海道大**，国立情報学研***, 北陸先端大****）
○木下 卓明*，大山 順也*，芳田 嘉志*，藤間 淳**，宮里 一旗**，
髙橋 ローレン**，高橋 啓介**，宇野 毅明 ***, 西村 俊****,町田 正人*

種々の金属酸化物を用いてメタン酸化カップリング反応を行い，反応の低温化に有効な触媒組成を探索した．単一金属酸化物で比較を行うと希土類元素を含む酸化物触媒が 500 ˚C から活性を示し，OCM の低温化に希土類酸化物が有効であることが分かった. 参照触媒の $Mn\text{-}Na_2WO_4/SiO_2$ は低温活性を示さなかった．さらに，希土類酸化物である酸化ランタンに Zn，Ag，In を修飾すると反応温度が低下し，かつ C_2 化合物の収率が上昇することを見出した．また修飾量や担体を変更した場合の実験も行った．各触媒における C_2 収率を各温度での反応挙動で教師なし機械学習によってグループ化した．低温活性を示した触媒グループの元素に共通の性質を頻出アイテムセットマイニングによって分析することで，新たな触媒組成が提案された. 提案された触媒として Al または Ag を修飾した酸化イットリウム触媒を調製し，活性試験したところ低温活性を示した.

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

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

金属カチオン交換モンモリロナイトによるメタン酸化

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

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

Na^+型モンモリロナイト (クニピア-F) を前駆体とし, およそ 30 種類の金属をカチオン交換することで金属含有モンモリロナイトを調製した (H^+, Li^+, K^+, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+}, Pd^{2+}, Al^{3+}, La^{3+}, Ga^{3+}, Cr^{3+}, Au^{3+}, In^{3+}, Eu^{3+}, Yb^{3+}, Dy^{3+}, Zr^{4+}, Pt^{4+}, Nd^{3+}, Y^{3+}, Ti^{4+}, Ca^{2+}, W^{6+}, Gd^{3+}, Ir^{4+}など). メタン酸化は, PTFE 内筒オートクレーブ中に, 触媒 50 mg, 超純水 8 ml, 過酸化水素 517 μl, 加圧メタン 3 MPa を密閉し, 60℃で 90 分反応させることにより検証した. 反応溶液を ^{1}H-NMR 分析することで, 生成物の定量・定性を行った.

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

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

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

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

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

（熊本大*）
○平山愛梨*，大山順也*，芳田嘉志*，町田正人*

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

流通式反応試験で CH_4-O_2-H_2O を流入した場合，生成物としてメタノールとホルムアルデヒドが検出された．生成量から算出した 25 時間でのターンオーバーナンバーは最も高い触媒で 16 となった．活性に差が見られたサンプルでそれぞれ In Situ XAFS-DRIFT 解析を行った結果，本反応における触媒サイクルの鍵はゼオライト中の銅の 1 価から 2 価への酸化であることが分かった．

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

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

メタンの部分酸化に活性を示す鉄含有ゼオライトの探索

（熊本大）○坂本 和輝，大山 順也，芳田 嘉志，町田 正人

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

種々のゼオライトを用いてイオン交換法で鉄ゼオライトを調製した．反応はバッチ式反応装置で行い，酸化剤として過酸化水素を用いた．反応後の溶液を ^{1}H-NMR で分析した結果，生成物としてメタノール，メタンの過酸化物，ギ酸が検出された．メタノール、メタンの過酸化物の合計量は，MOR 型鉄ゼオライトがその他の骨格構造に比べて大きい傾向にあった. MOR 型ゼオライトでは，鉄含有量が低くなるにつれ生成物量が向上した．メタノール，メタンの過酸化物，ギ酸のうちのメタノールとメタンの過酸化物の選択率についても, 少ない鉄含有量の MOR 型が高い値を示した．MOR 型において, 鉄含有量の減少はギ酸を抑え，メタノールおよびメタンの過酸化物の生成濃度を増加させる効果を有する．

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

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

Pt ナノ薄膜の構造と C_3H_8 酸化活性

（熊本大*，京大触媒電池**）
○塩盛 凌*，芳田 嘉志*,**，大山 順也*,**，町田 正人*,**

C_3H_8 を始めとする炭化水素は燃料として広く利用される一方で，工業利用に際して未燃炭化水素の排出が課題である. 本研究では C_3H_8 の触媒燃焼に有効な金属薄膜触媒の開発を目的とした.

アークプラズマ(AP)法を用いて, ステンレス(SUS)箔の片面に様々な金属 M を照射した(M/SUS). また Zr と M を逐次照射して Zr 中間層を有する金属薄膜(M/Zr/SUS)を調製した. 3×30 mm^2 の短冊状試料を用いて, ガス流量 100 mL min^{-1}, ガス組成 400 ppm C_3H_8, 2000 ppm O_2，He balance の酸素過剰率 $\lambda = 1$ の条件で昇温法(10 °C min^{-1})による触媒性能評価を行った. キャラクタリゼーションには XRD と XPS を用いた.

SUS 上に析出した Pt 層の厚さは数 nm で, Zr 中間層の厚さは約 250 nm であった. また，Pt 層は強い(111)配向性を示した. C_3H_8-O_2 反応活性において Pt/SUS は 200 °C 付近から反応を開始したが，約 320 °C において失活がみられた. これは熱負荷による表面 Pt の凝集が原因であると考えられ，Zr 中間層の導入によって抑制できることが分かった. その結果, 380 °C における C_3H_8 転化率は 96%に到達した. 本触媒の TOF は粉末触媒(Pt/Al_2O_3)と比較して約 70 倍高く，Pt の構造をナノ粒子から薄膜にすることで単位表面積あたりの触媒性能が飛躍的に向上することが明らかになった.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

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

（阪大院工*，京大 ESICB**，ソルボンヌ大***）
○村上 貴瑛*, 森 浩亮*,**, ルイス キャサリン***, 山下 弘巳*,**

希土類金属 Eu^{3+}錯体は VOC を初めとする種々のセンサーとして応用されているが、有機配位子が高価であり、またその安定性に課題が残る。本研究では、剥離した *g*-C_3N_4（*nano*C_3N_4）の heptazine ユニット中にシングルアトムの希土類金属 Eu^{3+}をドープした Eu/*nano*C_3N_4 を調製した。

HADF-STEM、Eu L^{III}-edge XAFS、および XPS 分析結果から、C_3N_4 の欠陥サイトにシングルサイトの Eu^{3+}が ドープされ, その周りに C_3N_4 骨格の 6 つの窒素が存在していることが分かった。また, Eu/*nano*C_3N_4 は励起波長 350nm、室温において、Eu 錯体同様 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ 遷移 (J = 0-4)由来の発光を示す。

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

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

酸化ジルコニウム系複合酸化物に担持したパラジウム触媒の NOx 吸放出特性

（名古屋工大）○望月 大輝，羽田 政明

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

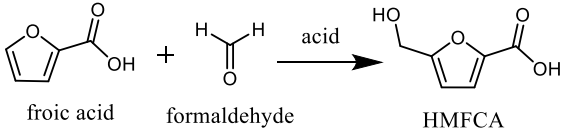
市販 ZrO_2 に含浸法により第二成分（W, Ta, Nb, Mo, Al, Fe）を添加したところ、XRD 測定より結晶構造に影響を与えないこと、1-ブテン異性化反応より Ta, Al, Fe を添加することで酸特性が低下することがわかった。吸着 CO 種の IR 測定からはパラジウムの表面状態に酸特性との関連性は見られなかった。50ºC で NOx 吸着量を測定し、続いての昇温実験により脱離挙動を評価した結果、Fe を添加することで NOx 吸着量の増大と脱離温度の低温化が見られた。Al 添加は Fe 添加触媒と類似の傾向が見られたが、その他の第二成分の添加により NOx 吸着量は減少した。担体の酸特性と NOx 吸着量（脱離量）に火山型の相関性が見られ、担体の酸特性制御の重要性が示唆された。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

固体酸触媒によるフロ酸のヒドロキシメチル化

（北陸先端大学）○犬塚　匠・LE Dinh Son・西村　俊

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



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

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

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

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

ベーマイトを用いた 2,5-ヘキサンジオンの環化反応における焼成温度の影響

（北陸先端大 1*，金沢大 2**）○西村俊 1*，浅井優作 1*
髙橋夏樹 2**，LE Dinh Son1*，大松新太郎 1*

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

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

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

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

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

（東北大院工*，大阪市大人工光合成セ**）○山口功祐*，中川善直*
田村正純**，冨重圭一*

合成ゴムの原料として知られているブタジエンは、現在石油から合成されているが、枯渇の懸念があるためバイオマス資源からの合成が求められている。エリスリトールは発酵により得られる C4 の糖アルコールで、これを脱酸素脱水(DODH)反応させることでブタジエンに変換することが期待されている。当研究室より ReO_x-Au/CeO_2 触媒による反応が報告されているが(収率 81 %)、反応速度、触媒コスト、金粒子径のコントロールに問題がある。そこで本研究では、ReO_x-Au/CeO_2 触媒の問題点を解決するため、Au 以外の金属を添加して検討を行った。金属スクリーニングの結果から、Ag を添加すると最も活性が高かった。ReO_x-Ag/CeO_2 触媒を用いた反応の経時変化を調べると 20 時間程度でブタジエンの収率は最大となり(収率 86 %)、この収率は ReO_x-Au/CeO_2 を用いた文献値より高いものであった。ReO_x-Au/CeO_2 を用いた場合には反応時間 24 時間で得られた収率を、ReO_x-Ag/CeO_2 触媒では反応時間 4 時間でほぼ実現できたという結果から、6 倍程度反応が速く進行したと考えられる。無溶媒で反応を行った場合、初期の反応速度は劣るものの 1,4-ジオキサン溶媒を用いた場合と同様ブタジエンが高収率で得られた。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

バイオオイルモデル物質の接触分解による脱酸素反応

○大沼　巧*，嶋田　五百里*（信州大学*）

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

リグニン由来のバイオオイルモデル物質として、モノマーのグアイアコールとダイマーのベンジルフェニルエーテルを用いた。これらの原料を重質油モデル物質のテトラリンと混合し、接触分解反応試験を行った。その結果、主な反応生成物はフェノールやアルキルフェノール等の含酸素単環芳香族であった。この結果から、図１に示すように、グアイアコールからフェノール類への脱酸素反応やダイマーからモノマーへの分解反応が速やかに進行するのに対し、フェノール類の脱酸素反応が律速段階となることが示唆される。

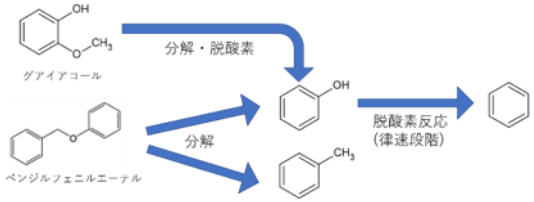


図１ベンジルフェニルエーテル及び
グアイアコールの分解経路

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

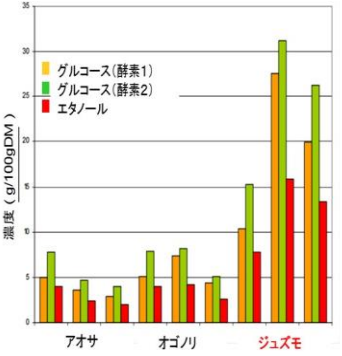
高濃度のグルコースを生産可能な海藻の効率的養殖技術

（アルジェカルチャーテック*）○岡本　優*

昨年の COP25 で CO_2 吸収源の新しい選択肢として海藻を利用するブルーカーボンが提案され、日本でも革新的環境イノベーション戦略に盛り込まれた。従来、海藻はエタノール等の原料となるグルコースが少ないとされていたが、近年、欧州において高濃度のグルコースを含む海藻：ジュズモが発見された。

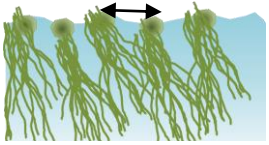
しかし従来の海藻養殖は労働集約的で高コストであり、省力化・低コスト化が必要である。

本発表者はガラス瓶等を主原料とした安全で安価な発泡ガラスを水面に浮遊可能な海藻着生担体とし、ジュズモの着生が可能なことを実証した。これを水面に 30 ㎝～１ｍ毎に散布することによって回収が容易となり、省力化・低コスト化した海藻養殖が実現できると考えられる。



高濃度のグルコースを含む
海藻：ジュズモ（DTU 他：2011）

ジュズモが着生
した浮遊担体



浮遊担体による
海藻養殖イメージ

*E-mail：ma195802222@gmail.com

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

バイオマス脂溶性成分の超臨界二酸化炭素抽出

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

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

実験には、抽出用試料として培養したさがん藻ミックスをスプレードライヤーで乾燥・粉末化したものと、比較用の乾燥した米糠および大豆を用い、ソックスレー抽出器を用いた溶媒抽出（ヘキサン、トルエン/エタノール 2:1 混合溶媒）と自作装置による超臨界二酸化炭素抽出を行った。さがん藻ミックスの抽出脂溶性成分はトルエン/エタノール混合溶媒 6.8 wt%、n-ヘキサン 1.2 wt%と、米糠・大豆に比べ、非常に少量で、超臨界二酸化炭素（エタノール 2.5 v/v%；20 MPa）抽出でも 1.6 wt% であったが、抽出圧力を 25 MPa に増加することで、3.5 wt% まで増加させることができた。ポスター発表では抽出成分の分析結果についても報告する。

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

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

ペトロリオミクス

[2C08-12] ペトロリオミクス 3

司会:藤井 重孝(千代田化工建設(株))

2020年11月13日(金) 14:00 〜 15:15 C会場 (3F・中会議室C1-2)

[2C08] ペトロリオミクス技術を活用した重質油の分子構造と残炭分の相関解析

〇新宅 泰[1]、佐瀬 潔[1]、加藤 洋[1]、渡部 光徳[2] （1. 一般財団法人石油エネルギー技術センター、2. 日揮触媒化成株式会社）

14:00 〜 14:15

[2C09] RDS/RFCC全体最適処理技術開発：触媒システムによる全体反応制御（２）

田中 隆三[1]、平松 義文[1]、坂倉 圭[1]、〇三浦 裕紀[1]、原田 真吾[1] （1. 出光興産株式会社）

14:15 〜 14:30

[2C10] 重質残渣油の RFCC原料化のための RDS触媒システム開発(5) -実機 RDS装置による触媒システムの検証-

〇松下 康一[1]、東 正浩[1]、永易 圭行[1]、中岡 哉徳[1] （1. ENEOS（株）中央技術研究所）

14:30 〜 14:45

[2C11] 重質残渣油の RFCC原料化のための RDS触媒システム開発(6) ー残油水素化精製評価の効率化を目指した高速反応評価(HTE)技術の開発ー

〇中岡 哉徳[1]、小林 正英[1]、可児 正也[1]、永易 圭行[1]、松下 康一[1] （1. ENEOS株式会社　中央技術研究所）

14:45 〜 15:00

[2C12] RDS/RFCC全体最適処理技術開発：トリクルベッド内気液流体の CFDモデリング（２）

田中 隆三[1]、平松 義文[1]、〇坂倉 圭[1]、三浦 裕紀[1]、原田 真吾[1] （1. 出光興産株式会社）

15:00 〜 15:15

©公益社団法人 石油学会

ペトロリオミクス技術を活用した重質油の分子構造と残炭分の相関解析

（JPEC*・日揮触媒化成**）○新宅（しんたく） 泰（ひろし）*・佐瀬（させ） 潔（きよし）*・加藤（かとう） 洋（ひろし）*・渡部（わたべ） 光徳（みつのり）**

1. 緒言

RDS-RFCC システムは、RFCC の前処理及び低硫黄重油製造の役割を担っている残油水素化脱硫装置（RDS）と、低付加価値な重質残油を高付加価値な石油製品に転換できる残油流動接触分解装置（RFCC）から構成され、製油所の収益向上に重要な役割を担っている。我々は、ペトロリオミクス技術による RDS 及び RFCC の分子反応モデリングや多変量解析から、RDS-RFCC 全体最適化技術開発に取り組んできた。

本報告では、RFCC 装置でのコーク生成量と相関することが知られ、その低減方法が模索されてきた残炭分に着目した。RDS 生成油中の残炭分低減に繋がるような油分子構造の知見を得るため、残炭分と油詳細分子構造との相関を検討した結果を報告する。

2. 実験

重質油の分子構造と残炭分の相関解析は、中東系常圧残油と、6 種類の重質油脱硫触媒を用いて得た生成油の計 7 サンプルと、非在来型原油由来常圧残油 5 種及び同一の脱硫触媒を用いて得たその脱硫反応生成油 5 種の計 10 サンプル、合計 17 サンプルを対象に行った。サンプルは残炭分が 2.0～20.0wt%の幅広い範囲となるよう選定した。

脱硫反応実験は 16 本の反応器からなる高速反応評価装置で行った。

各重質油サンプルの残炭分は JIS K 2270-2：2009 に準拠して測定した。重質油の分子構造については、フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析装置を用いて分析した。

3. 実験結果および考察

残炭分と相関する油分子構造を探索したところ、図 1 に示す通り、芳香環とナフテン環からなるコア重量%が特に高い相関を示していることを見出した。また、生成油中の水素重量%など、水素化の進行を示す指標も残炭分と高い相関を示した。

特に高い相関を示したコア重量%について、コアの構成成分である芳香環及びナフテン環と残炭分の相関を検討するため、平均芳香環数、及び平均ナフテン数と残炭分の相関係数を求めた。残炭分との相関係数は平均ナフテン環数が r = -0.05 であったが、平均芳香環数は r = 0.96 と高い相関を示したことから、コア構成成分の中でも、特に平均芳香環数を減少させるような RDS システムが、RDS 生成油の残炭分低減に重要であると推測される。

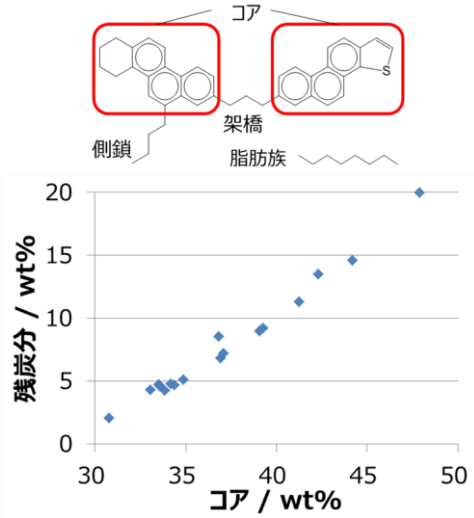


図 1. 残炭分とコア重量%の関係

次に、重質油中のヘテロ成分である窒素分と残炭分の相関を検討した。含窒素分子はコーク生成を促進する報告があること [1]、また窒素分は多環芳香族分からなる極性レジン分・多環レジン分に多く含まれることから、残炭分と含窒素分子に関連がある可能性が考えられる。

図 2 に、残油中の含窒素環として代表的なピリジン環及びピロール環の平均環数と残炭分の関係を示すが、含窒素環数と残炭分にはほぼ相関が見られないことから、含窒素分子がコーク生成を促進する可能性はあるが、残炭分生成に対して支配的な影響を与えることは無いものと推察された。

以上より、RDS 生成油の残炭分低減には、窒素分の低減よりも、芳香環水素化を促進する反応システムや触媒の開発が有効であると考えられた。

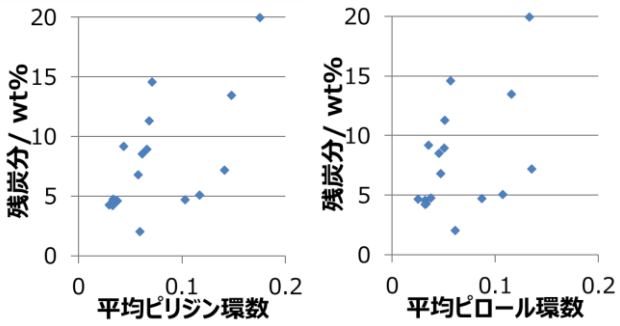


図 2. 残炭分と含窒素環数の関係

本研究は経済産業省・資源エネルギー庁の委託事業として実施されました．ここに記して，謝意を表します．

1) X. Chen et al. Catal. Commun. 74 (2016) 95

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

RDS/RFCC 全体最適処理技術開発
―触媒システムによる全体反応制御（第 2 報）―

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

１．緒言

本テーマでは超多成分+巨大分子から構成される重油を、重油直接脱硫（RDS）装置を経て重油流動接触分解（RFCC）装置にて分解し有用な軽油、ガソリンや化成品原料に変換する過程を分子レベルで解明し、日本の既存製油所の多くが装備する RDS/RFCC が生み出す価値を最大化することを目指している。

本研究ではこれまで RDS のパイロット試験を活用して異なる性状の脱硫重油（DSAR）を作成し、ペトロリオミクス技術に基づく反応解析を進め、RFCC での分解性を評価した。それらの評価に基づき、①RDS 反応におけるボトムスルーと軽質留分の深脱により RDS 触媒の寿命維持と RFCC での分解性向上を両立した RDS 触媒システム、②細孔分布を DSAR の分子サイズ分布に整合させることでボトム分解率を向上させた RFCC 触媒システム、を開発した。今回、上記触媒システムを組み合わせた RDS/RFCC 全体最適処理技術について、実機運転により実証した。

２．評価

RDS および RFCC 改良システムの実機実証について、実装置より採取したサンプル及び運転データを用いて評価した。評価条件がベース条件と異なっている場合は適切な補正を実施した。

３．結果と考察

所定の脱硫レベルの DSAR を得るために必要であった RDS 装置運転温度の推移である寿命評価結果を図 1 に示す。横軸は触媒負荷に相当し、縦軸は基準条件で補正した重量平均温度（Nor. WAT）である。

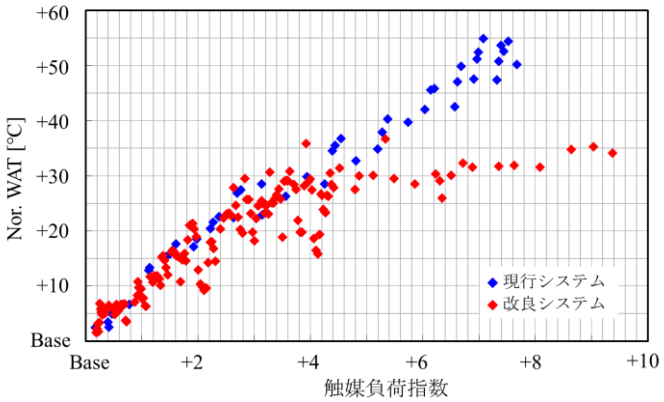


図 1. RDS 触媒システムの寿命評価結果

触媒負荷が増加しても、改良システムは温度上昇が抑制、すなわち触媒劣化が抑制され、性能向上がみられた。

上述したように、同一 DSAR 硫黄分ターゲットで運転した場合、RDS 改良システムは現行システムより触媒劣化が抑制される。WAT に余裕ができた分、より水素化脱硫された DSAR を生成することが可能となった。これまでの検討から DSAR をより水素化することによりガソリン等の高付加価値製品の選択性を上昇させることができるので、今回、RDS 実機実証システムを用い、前システムと触媒寿命が同等となるよう硫黄分ターゲットを低下させ、分解率の向上度合いを実機 RFCC にて評価した（表 1-Case①）。想定通り、硫黄分ターゲットを低下させたシステムの方が、トータルゲインは 0.3 vol%増加し、分解ガソリン選択性が高い結果となった。

表 1-Case②には、RFCC 触媒改良の実機実証における得率変化を示した（運転、蒸留性状補正）。改良触媒は現行触媒と比べて、分解ガス、LPG（C3、C4）、分解残油得率は減少し、分解ガソリン、分解軽油得率は上昇した。ボトム分解がアップし、分解ガソリンの過分解を抑えることができ、より有用な中間留分選択性がアップした。

以上より、原料油・生成油のペトロリオミクス解析により、開発コンセプトの実現性と優位性を実機により確認することができた。

表 1. システム改良による RFCC 得率への効果

Case		①		②	
改良システム		RDS※1		RFCC	
分解ガス	vol%	Base	–0.1	Base	±0.0
C3	vol%	Base	–0.3	Base	–0.6
C4	vol%	Base	+0.7	Base	–0.4
分解ガソリン	vol%	Base	+1.1	Base	+1.9
分解軽油	vol%	Base	–0.7	Base	+0.2
分解残油	vol%	Base	–0.4	Base	–1.1
コーク	wt%	Base	–0.1	Base	–0.1
トータルゲイン	vol%	Base	+0.3	Base	±0.0

※1 寿命に余裕が出た分、ターゲット硫黄分 0.05 wt%低下

４．謝辞

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

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

重質残渣油の RFCC 原料化のための RDS 触媒システム開発（5）
－実機 RDS 装置による触媒システムの検証－

（ENEOS）○松下康一（まつしたこういち）・東正浩（ひがしまさひろ）・永易圭行（ながやすよしゆき）・中岡哉徳（なかおかちかのり）

１．緒言

溶剤脱れき(SDA)装置は、減圧残渣分(VR)から残渣流動接触分解(RFCC)装置の原料となる留分を抽出することが可能であり、今後の重油余剰対策の有効なプロセスと期待されている。その際、従来 C 重油基材であった VR 留分を SDA 装置で溶剤脱れき抽出油(DAO)に変換し、さらに RFCC の原料として使用できるよう、残油脱硫(RDS)装置において十分に水素化及び脱硫する必要がある。

これまでの研究から、DAO の詳細性状とその反応性の関係を把握した。これを元に、1 年間所望の活性を維持できるような DAO 処理に特化した触媒システムの構築が必要である。

本報では、パイロット装置での寿命試験結果に基づき、DAO 処理に特化した触媒システムを構築し、実機 RDS 装置でその性能を検証した結果について報告する。

２．検討方法

パイロット試験の原料油として、実機 RDS 装置の原料油である常圧残渣分（AR）と DAO を用いた。試験後に触媒を抜き出し元素分析を行い、反応器内のメタル堆積分布を求めた。

実機 RDS 装置を用いた触媒システムの検証試験では、パイロット試験で得た知見をもとに設計した触媒システムを使用した。

３．結果・考察

これまでに、従来型 AR 用の RDS 触媒システムを用いた AR と DAO の寿命試験において、原料が AR であれば 1 年運転できる触媒システムであっても、DAO では 1 年運転できないことを確認している[1)]。DAO はアスファルテンが少ないにもかかわらず、メタル化合物の分子サイズが AR よりも小さく、反応性の高いメタル化合物の比率が高い（図１）ことにより、触媒ペレット表面でのメタル偏析が起こるため、触媒劣化が促進したと推察している。

この知見をもとに新たに DAO 処理に特化した触媒システムを構築した。具体的には、脱メタル触媒層の活性とメタル耐性のバランスを調整した複数の触媒を選定して組み合わせたものである。その結果、パイロット試験において、期待通りの触媒寿命が確認できた。

さらに、寿命試験後の抜き出し触媒のメタル堆積分布結果をもとに再度触媒量を微調整し、実機 RDS での検証を行った。これにより、脱メタル能を向上させた触媒システムでは、従来よりも重質な原料を処理することができ、1 年間の安定運転が可能であることを確認した（図２）。これは、反応性の高い DAO 中のメタル化合物を脱メタル触媒層で適正に除去することができたことで、その後段の脱硫触媒が有効に働くようになったためと推察する。なお、1 年間の運転終了後に抜き出した触媒の分析からも、その有効性を検証することができた。

４．謝辞

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

1)松下、高村、森、早坂、第 47 回石油・石油化学討論会（2017）2C07

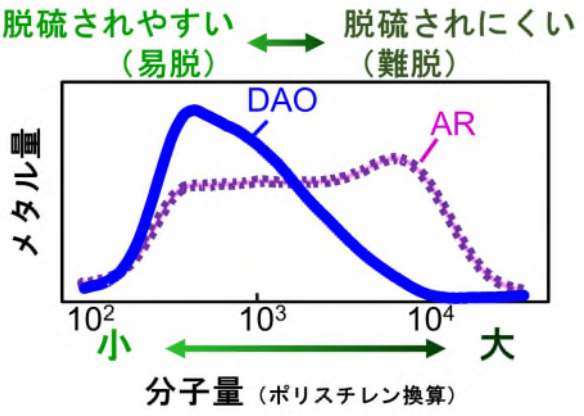


図１　メタル化合物の分子量の違い

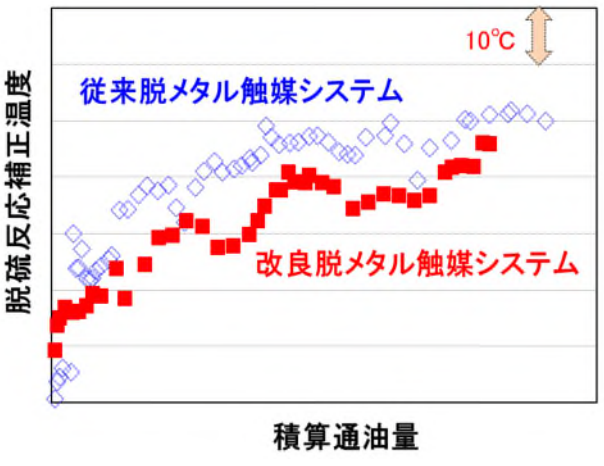


図２　実機 RDS 装置での性能検証

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

重質残渣油の RFCC 原料化のための RDS 触媒システム開発（6）
－残油水素化精製評価の効率化を目指した高速反応評価(HTE)技術の開発－

（ENEOS）○中岡哉徳（なかおかかのり）・小林正英（こばやしまさひで）・可児正也（かにまさや）・永易圭行（ながやすよしゆき）・松下康一（まつしたこういち）

1．緒言

溶剤脱れき(SDA)装置にて減圧残渣(VR)から脱歴油(DAO)を抽出し、残油脱硫(RDS)装置で精製し、残渣流動接触分解(RFCC)装置の原料化によって重油生産量削減に貢献できる。SDA 装置の深絞りにより削減効果は更に改善する。

SDA 深絞りの実効性を判定するには、各種原油の深絞り原料を得て RDS 反応性を評価する必要がある。そのような原料は貴重であり、極少量で RDS 反応性を評価する必要がある。

極少量原料で RDS 反応性を評価できる技術として、(一財)石油エネルギー技術センター(JPEC)保有の HTE 装置[1,2]がある。筆者らはその適用範囲の拡大と精度向上・効率化を目的として、装置並びに評価技術の改良を行った。

2．検討方法

反応評価には hte 社製高速反応評価(HTE)装置を用いた。導入装置は、市販仕様に対して残油評価性能を引上げるべく改良を加えたものである。主な改良点は、成形触媒を直接評価できるように触媒充填量を 5ml(均熱帯容積：8ml)に増大し、16 本の等温型反応器について 1 塔 x 16 連、2 塔 x 8 連、又は 4 塔 x 4 連として自動運転評価できることである。あわせて、微小反応器の本質的課題である接触効率改善[3]を目的として触媒の充填・希釈方法等を検討した。

3．結果・考察

HTE 装置は極少量の触媒・原料油・ガスでの評価を可能とすることから、環境・安全の観点から、世界的に普及の兆しがある。しかし、反応評価装置の本質である評価精度・迅速性・効率性を損なってはならない。

極少量の触媒を扱う場合、触媒を粉砕して評価することが一般的だが、残油水素化触媒の場合は触媒粒子表面の反応寄与が大きく、粒子内部への拡散/浸透が活性劣化/寿命性能に大きく影響する。そこで極少量の触媒であっても粉砕することなく性能評価できる方法として、反応管径を適切に拡大し、成形触媒を均一充填できるよう設計した。また、触媒粒子長さ分布を管理し、触媒充填の際に触媒粒子が互いに干渉して局所的空洞を生じさせないようにした。触媒充填の際には均一に充填できるよう工夫し、隙間を微粒子の希釈材(空隙充填材)にて適切に埋めることで、残油評価で起こりがちな閉塞トラブルを回避しつつ、接触効率の改善を図った。

図 1 に反応器毎の液流量誤差を確認した結果を示す。毛管と圧損を用いた流量制御は、正確で安定性が高いことが確認できた。

結果、HTE 装置は既存ベンチ装置と同等の反応評価結果(図 2)となり、反応速度定数の標準誤差も 2.7%程で高い再現性を示した。

4．謝辞

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

1) 佐藤、高田、杉本、鈴木、三谷、中村、第 46 回石油・石油化学討論会（2016）2E03
2) 辻、橋本、谷地、中村、第 49 回石油・石油化学討論会（2019）2C01
3) 藤井、加次、触媒 61(1)、39(2019)

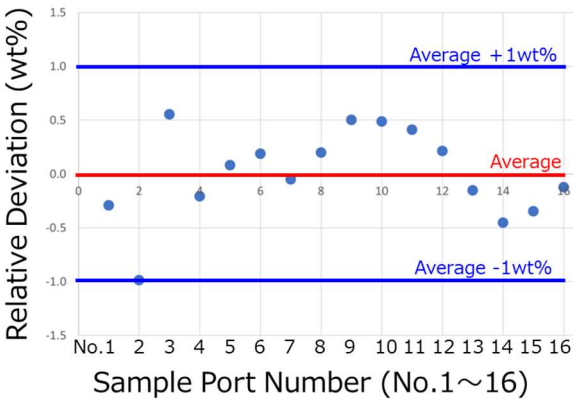


図 1　反応器毎の液流量誤差

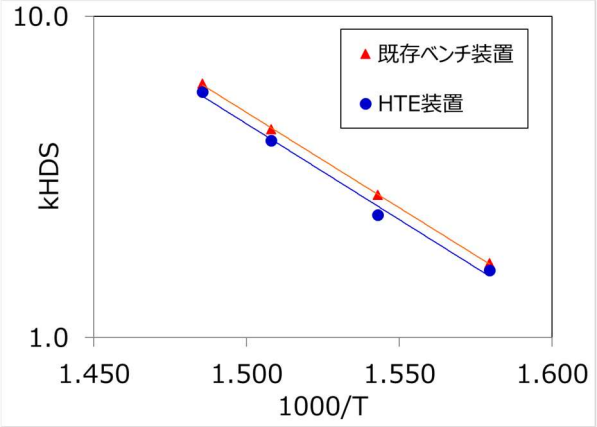


図 2　HTE 装置と既存ベンチ装置との反応結果比較

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

RDS/RFCC 全体最適処理技術開発
—トリクルベッド内気液流体の CFD モデリング（第 2 報）—

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

1．緒言

本研究の目的は、重油直接脱硫（RDS）装置のガードリアクターを対象として、装置運転上の制約となる偏流に伴うヒートスポットや圧力損失上昇を解消することである。リアクター内部で想定される流動、伝熱および反応の物質移動現象を数値流体力学（CFD）解析で再現することが有効なアプローチと考える。数多くのトリクルベッドに関する論文が報告されているが、偏流に伴うヒートスポットに着目した研究はほとんど見られない。本検討では、ヒートスポットの解析を目的として、コールド実験にて液ホールド量分布を計測し、CFD の妥当性を検証し、固化部解析に関する考察を行った。

2．実験

触媒を充填した円筒容器の上部から水-空気を供給し、充填層の通過距離と水の分散状態の関係を計測した。図.1 はγ線 CT 法を用いた実験装置を示し、γ線源と検出器が円筒周囲を回転することで瞬時に内部の液ホールド量を計測する。実験はミズーリー大で実施した。

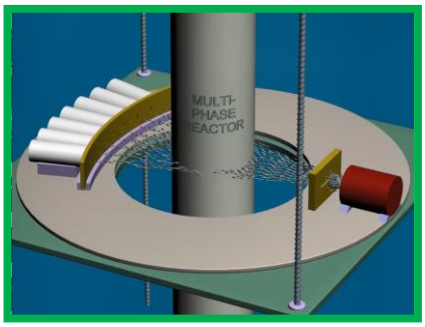


図 1．γ線 CT 法計測装置

3．計算モデル

式①、②に基礎式として運動量保存則と液体積率の保存則を示した。粒子は離散要素法（DEM）を用い、気液は流体体積（VOF）法にて 3 次元で解析した。液の分散を表現するため、毛管力項を追加し、

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u\nabla u = -\frac{1}{\rho_f}\nabla p + \tau\nabla^2 u/\rho_f + g + F_p/\rho_f + F_c/\rho_f \quad ①$$

u:速度ﾍﾞｸﾄﾙ　p:圧力　g:重力加速度　τ:動粘性係数

F_p:粒子流体間抗力モデル

F_c:$\pi \cdot d \cdot \alpha \cdot \sigma$ 毛管力モデル

d:粒子径 σ:表面張力係数 α:モデル係数

$$\emptyset_v \frac{\partial F}{\partial t} + \nabla \cdot \emptyset_v F u = 0 \quad ②$$

$\emptyset_v$:粒子を除く空間率

F:気液流体率

毛管力係数を調整して、実験とのフィッティングを行った。

4．結果

図.2 は CFD モデルによる塔上、中、下段断面の液相体積率分布である。上部から下部に下降しながら、半径方向に液が分散している様子が分かる。本計算結果と実験結果の比較を図.3 に示した。それぞれ、上段、下段の位置に相当する。この結果より、本解析モデルにて、トリクルベッド内の液の挙動を解析できると判断した。このモデルを用いて、固化部を低空隙率領域として、熱流動場の解析を行い、液による徐熱の重要性を示した。

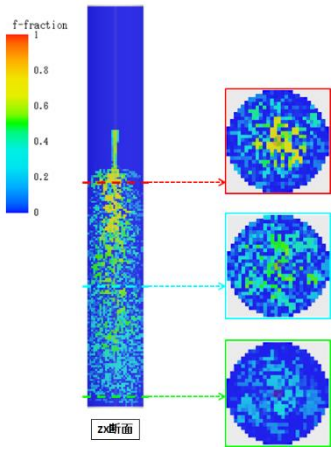


図 2．CFD 結果：液体積率分布

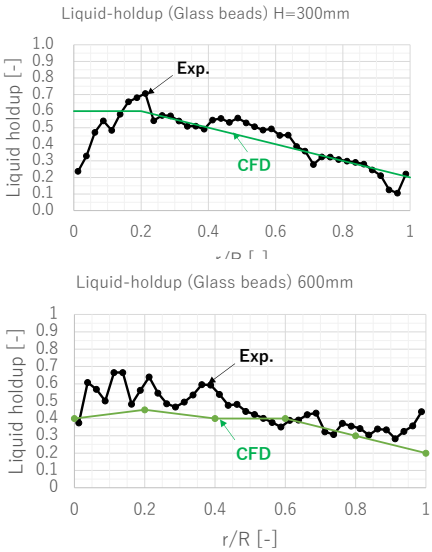


図 3．計測結果と CFD の比較

5．謝辞

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

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

石油製品

[2B14-15] 石油製品

司会:萩原 和彦(コスモ石油(株))

2020年11月13日(金) 14:15 ～ 14:45 B会場 (3F・中会議室B3)

[2B14] IMO（ International Maritime Organization：国際海事機関）規制適合油の製造と課題

○鈴木 和貴[1]、鎌田 健裕[1]、雨宮 正臣[1] （1. ENEOS株式会社）

14:15 ～ 14:30

[2B15] ダイレクトヒーティング搭載 GCを用いた装置集約によるヘリウム削減対策

○中野 一生[1]、木村 一彦[1] （1. ENEOS株式会社水島製油所品質管理グループ）

14:30 ～ 14:45

©公益社団法人 石油学会

IMO（International Maritime Organization：国際海事機関）規制適合油の製造と課題

(ENEOS 株式会社　仙台製油所)○鈴木（すずき）　和貴・鎌田（かまだ）　健裕（たけひろ）・雨宮（あめみや）　正臣（まさおみ）

1. 緒言

IMO（International Maritime Organization : 国際海事機関）による新たな規制として、2020 年 1 月 1 日より世界の一般海域における船舶用燃料油（VLSFO）の硫黄分含有率の上限が 3.5mass% から 0.5mass%に引き下げられた。これまで VLSFO は減圧残差油や常圧残差油といった未脱硫重油を主基材油として製造されてきたが、新たな規制の施行によりこれらの基材油の使用が難しくなった。

Table 1 に IMO 規制強化後の VLSFO 規格の代表的なものを示した。製造所毎の特徴によるが、IMO 適合 VLSFO 製造においては脱硫重油を主基材油とし、硫黄規格および動粘度規格等を満足する範囲で脱硫減圧軽油や LCO などをブレンドして製造する。その際、主基材油である脱硫重油は直接脱硫装置（RDS）等で 0.3～0.7mass%程度まで硫黄分を低減する必要がある。一般的に RDS での深度脱硫は生成油の安定性を損ないスポットテスト等でセジメント(Sed)等が検出されることがある。また、Sed が検出されなくとも他油種とのブレンドで Sed が発生する可能性が否定できないなど生成油の安定性には、これまで以上に注意を払う必要がある。そのため、IMO 規制強化以前に比較し、全セジメント（ISO10307-2）に関する挙動が着目されるようになってきた。

本報告では Sed 生成の防止を目的とし、Sed 生成メカニズムに関する知見を得るため Sed が検出された RDS 重油の組成および Sed の物性を調査し考察した。

Table 1　船舶燃料規格

硫黄分	0.5mass%以下
動粘度（50℃）	20mm²/s 以上
全セジメント	0.1mass%以下
引火点	60℃以上

2. 実験

2.1 試料

ENEOS（株）仙台製油所 RDS（52,000BSD）より採取した RDS 重油（全 Sed：0.00～0.25 mass%）を検討用試料として用いた。

2.2 分析条件

全 Sed の測定は ISO10307-2 にて行った。RDS 重油の組成分析は TLC/FID にて行った。全 Sed 測定を実施したフィルタ上の堆積物の組成分析はリガク社製蛍光 X 線装置（ZSX Primus Ⅳi）にて行った。

3. 結果

3.1 脱硫重油の組成と全 Sed について

Table2 に全 Sed 量と相対芳香族（芳香族＋レジン+アスファルテン）分解率（AR）および相対飽和分増加率（SA）の関係を示した。Sed の生成とともに AR および SA ともに増加しているが Sed 生成量との明確な相関は見られなかった。RDS 原料油の原油構成等を層別し、より詳細に調査する必要があることが分かった。

Table 2　全セジメント量と AR および SA の関係

全セジメント mass%	AR	SA
0.01 以下	100	100
0.02	118	116
0.03	108	109
0.04	112	104

3.2 セジメントの蛍光 X 線分析

保存劣化により Sed 濃度が 0.25mass%となった試料を Sed が検出されなかった脱硫重油にて希釈し全 Sed 試験実施後、フィルタ上堆積物の蛍光 X 線分析結果を Fig.1 に示した。相対硫黄含有量と全 Sed 量にはよい相関がみられた。酸化劣化によって生じた Sed 中には一定割合の硫黄原子が含まれており、酸化挙動への関与、または易酸化アスファルテンの特徴をなすものか、今後詳細な分析を実施する必要があることが判明した。

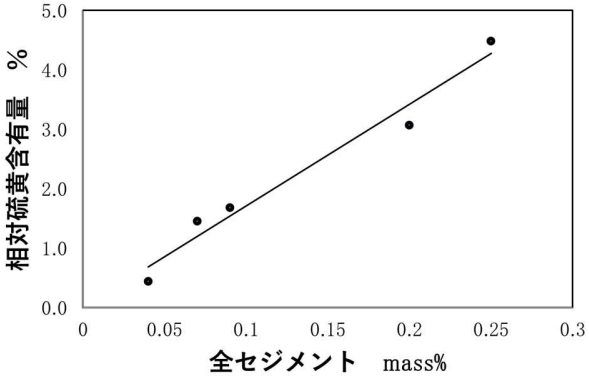


Fig1　Sed 検出量と相対硫黄含有量

4. 参考文献

1）ISO10307-2

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

ダイレクトヒーティング搭載 GC を用いた装置集約による ヘリウム削減対策

(ENEOS（株）水島製油所)○中野（なかの） 一生（いつき）・木村（きむら） 一彦（かずひこ）

1. 緒言

石油化学製品の BTX の定量は、JIS K 2435 に準拠した GC 法で実施している。前回、装置集約による作業効率化とキャリアガスのヘリウムガス削減が可能であることが確認できた。今回、各成分の相対感度を求め現行GCから9000GCへ移行が可能であるかの検討を行った。

2. 実験

2.1 試料

下記の濃度の試料を用いた。(15 本)

Table 1 Sample mass%

ベンゼン	0.01～10.00
トルエン	0.01～20.00
エチルベンゼン	0.01～10.00
p-キシレン	0.01～10.00
m-キシレン	0.01～70.00
o-キシレン	0.01～40.00
C9 アロマ分	0.01～30.00
非芳香族分	0.01～30.00

2.2 検討条件

今回の検討にあたり、前回検討したカラムより高温に耐えられる DB-HeavyWAX に変更した。

また、JIS に規定されている相対感度係数の設定を 9000GC で行い、現行法との比較を実試料を用いて行った。

Table 2 Gas chromatographic conditions

カラム	DB-HeavyWAX 30m×0.25mm×0.25μm
昇 温	45℃(1min)～80℃～240℃(10min) at 5℃/min、80℃/min
注入口	250℃
検出器	FID、250℃、24cm/sec
注入法	スプリット 1/100

Table3 Relative sensitivity coefficient

ベンゼン	0.980
トルエン	0.989
エチルベンゼン	0.996
p-キシレン	0.987
m-キシレン	1.000
o-キシレン	0.993
C9 アロマ分	0.993
非芳香族分	1.070

3. 結果

3.1 定量結果の比較と繰り返し精度

現行法と 9000GC 法では、ほぼ同等の定量結果が得られ、JIS で定められている室間再現許容差内であることが確認できた。カラムの変更などにより分離度が上がったことでスプリット比も前回の 1/500 から 1/100 に抑えられた。

Table4 Sample A Comparative data mass%

	現行法	9000GC	差
ベンゼン	0.01	0.01	0.00
トルエン	0.42	0.49	0.07
エチルベンゼン	7.97	7.88	-0.09
p-キシレン	1.42	1.41	-0.01
m-キシレン	59.88	60.20	0.32
o-キシレン	29.98	29.71	-0.27
C9 アロマ分	0.01	0.01	0.00
非芳香族分	0.31	0.29	-0.02

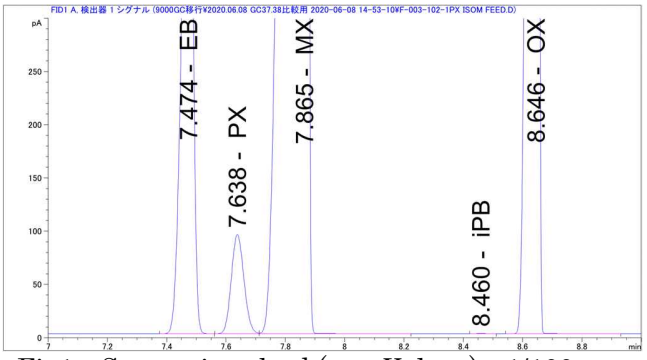


Fig1 Separation check(p,m-Xylene) 1/100

3.2 効率化とヘリウムガス削減

測定時間について、現行法では 55 分/本かかるのに対し 9000GC では 15 分/本で測定できることが確認でき約 1/4 に短縮できる。また、キャリアガスのヘリウムを約 1/3 に削減することが可能になった。

4. 参考文献

1) JIS K 2435-1,2,3(ベンゼン,トルエン,キシレン)
2) ダイレクトヒーティング技術を搭載した次世代 GC による高速高分離カラムでの BTX の分析
石油学会鳥取大会 2017
JXTG エネルギー（株）木村 一彦

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

設備保全

[2D12-16] 設備保全 4

司会:長谷川勝宣(出光興産(株))

2020年11月13日(金) 14:15 〜 15:30 D会場 (3F・中会議室D1-2)

[2D12] IoTを用いた「フィールド作業支援システム」による設備信頼性／安全性の向上

○小西 英則[1]（1. 昭和四日市石油㈱　工務部　計電機械課　計装係）

14:15 〜　14:30

[2D13] DCS HMIグラフィック画面の社内統一ルール（ガイドライン）の設定

○柳杭田 成一[1]、後藤 規正[1]（1. 東亜石油株式会社　京浜製油所　工務部　工事二課　計装係）

14:30 〜　14:45

[2D14] ラボ品質管理システム(LIMS)の更新と品質管理・人財育成のデジタル化推進について

○立山 努[1]、教蓮 亨[1]、永野 友浩[1]、緒方 和也[1]（1. 太陽石油（株）四国事業所　生産・技術部 試験研究グループ）

14:45 〜　15:00

[2D15] 電動機 状態監視保全システム

○秦 康博[1]（1. 東芝三菱電機産業システム株式会社）

15:00 〜　15:15

[2D16] 広域ガス監視システムの高度化

○都築 斉一[1]（1. コニカミノルタ株式会社）

15:15 〜　15:30

©公益社団法人 石油学会

IoTを用いた『フィールド作業支援システム』による設備信頼性/安全性の向上

(昭和四日市石油㈱・工務部計電機械課)　小西（こにし） 英則（ひでのり）

1.背景

現場作業員の若年化が進むなか、人的エラーの防止と作業員の安全確保と技術継承が課題となっていた。また、広大な製油所のどこかで作業員が万一事故や体調不良に見舞われた際に発見が遅れることになれば命にもかかわる。そのため、映像や位置情報を共有し、作業支援と安全確保を両立できるシステムを求めていた。

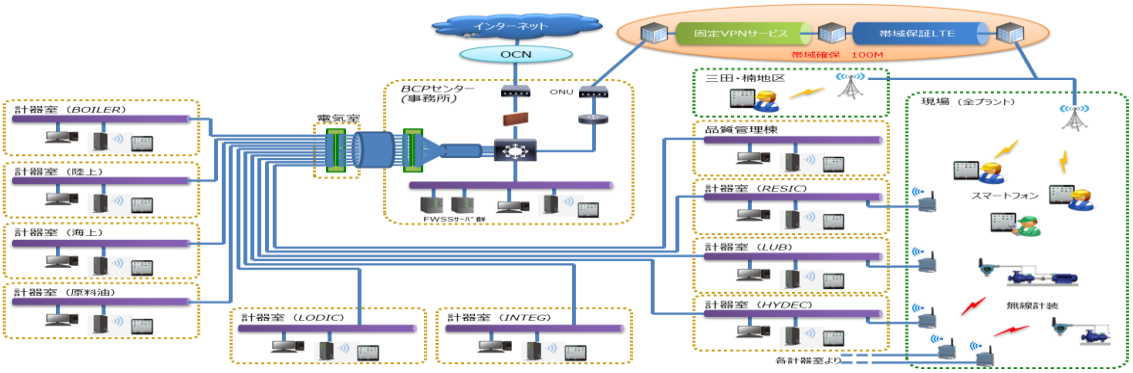
こうした人の見守りに加えて、老朽化する設備に対して設備異常の早期発見とメンテナンスの効率化を図る設備の見守りにも課題があった。

2.導入システム

システムの比較検討の結果、「ウェアラブルデバイスを使用した現場作業モニタリングソリューション」を採用した。本システム導入により、音声に加えて映像の取り込みを可能とし、作業員の位置、脈拍等のバイタルデータの把握、危険な場所に近づいた際のアラート対応等が実現できる。設備信頼性の対応としては、従来の有線ではケーブル敷設の場所が限定、費用もかさむ事から無線計装機器を採用。無線振動計と無線腐食計システムを導入した。

各種サーバー類については事務所にオンプレミスで設置し、事務所と各計器室間は光ケーブルを敷設し接続した。通信回線については、閉域網を契約し現場端末との通信を確保した。

【システム構成】



3.導入効果・今後の課題

設備信頼性の向上、安全性の向上という課題であるため定量的な評価が難しいが、導入後に人的エラーによる事故が発生していないことが最大の成果とみている。詳細の成果と今後の課題は以下の通り。

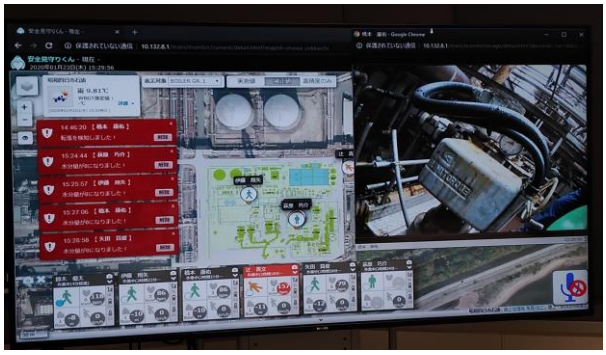
3-1 導入効果

(1) 位置情報とバイタルデータの見える化により、業務の偏りを防止
(2) 映像共有により、1人作業時に複数の目で確認可能となり誤操作の削減が実現
(3) アナウンス機能による危険周知が実現
(4) 体調不良や緊急時の早期対応を実現
(5) 無線振動計による回転機器異常の早期発見を実現(1台)

3-2 今後の課題

(1) 通話品質の改善(音量・音声遅延)
(2) 夏場の端末機器発熱対策
(3) バッテリー容量の改善
(4) 災害時運用、危険場所での使用検討
(5) 装着品の操作性等の改善

【画面構成】



Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

DCS HMIグラフィック画面の社内統一ルール（ガイドライン）の設定

東亜石油㈱　工事二課　計装係　○柳杭田（やなぎぐいだ）　成一（せいいち）、後藤（ごとう）　規正（のりまさ）

１、東亜石油の紹介

東亜石油は1924年設立、創業96年を迎えた石油精製の会社である。神奈川県川崎市水江町に位置し､現在は出光興産グループに属し、首都圏と東日本全土へのエネルギー供給の役割を担う会社である。フレキシコーカーによる高い重質油分解能力、および発電所との一体運営を特徴としている。

２．DCS HMIグラフィック画面統一目的

近年の大規模プラント事故における事故調査報告書において、操作監視グラフィックの欠陥が事故原因の１つとして指摘されている。

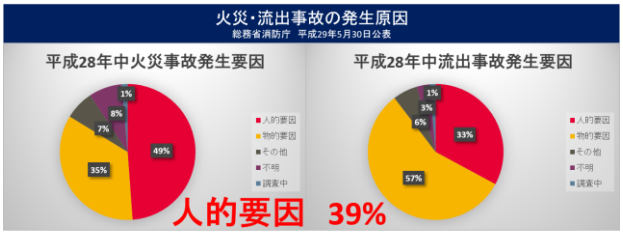


図1：火災・流出事故の発生原因

運転画面の視認性改善（画面表示/展開等）により、異常状態におけるオペレーションの早期対応を目的とし､国際規格に基づいたHMI（ヒューマンマシンインターフェース）グラフィック作成ルールの制定と運転画面の再構築を行った。

【HMI設計の国際規格】

■ISA 101

■ASM Consortium Guidelines

■ISO 9241

３．DCS HMIグラフィック画面

社内統一ルール概要

グラフィック画面の統一化に際しては、国際基準に順じ､下記のようなルールを設けた。

①背景色の統一化

②文字サイズ、フォントの統一化

③ライン色、ラインサイズの統一化

④各種パーツの規格統一化

⑤アラーム発生時の表現方法の統一化

また、各画面の関係性をより直観的に理解できるよう階層構成を設けた。（L1～L4画面）

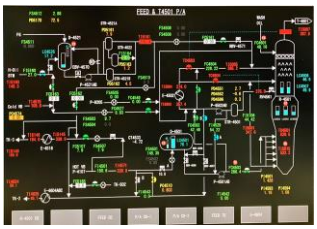


図2：既設画面

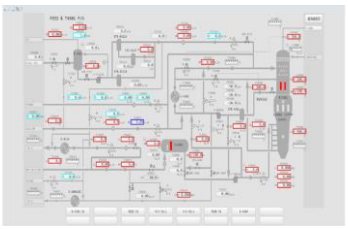


図3：新画面

４．レビューと今後の課題

グラフィック運用開始後の効果確認の為、ボードマン（監視操作員）を対象にアンケートを行った。見やすさや、異常の早期発見といった内容は満足のいく結果であった為、国際規格化の目的は達成していると判断できる。しかし、国際規格はあくまでも指針を示している為、それをどう解釈し、自社のニーズに落とし込んでいくかが重要である。

今回､HMIグラフィックの社内統一を行った事によりガイドラインを制定した。今後は、定期的に見直し改定を行い、自社ニーズに沿ったグラフィック運用を目指して行く。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

ラボ品質管理システム（LIMS）の更新と品質管理・人財育成のデジタル化推進について

太陽石油株式会社四国事業所　生産･技術部　試験研究グループ
○立山（たてやま）　努（つとむ）　教蓮（きょうれん）　亨（とおる）　永野（ながの）　友浩（ともひろ）　緒方（おがた）　和也（かずや）

１．緒言

製油所で生産される石油・石化製品や工程サンプル、及びそのデータ管理は、近年ますます複雑化しており、業務プロセスの変革による一元管理と情報共有のスピード化が課題となっている。弊社では、ラボ品質管理システム（Laboratory Information Management System：LIMS）の更新（2020年3月）を契機とし、デジタル技術を活用した省力化や信頼性向上、また様々な「見える化」による人財育成の取り組みを強化しており、その内容について紹介する。

２．LIMSバージョンアップによる改善

２．１．試験者、チェック者の可視化

目視試験や手動滴定等の自動化されていない試験の試験者情報は記録紙での管理となっていたが、試験者毎にユーザーID を割り当て、試験結果の入力者、確認者もシステム上で管理し、承認までの一連の対応が“同一人物”となる事を防ぐことでデータの信頼性を向上することができた。

２．２．承認者育成への応用

将来的に試験結果の承認者として育成したい人材を予め指名し、水、油、ガスなど、多様なカテゴリーのサンプルをチェックした経験がシステム上で積算（数値化）可能となった。その結果、サンプル性状やチェック件数に基づいたフォローアップにより資格認定までの期間も短縮できるようになった。

２．３．デジタルリンク

LIMS の新機能として、電子ファイルへのハイパーリンク機能が追加されたことを受け、今年度より3年計画でこれらを活用したデジタル化、見える化に向けた以下作業を進めている。

・手動試験結果のQRコード作成、LIMS入力
・試験作業標準、動画説明ファイルのリンク
・機器点検、不定期サンプル画像、報告書取り込み

３．品質管理・人財育成のデジタル化推進

３．１．重点業績評価指標（KPI）ツールの作成

各種検討案件や育成状況など、以下の様々な“業務品質”を可視化・向上させることを目的として、KPIの”入口ツール”をPowerPointにて作成し、Webと同様の操作性にて情報共有できるようにした。

① 方針管理
② 資格・教育状況と組織力・人財育成状況

３．２．作業分担システム

手作業で作成・管理していた毎日の作業分担について、Excel VBAを駆使した自動割り当てシステムを開発した。関数を使用したランダム配置をベースに、偏りを検知して調整する修正配置を組み込むことで、個々の感覚や曖昧なイメージに捉われない均等な配分となった。また、分担作成に要する作業負荷は従来に比べて大幅（1/10程度）に減少した。

３．３．5Sカラーバーチェック

試験分析センター内の部屋を9ブロックに分け、部屋ごとの改善状況と、部屋リーダーによる観察結果について5段階＋Specialのカラーバー（赤～黄～青＋緑）で視覚化して当事者意識を高め、自発的かつ相互作用的な5S活動を推進している。

３．４．依頼型ToDoシステム

定期分析（ルーチン業務）以外の業務について『依頼する側・される側』の状況をポイント（1,3,6点）により可視化し、一括で視認できるシステムを構築した。ポイント付与は依頼者が行い（依頼者も付与される）、要改善（1点）と優（6点）の場合は依頼者からのコメントを必須とした。このシステムにより各自の試験業務以外の業務量の可視化（定量化）を可能とした。また依頼者からのフィードバックコメントは、業務の質に関する自己の振り返りや改善意欲の喚起、また管理者目線からの業務管理の適正化にも寄与した。

４．おわりに

今回、様々なアナログ要素を持つ課題に対して、『検索性』や『数値化』、『見える化』を付加することにより職場環境の改善やコミュニケーションの活性化が進み、結果として組織の一体感を高めることができた。今後も創意工夫を積み重ね、ワンチームで職場を活性化していければと考える。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

電動機 状態監視保全システムの開発

（東芝三菱電機産業システム株式会社　回転機システム事業部
保全・品質保証部 保全・企画グループ）　秦（はだ）　康博（やすひろ）

１．緒言

電動機を運用頂いているプラント運営上の課題としては、安定操業と省力化が挙げられます。この課題を解決させるために、電動機メーカである豊富な経験と、昨今の Iot 活用の高度センシング技術による状態監視保全を提案させて頂きます。この保全ソリューションは、電流・振動・温度の相関性による監視・検証を行うものです。また、絶縁劣化診断として、高圧電動機はマイクロ波センサによる放電現象を検証 [1]し、低圧電動機は零相電流の波形分析による解析 [2]により異常診断を行うシステムとなっています。

２．目的

電動機の状態監視については現在までに多くの企業がシステムを開発し市場に投入しています。それらの多くは、振動や温度などの単体事象の結果に対し閾値管理を行っています。そこで今回は、数多くの事象を経験してきたノウハウを生かした複合的判定及び、時間軸の生波形を解析し特徴成分を抽出することで原因や対策を提案するソリューションシステムの紹介を目的とします。

３．方法

電流を監視することで、機械系異常や絶縁異常を検出することができます。しかし、電流のみで診断を行うと、電動機の部品が破損する直前の事象しか捉えることができません。振動を監視することで、電動機の転がり軸受などの機械的異常や据付系の異常などが診断できます。温度を監視することで、空気・冷却水・油に起因する不適合を未然に防ぐことができます。また、これらを他の管理パラメータと連携して監視することで、原因推定を容易にかつ精度よく行うことが可能になります。絶縁劣化診断の方法として、高圧電動機は放電発生時のマイクロ波と電源波形から見た位相特性で、劣化個所の特定を行います。また、低圧電動機は主絶縁崩壊前のレアショート現象を捉え、事前通知を行います。

４．結論（結び）

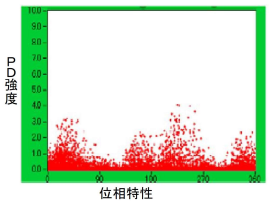
ご紹介した保全ソリューションを活用することで、異常兆候を早期に発見できると共に、過去の知見から原因推定・対策を講じることができます。

1）兼田吉治，岩永英樹，他 3 名：「GHz 帯電磁波検出による電動機用部品放電計測装置」電気学会全国大会論文集，No.2-029，pp.34-35(2005)
2）岩永英樹，犬島博：「誘導電動機の零相電流分析による絶縁劣化診断システムの開発」，電学論 D,131 巻 12 号，pp.1084-1090(2012)

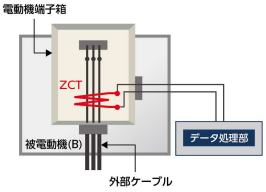
電動機の劣化部位と傾向監視項目

監視項目	診断対象	事　例
A 電流	機械系異常	アライメント　他
	回転子異常	回転子バー損傷　他
B 振動	機械系異常	軸受異常
		異常振動・アライメント異常
C 温度	汚　損	フィルタ目詰り
		外被汚損
	機械系異常	軸受異常
D 部分放電	高圧絶縁異常	絶縁劣化に伴う部分放電強度（PD）
E ZCT出力	低圧絶縁異常	絶縁劣化に伴う漏れ電流

運転中の放電現象計測例



低圧絶縁診断測定例



Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

広域ガス監視システムの高度化

（コニカミノルタ(株)）○都築(つづき) 斉一(せいいち)

1．緒言

可燃性ガスを広域において可視化し、常時監視する固定防爆システム「GMC1」について、2015 年以来報告を行ってきた。

これまでは、ガスの自動検知の性能向上および、プラントの運転状態が定常か否かを現場で判断し、ノウハウを蓄積する仕組みなどについて報告を行ってきた。

今回、2018 年度に採択された NEDO プロジェクトで取り組んできた、AI を用いた漏洩源推定および漏洩方向の推定についてコニカミノルタ担当分の開発状況を報告する。

2. NEDO プロジェクト概要

従来の人間による管理では達成できない更なる省エネルギー効果等のエネルギー需給構造の高度な成果を得るため、NEDO の人工知能技術の社会実装に向けた研究開発・実証プロジェクトとして、5 か年計画で神戸大学と共に”AI 活用によるプラント保全におけるガス漏洩の発見と特定の迅速化、並びに検出可能ガスの対象拡大”として採択された。

本事業では既にコニカミノルタ（株）にて開発したガス監視システムに AI 技術を導入し、ガスの漏洩源位置や流れの方向を正確に把握するシステムを開発している。これにより、限られた人的ならびに財政的リソースの中で、供用を停止することなくプラントを高いレベルで保守管理できるシステムの構築を目指している。

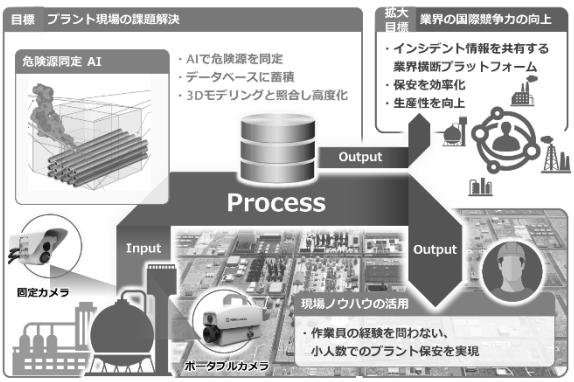


図.1 NEDO プロジェクトのゴールイメージ

AI 技術開発においては、大量の教師データを効率的に準備する必要があることから、実測データと流体シミュレーションの両方を活用するアプローチをとった。

3. 学習データ生成方法

学習用シミュレーションデータを作成するにあたり、ガスの広がり方をこれまで開発してきたカメラで撮影し、風速の実際の変化が重要なファクターであることを明らかにした。この知見に基づき図.2 の様に実際に近い風速変動モデルに対応したシミュレーションを行った。

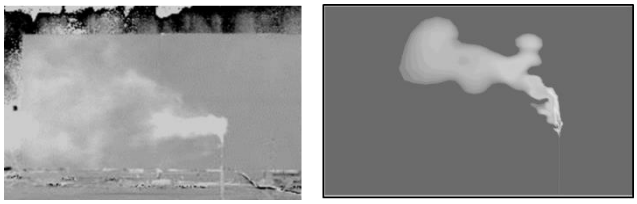


図.2 風速変動モデル（左:撮影、右:シミュレーション）

4． AI 検討状況

実際のプラントに対するヒアリングにより、AI による漏洩源推定を活用できる精度の目安を得た。

AI のモデルの検討の結果、単純な背景のモデルに対して、1 つのカメラでもガスの流れの奥行き方向の情報を推定すると同時に、表の様に目標精度を上回る結果を得た。

表． AI による漏洩源推定精度

	平均誤差 [pix(@100m)]	標準偏差	目標精度に入る割合
漏洩源位置X	2.6 pix (37cm)	2.538	95.8%
漏洩源位置Y	2.53 pix (36cm)	2.418	97.6%
ガスの速度Z	14.8 pix/sec (約2m/sec)	15.27	–
ガスの流れ方向正解率	83%	–	–

5． 今後

2022 年度を目標に、複数の配管に隠された漏洩に対して、漏洩源推定と、漏洩量の推定を可能とするAI開発を進め、プラント保守管理への貢献を目指す。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

連続プロセスオペレーション

[2F10-12] 連続プロセスオペレーション 1

司会:樋口 文孝(出光興産)

2020年11月13日(金) 14:15 〜 15:45 F会場 (3F・中会議室F1-2)

[2F10] プロセス産業におけるオートメーション化への期待と要件

○渕野 哲郎[1] （1. 東京工業大学物質理工学院応用化学系）

14:15 〜　14:45

[2F11] ISA標準を中心としたプロセス産業の自動化に関する考察

○北島 禎二[1] （1. 東京農工大学工学研究院）

14:45 〜　15:15

[2F12] MTPの標準化の動向と横河電機の取り組み

○黒川 晋平[1] （1. 横河電機(株)マーケティング本部渉外・標準化戦略センター標準化戦略1部）

15:15 〜　15:45

©公益社団法人 石油学会

プロセス産業におけるオートメーション化への期待と要件

(東工大) ○(正)渕野（ふちの） 哲郎（てつお）

1. はじめに

プロセス産業は、自動制御技術の開発により、最も早くから自動化を実現した産業である。プロセス産業を装置集約型産業、組立産業を労働集約型産業と呼ぶのは、その表われの一つである。しかし、電子技術の発達は、NC（Numerical Control）マシンを生み、産業用ロボットの登場、電子部品の無人化工場に始まり、自動化された産業ロボットの組立工場の実現など、プロセス制御技術が担ってきた製造業の自動化は、ロボット制御、機械制御に取って代わられた感があり、いつの間にか製造業の自動化は、組立産業（ディスクリート産業）の代名詞のように言われるようになってきている。

しかし、石油、石油化学に代表されるプロセス産業は、最も運転タームの長い定常運転期間は、ほぼフルオートで運転されており、自動化率を考えれば、現在でも、最も自動化された産業である。更に、エチレンプラントの品種切り替え運転に代表されるような、非定常運転においても、経済的効果が見込める部分には、高度制御による自動化が適用されてきた。しかし、このような「経済的に効果が見込めれば」といった意識を一変させたのが、2005 年に起きた PB Texas City Refinery の火災爆発事故[1]であろう。老朽化プラントの信頼性が問題視される中で、自動化比率や安全計装の導入比率の低いプラントで、オペレータの誤認、操作ミスが起因事象を最悪の蒸気雲爆発につなげる決定的な要因となった事故であり、15 人死亡 180 人が負傷した最悪の災害であり、これを契機に、オペレータが間違いを犯しても、重大事故につながらないための一つの対策として、スタートアップ／シャットダウンの自動化が検討されるようになったといえる。

一方、前出の通り、自動化設備のイメージが、電子材料や電子機器など、高付加価値製品の製造設備であり、人の関与が品質に悪影響を及ぼす可能性のある設備であり、これを単純にプロセス産業に当てはめると、医薬品製造プロセスが思いあたり、どうしても自動化＝無人化と連想されがちである。本稿では、石油、石油化学の大量生産を目的とする大型連続プロセスを対象とする。これまでは、オペレータがオペレーションを行う主体であり、それをシステムがバックアップしてきた。対して、本稿で取り扱う自動化は、オペレーションを行う主体がシステムであり、オペレータがバックアップするシチュエーションを想定する。

次に、PB Texas City Refinery の火災爆発事故について考察し、自動化の必要性を論ずる。

2. BP Texas City Refinery 火災爆発事故の概要と自動化に対する期待

事故を起した設備は、低オクタンのブレンディングオイルを、無鉛レギュラーガソリン混合用のハイオクタン成分に転化するための異性化反応装置（ISOM：ISOmerization Unit）内の Raffeinate Splitter Unit である。Raffinate Splitter Unit は、アロマ回収ユニット（ARU）からの残油（Raffinate）を原料として、原料に 40%含まれる C5／C6 成分を塔頂から、ジェット燃料として利用される重質 Raffinate を到底から回収するユニットである。

事故（2005 年 3 月 23 日）は、定期修理を終えたあとのスタートアップ時に発生した。前日22日深夜、ナイトシフトのオペレータが、オペレーションマニュアルに違反して、E-1101 Raffinate Splitter に ARU からの（1）原料 Raffinate を過剰に導入し、レベル計レンジがオーバーにより機能を喪失する（図 1-1）。

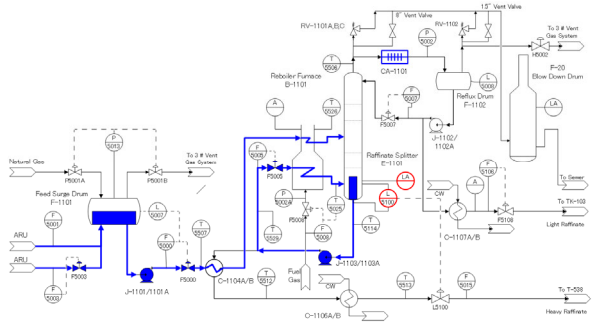


図 1-1

翌23日、デーシプトオペレータが、スタートアップを再開する。オペレーションマニュアルに、Raffinate Splitter のレベルコントローラーをオートするよう指示されていたが、（2）マニュアル・クローズのまま、スタートアップさせた。液レベルが更に上昇する中で、B-1101；Reboiler Furnace による加熱を続け、温度上昇・圧力上昇を引き起こす（図1-2）。

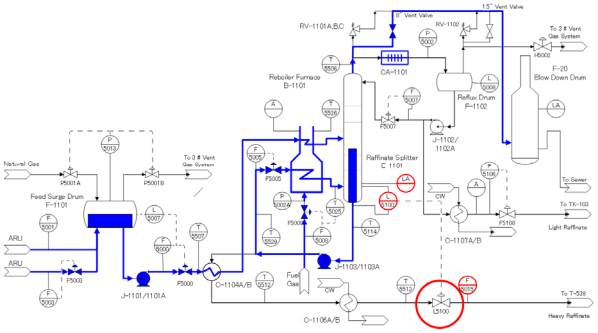


図 1-2

マニュアル・クローズのままスタートアップして約3時間経過した後、Raffinate Splitter のレベルコントロールバルブ閉に気が付き、物質収支を確かめないまま、(3)LCV をマニュアル・オープンさせた。（4）Raffinate Splitter Inlet/Outlet Exchanger により入熱量が上昇し、ほぼ(5)満液状態で Raffinate Splitter が突沸による急激な液レベル上昇が起こり、

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

塔頂より大口径ガスラインを満液にした。(6)塔内圧力及び液ヘッドにより安全弁が作動し、F-20 Blow Down Drum に高温の Raffinate 液が流入、F-20 液面が上昇し、(7)F-20 スタックがフレアラインに繋がっていなかったために、スタックよりオーバーフローした(**図1-3**)。(8)オーバーフローが地上に落下、と同時に可燃性蒸気雲を形成し爆発した。

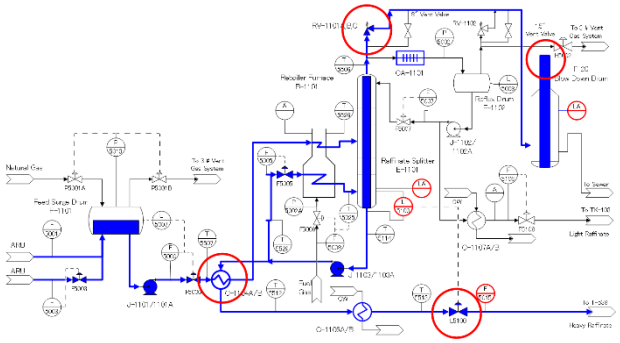


図1-3

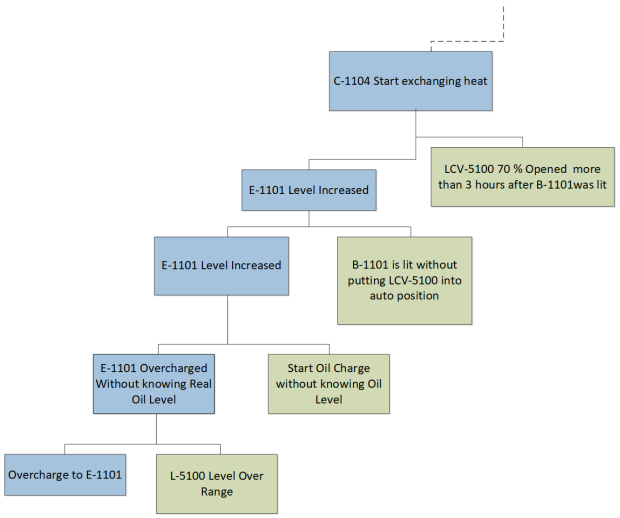


図2

BP Texas City Refinery 火災爆発事故の(1)～(8)に示す事故発展過程より、起因事象、助長事象のみを抽出すると、以下となる。

(1) 「原料 Raffinate を過剰に導入し、レベル計レンジがオーバーにより機能を喪失」したこと
(2) 「マニュアル・クローズのまま、スタートアップさせた。液レベルが更に上昇する中で、B-1101；Reboiler Furnace による加熱を続け、温度上昇・圧力上昇を引き起」したこと
(3) マニュアル・クローズのままスタートアップして約3時間経過した後、Raffinate Splitter のレベルコントロールバルブ閉に気が付き、物質収支を確かめないまま、「LCV をマニュアル・オープンさせた。」こと

この事故では、(1)の起因事象が取りざたされることが多いが、突沸が起こるまでの仮定を Event Tree として書き表すと、**図2**となる。つまり、如何に蒸留塔の張り込すぎがあろうが、それに伴い、レベル計が機能を喪失しようが、LCV-5100 をオートに入れていれば、(8)の火災・爆発という結果事象は起きなかったといえる。更に、蒸留塔の張り込みすぎ、レベル計の機能喪失、LCV-5100 マニュアル・クローズのままスタートアップがあったとしても、約3時間たってから、LCV-5100 をマニュアル・オープンしなければ、突沸は起こらず、SV はどうさせず、F-20 に沸騰したガソリン成分は、送油されず、F-20 スタックからオーバーフローせず、蒸気雲爆発は起きなかったと予想される。

このように、200人近い死傷者を出した大惨事に対して、それを防ぐことのできた2回の重要操作の失敗(Failure on Demand)がオペレータの見落としと、物質収支をチェックするという基本的な行動の欠如によるものであるとしれれば、自動化によるオペレータの技能に依存しない環境の構築に期待をしないわけにはゆかなくなる。

3. 連続プロセスの自動化に向けた技術要件

化学工学会は、1993～1999の間、産業部門委員会安全委員会（現安全部会）において、「無人化設備安全対策ワーキング・グループ」（通称第３WG）を設立して自動化について検討を行った。この WG では、テクニカルレポート 33[2]、35[3]に続いて、テクニカルレポート 38「少人化のための高信頼性プラント―オペレータの役割とオペレーション安全設計―」[4]を発行した後に解散となった。この WG が設立された経緯については、序章に以下のように記されている、「当時の社会状況では化学工業の現場は３K職場といわれ若い技術者には敬遠されるきらいがあった。このような状況下で、当時としては、職場の省人化・無人化は火急のテーマであり、また、激化する国際競争の面からも必要とされるテーマであった」。自動化に対する基本的な考え方は、「1. はじめに」で書いたように、自動化＝無人化ではなく、「自動化により少ない要員でのオペレーションが可能になり、従来よりも少ない要員で、従来と同等レベル以上の安全を維持するの、高い信頼性をもつプラントの設計面および運転面における課題の抽出を目的とする」としている。このため、WG は、次の二つのグループに分かれ、それぞれ、技術要件のまとめ、そのための課題を記している。

(a) オペレータの役割と少人化に伴う安全性への配慮（B グループ）
(b) 少人化のためのオペレーション安全設計（A グループ）

主張するポイントの是非は後述するとして、まずは本レポートの内容について説明する。

3.1 オペレータの役割と少人化に伴う安全性への配慮

3.1.1 提言

現在の代表的なプラントにおけるオペレータの役割についての分析から、近未来の少人化プラントにおいて高信頼性を維持するためには、**人間の総合判断の機能をどう機械化、自動化するかが最も重要である**との結論が得られた。そこで人間の総合判断の仕組みを構造化し、各要素を機械化、自動化する際の阻害要因を分析し、現在の技術レベル、所要コスト等からみて、

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

人に頼らざるを得ない部分はどこかを明らかにする必要がある。

3.1.2 課題

・ ここ当面の課題

<自動化関連>

① 従来の経験、知見、記録等のデータベース化に基づき、あらかじめ想定されるトラブル現象の整理、解析および機能のシステム化、オンライン化の推進

② 運転センター設置によるヒューマン・マシン・インターフェイス（HMI）の推進と人間の総合判断の分散化の推進

③ 少人化プラントに適合するオペレータの認識、役割の明確化、併せてオペレータの教育訓練によるさらなる精鋭化の推進

・ 将来の課題

<自動化関連>

① 現象と原因の単純化によるシステム化、オンライン化の推進

② 経験のないプロセスに対しても適用できるプラントの構造を論理的に解析する技術の確立（例えばHAZOP を基とした新たな手法の開発）およびオンライン化

<運転思想>

① システムによる正常復帰ができない事態では、オペレータを介さずただちに自動停止する等、割り切った運転思想の確立

3.2 少人化のためのオペレーション安全設計

3.2.1 提言

プラントにおける事故や災害は、操作、プラント構造、内部挙動との間の整合性が崩れたときに生ずる。その整合性を崩す要因が、プラント構造体の劣化であったり、コンタミネーションによる予期せぬ反応であったり、誤操作であったりする。プラントのオペレーションは、構造体であるバルブなどの状態を変化させて挙動を制御し、プラント構造の許容範囲内で、目的に合った挙動を行わせる行為と考えることができる。一方プラントの安全設計とは、これら操作、プラント構造、および挙動の整合性を崩す要因を排除するか、それらを無害化する手当てを施すことにより、安全を維持すること言える。

ここで、想定された挙動が同じであれば、安全設計は、操作設計と構造体設計（計測機器、操作機器の配置やプロセス・スキームを含む）の間の、安全面からのトレードオフを設計することになる。したがって、異常時や緊急時においてオペレータに求められる（総合）判断は、このトレードオフによって規定され、構造体設計に大きく依存することとなる。また、さらに上位レベルからこれらのトレードオフを考えた場合、トレードオフ自体が、適用された安全思想や運転思想により制約をうける。このようにオペレータの役割は、所定の安全思想および運転思想のもとで、構造体の設計（プロセス設計＋プラント設計）とのトレードオフによって設計される（オペレータのワークデザイン）。

3.2.2 課題

これから将来に向けた課題として、上に述べたオペレータの役割と構造体の設計とのトレードオフを考慮した「オペレーショナルプロセス設計」の体系化、手法の確立が望まれ、以下のような視点からの議論が期待される。

① 安全・運転の思想を、いかにオペレーション設計（プロセス設計）に取り入れるか。

② オペレーション設計において、如何にオペレータ・ワークデザインを行うか。

③ 安全・運転の思想が、どのようにオペレータ・ワークデザインに影響してゆくか。

④ いかにしてオペレータ・ワークデザインとプロセス設計間のトレードオフを成立させるか。

3.3 化学プロセスの自動化に向けた技術要件のまとめ

テクニカルレポートでは、上記の 2 グループの提言・課題を図-3 のようにまとめている。

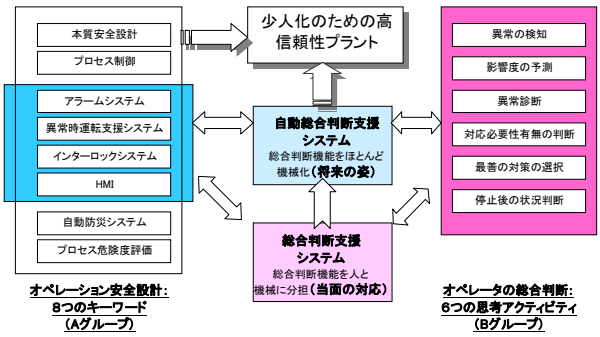


図-3

（化学工学会テクニカルレポート No.38 より抜粋）

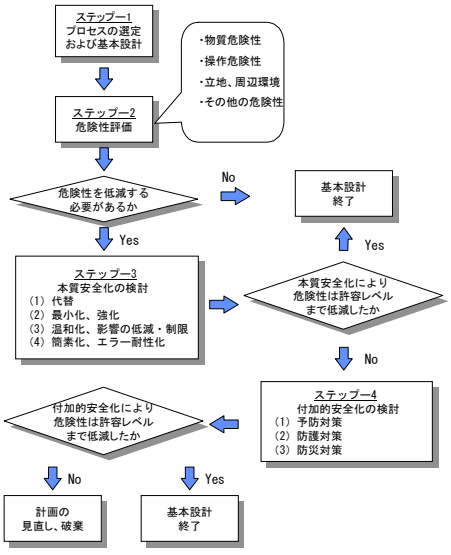


図-4

（化学工学会テクニカルレポート No.38 より抜粋）

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

また、図-3 の「本質安全設計（化学工学会安全部会では、原文の Inherently Safer Design の意を正しく伝えるために、今日“本質的により安全な設計”と訳している）」の部分について、**図-4** に示すような方法論を展開している。

以上の議論において、オペレータの役割に関しては、当時日本の化学プラントの競争力は、オペレーションであると言われ、強みをオペレータの質に見出していた時代であり、それでも、オペレーションの負担提言を考えて、「システムによる正常復帰ができない事態では、オペレータを介さずただちに自動停止する等、割り切った運転思想の確立」を課題に入れているところは、当時としては画期的であったと考える。また、少人化のためのオペレーション安全設計（A グループ）が述べている内容は、現在 CCPS がリスクベースの安全設計（IPL 設計）で主張していることとほぼ同等で、当時から、これに「ISD : 本質的により安全な設計」を加えて全体のフレームワークを考えていたことには、驚かされる。

4. BP Texas City Refinery 火災爆発事故から見える自動化への問題点

BP の事故は、1 章でも述べたように、老朽化プラントの信頼性が問題視される中で、自動化比率や安全計装の導入比率の低いプラントで、オペレータの誤認、操作ミスが助長事象として災害に至らしめた事例であり、CSB の事故調査報告書[1]においても、自動化・自動運転を求めて言うわけではなく、SIS の導入や、次の操作に行くための条件設定（インターロック）の設置が自動化としての要求レベルであるので、これを、我々が考える自動化のレベルで考えるのは、酷な話かもしれないが、現在稼働中のプラントの改造として、自動化を考えるのであれば、ちょうどよいレベルかもしれない。

① ISD
事故を起こした Raffinate Stripper は、Heavy Raffinate から Light Raffinate への流用であり、C6/C7 カット程度の蒸留塔で Fired Heater を使っており、事故の助長事象は、Fired Heater であるから必要となった操作と考えられる。自動化を考えるうえで、ISD は避けて通れないハードルである。

② IPL(2 層から 5 層まで)
IPL の健全性の管理には、CCPS は、HAZOP⇒LOPA⇒IPL を推奨している。方法論、設計手法として確立しているとは言い難いが、フレームワークとしては確立しているといってもよい。この時 PFD（Probability of Failure on Demand）の検討が重要な要素となるが、2 章で解析した通り、スタートアップ時の安全性確保で、非常に重量となるはずの、LCV-5100 のオートポジションへの切り替えについて何も Care されていないこと、SIS が導入されていなかったこと等を考えると、自動化を実現するためには、最低でも CCPS が推奨する HAZOP⇒LOPA⇒IPL による管理の仕組みが実装・実行される環境が不可欠である。

③ SIS、SV、Dike 層での操作
BP の事故は、見方によっては正しく SV システムが作動し機器を保護した後で大災害となった例である。自動化を進めるということは、オペレータは監視業務を行うこととなる。オペレータがオペレーションに主体的に関わっている現在では、SIS の作動後の操作については、ある種オペレータ対応で済まされたかもしれないが、自動化のためには、SIS、SV、Dike それぞれ、稼働後の処理も精緻に設計し、自動化する必要がある。どこからをオペレータに任せるかは、それこそ 3 章で議論したトレードオフかもしれないが、特に SIS については、SIS によってどの状態に移行するのか、そのあとの操作ターゲットは、SU なのか、SD なのかも含めて、論理的な設計が求められる。

5. 終わりに

BP Texas City Refinery の火災爆発事故、化学工学会現安全部会の無人化設備安全対策ワーキング・グループの議論に基づき、連続プラントの自動化に対する期待、実現するための要件について考察した。プロセス設計、オペレーショナルプロセス設計、IPL 設計と、オペレーションとの整合取る必要があり、CCPS ではそこに HAZOP、LOPA が深くかかわってくる。

CCPS は LOPA に関して、Concept Book 一冊、Guidelines 二冊を出版している。化学工学会安全部会／安全工学会は、このうち Concept Book である、“Layer of Protection Analysis -Simplified Process Risk Assessment- ” [5]の翻訳を行っており、2021 年 12 月出版予定である。

参考文献

[1] https://www.csb.gov/bp-america-refinery-explosion/
[2] 化学工学会産業部門委員会安全委員会、“化学プラント“省人化・無人化”の方向を探る―安全対策の視点から―”、化学工学テクニカルレポート No.33、化学工学会、1995
[3] 化学工学会産業部門委員会安全委員会、”化学プラント“省人化／無人化”の安全対策―総合安全管理システムの提案―」”、化学工学テクニカルレポート No.35、化学工学会、1997
[4] 化学工学会産業部門委員会安全委員会、“少人化のための高信頼性プラント-オペレータの役割とオペレーション安全設計-”、化学工学テクニカルレポート No.38, 化学工学会、1999
[5] CCPS/AIChE, “Layer of Protection Analysis,” CCPS/AIChE, Wily, 2001.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

ISA 標準を中心としたプロセス産業の自動化に関する考察

（東農工大）北島（きたじま） 禎二（ていじ）

1. はじめに

近年，製造業のスマート化に関する議論は，独国の Industrie 4.0[1]や米国を中心とした Industrial Internet Consortium（IIC）[2]等の動きが活発であるが，とくに国内では組立加工系のディスクリート産業での議論がほとんどであり，一部の事例を除きプロセス産業に関する議論は乏しい．スマート化された産業構造（バリューチェーン）下での経営面・安全面へのインパクトは装置産業であるプロセス産業においても重大であり，その実現のためには，より柔軟な製造業全体の自動化が求められる．製造業における Digital Transformation（DX）は，単なる経営・製造データのデジタル化（Digitalization）ではなく，自動化が推進された産業構造全体を下支えする手段およびその様相と捉えるべきものである．

本講演では，そのような DX 時代のプロセスオートメーション（Process Automation; PA）推進の核となる製造業の標準について，International Society of Automation（ISA）標準を中心に，基本となる概念を関連の周辺動向とともに簡単に紹介し，今後の PA の在り方と可能性について考察する．

2. プロセスオートメーションに関する国際標準

石油精製，石油化学等の連続プロセスの制御において，定常状態の定値制御に関しては，いくつかの重要な課題は存在するものの，ある程度の方法論が確立している．対して，非定常状態での操作に関しては，オペレーション中に占める時間に比して事故の頻度も大きく，自動化の要求度が高いにもかかわらず，その方法論は確立されているとは言い難い．

連続系の PA に関する標準としては，（広義の）連続プロセス制御の中でもプロシージャの自動化に関する，ISA-TR106: Procedure Automation for Continuous Process Operations（以下，ISA-106）[3][4]がある．ここで TR は Technical Report の略であり，ISA- 106 自体は正式な規格ではない．

ISA-106 の前身となるのが，バッチプロセスを対象とした，ANSI/ISA-88: Batch Control（以下，ISA-88）[5]である．ISA-88 はその名の示す通り，American National Standards Institute（ANSI）規格（＝米国の標準規格）であるが，ほぼ同じ内容が国際標準 IEC 61512[6]として規格化されている．

ISA-88 の階層モデルを，連続およびディスクリート（＋後に，貯蔵）にまで拡張するとともに，垂直方向に製造レベルから経営レベルまでをスコープとして，主に Manufacturing Execution System（MES）部分とその上下のインタフェースをリファレンスモデルとして標準化した規格が，ANSI/ISA-95: Enterprise-Control System Integration（以下，ISA-95）[7]である．ISA-88 同様，国際標準として IEC 62264[8]が規格化されている．

ISA-88 が，ISA-95 の製造システムの Control 部分に関するバッチプロセスの規格となっているように，ISA-106 は，ISA-95 の連続プロセスの Control 部分に対応している．そのため，ISA-106 を理解するには，大枠となる ISA-95 および前身となる ISA-88 の両規格の理解が必要となる．

3. ISA-106 理解のための予備知識：ISA-88 と ISA-95

本節では，ISA-106 に関する議論の準備のため，ISA-88 および ISA-95 について概説する．両規格とも，日本語入門書[9][10]（Ed.1.0 ベース）が公開されているので，それらもご参照いただきたい．

3.1 ISA-88：バッチ制御

ISA-88 は，基本制御，プロシージャ制御，協調制御から成るバッチ制御の中で，主にプロシージャ制御に注目した標準規格である．バッチのプロシージャを，機器に依存せず製品固有であるレシピプロシージャ，および製品に依存せず機器固有の機器プロシージャに分離し，それらの組合せによって柔軟な生産を実現することが主眼となっている．

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

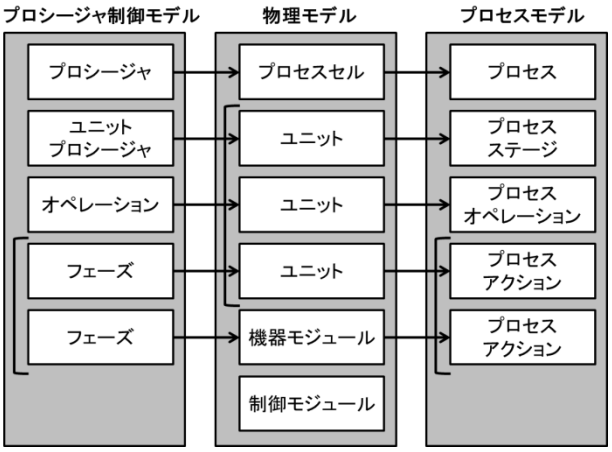


図 1：ISA-88 モデル（[9]を基に用語を改変）

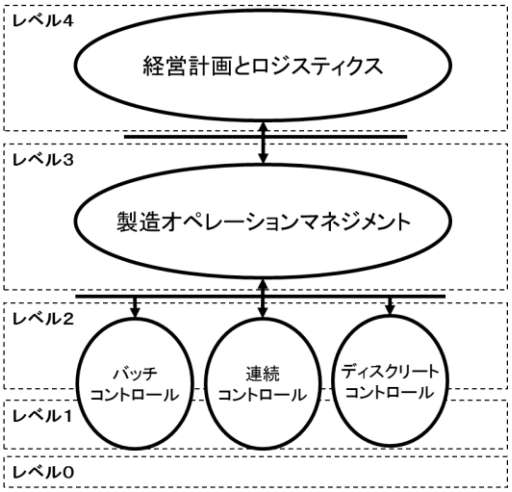


図 2：ISA-95 機能階層モデル[10]

ISA-88 の核となるのは，以下の 3 つの part-of 関係の階層モデルと，それらの対応関係である（図 1）．

- プロセスモデル：1 バッチを製造するための概念的なプロセス（工程）のモデル
- プロシージャ制御モデル：上記プロセスを実現するためのプロシージャ・ロジックのモデル
- 物理モデル：上記プロシージャを実行する物理的手段となるプラント設備構造体のモデル

乱暴に言えば ISA-88 は，プロシージャ制御モデルと物理モデルを組合せて柔軟にプロセスモデルを実現するための規格，とも言える．

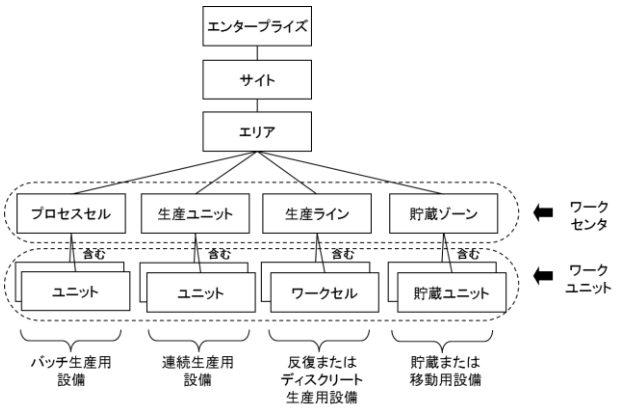


図 3：ISA-95 設備階層モデル[10]

3.2 ISA-95：経営システムと製造システムとの連携

ISA-95 は，企業の様々な業務アクティビティを垂直方向に幅広く対象としているため，核となるモデルも多岐にわたる．その中でも最も基礎となるのが，他の様々な標準でも使用されている，機能階層モデルである（図 2）．ISA-95 は，中心となるレベル3製造オペレーションマネジメント内のアクティビティ，およびレベル3と直接相互作用するレベル4，レベル2内のアクティビティまでをスコープとしており，レベル2以下には，バッチ・連続・ディスクリートのすべての生産形態が含まれる．

各階層の機能を実現するのが，ISA-88 の物理モデルを拡張した，設備の役割階層モデルである（図 3）．この設備階層モデルの一部（主にディスクリート部分）を基に拡張したものが，Industrie 4.0 のリファレンスアーキテクチャモデル（RAMI 4.0）[11]の 1 軸（Hierarchy Levels 軸）にもなっている．

4. ISA-106 の概要

ISA-106 序文[3]によると，その意図は，「プロセスオペレーションにおけるプロシージャの自動化に関するグッドプラクティス集，ならびに自動化されたプロシージャを産業オートメーションおよび基本プロセス制御システム（BPCS）に組み込むためのストラテジ集を提供する」こととなっている．TR として，「（関連する）ISA 標準を補完する」ものであるとされ，以下の 2 部構成となっている．

4.1 ISA-106 Part 1：モデルおよび用語

Part 1[3]では，プロシージャ自動化のために，以下の 3 つの階層モデルを定義している．

- 物理モデル：ISA-95 設備階層モデル（図 3）に対応し，ISA-88 同様，ユニット以下に機器レベルおよびデバイスレベルがある．プロセス機器と計装機器を含み，制御アルゴリズムは含まない．

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

- プロシージャ要求モデル：何が必要かを定義し，プロシージャ実装時の機能要求となるプロシージャ要求を，どのように物理モデルの階層に対応させるのかを表す．
- プロシージャ実装モデル：プロシージャ要求モデルと物理モデルとの間をつなぐ，実装された構成結果またはプログラミング結果を表す．

大雑把には，プロシージャ要求モデルは ISA-88 プロセスモデルに，プロシージャ実装モデルは ISA-88 プロシージャ制御モデルにそれぞれ相当すると捉えれば理解しやすい．

その他に，プロセス状態に基づく制御のための状態遷移・オペレーションモードの例や，プロシージャ実装モジュールと BPCS・安全計装システム・オペレータとの相互作用が図として提示されている．

4.2 ISA-106 Part 2：ワークプロセス

Part 2[4]は，プロシージャのライフサイクル・リファレンスモデルを定義しており，「プロシージャ自動化のプロジェクト実行フェーズのための指針を与える一般的なワークプロセスを提供することを意図」している．

「計画および定義」「要求および設計」「実装」「運用」「撤去」の 5 つのワークプロセスから成るライフサイクル・インスタンスが，プロシージャ・ライフサイクル中繰り返し実行される．その繰り返しを通じて一貫して利用されるのが，「プロシージャ自動化フィロソフィ」「ツールキット」の 2 つのワークプロセスを含み，各ライフサイクル・インスタンスの実行結果からフィードバックを受けて適宜修正される，プロシージャ自動化ストラテジである．

Part 2 本文では，TR タイトル通りに前述の各ワークプロセス（「」で括ったもの）の内容について定めている．しかしその骨子は，一貫したプロシージャ自動化ストラテジの下でライフサイクル・インスタンスを滞りなく繰り返すという，ライフサイクル・リファレンスモデルにあると筆者は捉えている．

5. プロセスプラントの自動化に関する課題

ISA-106 で示されるような自動化されたプロシージャが実現すれば，PA 推進の基盤の 1 つが構築されることになる．しかしながら，ISA-88 でも同様だが，標準として示されているのはあくまでも実現すべきものがどう在るべきかであり，それをどのようにして実現するかについてはスコープ外となっている．

本節では，PA の実現および推進のための課題について考察する．

5.1 モジュール化のための指針

ISA-106 の前身となる ISA-88 は，ちょうどソフトウェア工学においてオブジェクト指向設計・開発方法論が定着し出した頃のものであり，根底にはその考え方が色濃く反映されている．ソフトウェア開発において，どのような単位をオブジェクトとして構造化すれば柔軟性や再利用性等の利便性が向上するかが重要な課題となったように，ISA-106（および ISA-88）においても，3 つの階層モデルをそれぞれどのようにモジュール化し，相互作用させれば，システム全体として合理的なものとなるかが PA 実装時の最重要課題となる．

ソフトウェア工学において，「銀の弾丸」[12]がないように，PA においても万能の方法論は存在しない．とはいえ，自動化に向けてまったく何の取っ掛かりもないという訳でもない．ISA-88 のベースの 1 つに独 NAMUR の Recipe-based Operation[13]があるが，この NAMUR から ISA-106 と時期を重ねて， Module Type Package（MTP）という Automation Modular Plants のための設計方法論が提唱され，現在，その国際標準化（IEC 化）が動き出している[14]．なお，MTP と ISA-106 等との関係については，独 ZVEI（電気・電子工業連盟）White Paper[15]をご参照いただきたい．

現時点で MTP は，設計・運転・保全，安全，通信等のプロセスプラントに関するほぼすべてのアクティビティをカバーする 12 部構成という大部の計画の規格となっている．この大部構成が整合性を保って標準化されれば，MTP は，「銀の弾丸」とまではいかなくても，合理的なモジュール化指針を与える有力な候補となり得る．

5.2 計画系まで含んだ広義のプロセス制御により垂直統合されたプロセスオートメーションの実現

前述のように ISA-88 のバッチ制御は，基本制御，プロシージャ制御，協調制御の 3 つで構成される．モジュール内の基本制御は BPCS によって，プロシージャ制御は

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

ISA-106 または ISA-88 によって実現されるとして，モジュール間の協調制御に関してはどうであろうか？

協調制御の目的は，物理モデルの各階層で，サイト／プラント／プラントエリア／ユニット／機器／デバイス間を協調させて，企業体として合理的な生産業務を実現することである．そのためには，基本制御およびプロシージャ制御といった狭義のプロセス制御のみではなく，その枠を超えた生産計画やスケジューリングによる生産統制／管理（Production Control）までもを含めた広義のプロセス制御によって，経営の意思決定（長期計画等）を反映したオペレーション連携を実現する必要がある．

上記はいわゆる，「一気通貫した垂直統合」の実現である．教科書的な説明では計画から製造までの階層間の相互作用は双方向として描かれるが，実際には情報（意思決定）の流れは，指示系統としての上意下達，すなわち上向きのフィードバックがない場合がほとんどであり，最終的に現場でのひとによるやりくりで凌いでいることも多いのではなかろうか．今後ますます生産の即応性，それも単に速いだけではなく確度の高い応対が求められるであろうことを考えれば，このようにひとの柔軟性に強く依拠した仕組みこそ可能な限り自動化したい．

そのためには，一貫したストラテジの下でプロシージャが自動化された，すなわち，デジタル化された Operational Technology; OT を備えた PA を前提とした垂直（および水平）統合の再構築が求められる．これはかなり喫緊の課題であるかも知れない．そのような DX が現実のものとなれば， CIM（Computer Integrated Manufacturing）や ERP（Enterprise Resource Planning）が果たし得なかった真の垂直統合が，今度こそ実現されるのではないかと期待する．

5.3 設計根拠を与えるストラテジの整備

プロセス安全管理（Process Safety Management; PSM）では，最低でも 5 年毎の定期的なプロセスプラントの見直しが要求される[16]．また，プロセスプラントに大きな変更・改修が必要となった場合には変更管理要求が発生する．これらの要求は，プロシージャのライフサイクルにわたって繰り返し実行されるライフサイクル・インスタンスのトリガの 1 つとなる．各ライフサイクル・インスタンスは，「計画および定義」から始まり，その中で，「スコープの設定」が実施され，新規プラントでは PA のスコープを新規に設定し，既存プラントではスコープを見直して必要に応じて，「要求および設計」以下を実施する．

よって，その都度参照されるプロシージャ自動化ストラテジは，PA に関する設計意図／根拠（既存プラントの場合には，オペレーション情報等も含む）を与えるものでなければならない．このような情報は，製造業の垂直および水平方向にわたるエンジニアリング業務を，安全かつ安定して遂行するために必要なすべての情報であると捉えると，広義のプロセス安全情報と同義である．すなわち，一貫したプロセス安全情報の整備が PA 推進の鍵となると考える．

5.4 プロセス指向のライフサイクルエンジニアリング

標準規格に限らず，これまでのプロセスプラントに関する議論は，製造なら製造のみ，安全なら安全のみ，とスコープを限定した上で，必要があれば他の標準・基準類を参照する形がとられていた．しかしながら，とくに昨今のスマート化のような流れでは，限定的なスコープ内のみで議論することが難しくなってきており，前述の MTP のように包括的な標準化の流れも出てきている．

また，前節のように PA においてプロセス安全の側面で捉えるような見方は，ライフサイクルにわたるワークプロセスを考えることによって初めて可能となる（少なくともライフサイクルのつながりが念頭になければ，非常に困難な）ものである．ISA-106 Part 2 で定義されたプロシージャ自動化のためのライフサイクル・リファレンスモデルは，PA を対象とした Human Machine Interface（HMI）規格 ISA-101[17]でも同様のものが採用されており，ISA-88 の改訂等，今後 PA に関するその他の標準でも採り入れられていくことになるかも知れない（参考：文献[18]の Fig.4）．

Industrie 4.0 等で言及されているライフサイクルは，どちらかといえば，物理的な製品や製造設備等に関するモノ指向の印象が強い．今後，とくにプロセス産業においては，エンジニアリング業務プロセス（ISA-106 Part 2 ではワークプロセス）に基づくプロセスプラントのライフサイクルという観点[19]，いわば，プロセス指向のライフサイクルエンジニアリングという観点を持つことがますます重要となってくると考える．

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

5.5 関連標準間の整合および統合

PA に直接関連する標準には，システムアーキテクチャや通信に関連するものを除いて， ISA だけでも以下のものがある．

- アラームマネジメント：ISA-18.2[20]
- 機能安全：ISA-84[21]
- バッチ制御：ISA-88
- PA 用 HMI：ISA-101
- 経営システムと製造システムとの連携：ISA-95
- 連続プロセスのプロシージャ：ISA-106

その他にも前述の MTP，そこでの使用が前提とされている AutomationML[22]，さらに，Industrie 4.0 や IIC，およびそれらに関連して国際標準化された諸規格等々，百花繚乱の体を奏している．また，安全に関して言えば，機能安全のみでプラントの実操業時のプロセス安全を確保できるとも限らず，別途，OSHA PSM[16]や CCPS RBPS（Risk-based Process Safety）[23]の導入が必要となる可能性も非常に高い．

MTP のように，一規格で網羅的に関連分野を一括して標準化する試みもあるが，それがどのような決着となるかは未だ定かではない．PA の実現に際して，これらの個別の標準を整合させた上で，サイト特有の事情を盛り込み，プロセスプラント・システム全体として一貫性のある統合をどのように成し遂げるかは，困難を極めるエンジニアリング課題である．それとともに，標準化を含めた製造業に対するビジョンを国家的に確たるものとして方針を定めるべく，高視点から戦略的に取り組むべき最重要の課題であるとも考える．

6. おわりに

本稿では，PA に関する ISA 標準，とくに連続プロセスのプロシージャ自動化に関する ISA-106 を中心に紹介し，PA 推進のための課題について考察した．

本来，PA の議論は非常に多岐にわたり，標準関連だけに的を絞ったとしても，Industrial-process measurement, control and automation について管轄する IEC/TC65 の全域に関わる検討が必要となる．そのような検討は，TC65 配下の一作業グループ（WG），ましてやエンジニア一個人の手に負えるスコープでは到底ない．多種多様な discipline を持った人々がオープンに議論し，協力できる場が必要不可欠である．我が国でも学会（≠学界）がそのような場として盛り上がることを期待する．

参考文献

[1] https://www.plattform-i40.de/
[2] https://www.iiconsortium.org/
[3] ISA-TR106.00.01-2013, Procedure Automation for Continuous Process Operations – Models and Terminology
[4] ISA-TR106.00.02-2017, Procedure Automation for Continuous Process Operations – Work Processes
[5] ANSI/ISA–88.00.01–2010, Batch Control Part 1: Models and Terminology
[6] IEC 61512-1 Ed.1.0:1997, Batch control - Part 1: Models and terminology
[7] ANSI/ISA-95.00.01-2010 (IEC 62264-1 Mod), Enterprise-Control System Integration - Part 1: Models and Terminology
[8] ISO/IEC 62264-1 Ed.2.0:2013, Enterprise-control system integration – Part 1: Models and terminology, Ed.2, 2013.
[9] JBF: S88 入門, PSE143 委員会, 2004.
[10] 製造オペレーションマネジメント入門～ISA-95 が製造業を変える！, APSOM, 2015.
[11] IEC PAS 63088:2017, Smart manufacturing – Reference architecture model industry 4.0 (RAMI4.0)
[12] Brooks, F. P.: The Mythical Man-Month: essays on software engineering, Addison Wesley, 1975.
[13] NE 033, Requirements to be met by Systems for Recipe-Based Operations, NAMUR, 2003.
[14] IEC 63280 ED1, Automation engineering of modular systems in the process industry, 2022（計画）.
[15] ZVEI White Paper, Module-Based Production in the Process Industry –Effects on Automation in the “Industrie 4.0” Environment, 2015.
[16] OSHA: Process Safety Management of Highly Hazardous Chemicals standard (29 CFR 1910.119), 2001.
[17] ANSI/ISA-101.01-2015, Human Machine Interfaces for Process Automation Systems
[18] IEC 65/840/INF, International Standardization Activity: Digital Factory Framework, p.4, 2020.
[19] 渕野：プロセス・プラントライフサイクルエンジニアリング，化学工学, Vol.84, No.3, 2020.
[20] ANSI/ISA-18.2-2016, Management of Alarm Systems for the Process Industries
[21] ISA-84.00.01-2004 (IEC 61511-1 Mod), Functional Safety: Safety Instrumented Systems for the Process Industry Sector - Part 1: Framework, Definitions, System, Hardware and Software Requirements
[22] https://www.automationml.org/
[23] CCPS（化学工学会安全部会監修・翻訳）：リスクに基づくプロセス安全ガイドライン，丸善出版, 2018.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

MTP の標準化の動向と横河電機の取り組み

横河電機株式会社
○黒川（くろかわ）　晋平（しんぺい）

１．はじめに

グローバル化の進む化学業界や製薬業界では、多様化する顧客ニーズ、減少する利益率、発展途上国における急速な市場の拡大、先進国における競争の激化、低価格へ向けた顧客の要求拡大といった課題に取り組んできた。このような課題を抱える化学業界において、プラントのエンジニアリングには以下のような要件が求められるようになっている。

○製品の市場投入までの時間の短縮
○生産の柔軟性の拡大
○プラントの可用性の向上

これらの要件に対応するため、欧州化学工業のユーザーグループである NAMUR において、適応性のあるモジュラー型プラントのオートメーションの実現を目指す MTP（Module Type Package）の取り組みが始まっている。本稿では、MTP の特徴と標準化の取り組みの状況、横河電機における MTP の実装事例について紹介する。

２．MTP とは

MTP は、迅速な製品化、高フレキシブル生産（時間、場所、ベンダー、品種）、プラントの可用性の向上などの要件が求められる化学や製薬の製造業において、コスト競争力・時間短縮・柔軟性を実現することを目的としたモジュラーオートメーションの標準化のフレームワークである。複数の製造ユニットをモジュール化してつなげて相互運用性を実現する”plug and produce”を目指して NAMUR を中心に仕様開発のプロジェクトが 2012 年から始まった。

本プロジェクトでは、先ず NAMUR が、ドイツ電気・電子工業連盟（ZVEI）と協力して、モジュラーオートメーションの勧告文書として NAMUR NE148（Automation Requirements relating to Modularisation of Process Plants）を発行した。

その後、モジュラー型プラントの実現に向けて NAMUR/ZVEI タスクフォースチームが設立された。MTP の技術仕様はドイツ技術者協会(VDI)/ドイツ電気技術者連合(VDE)と連携し、 VDI/VDE/NAMUR 2658 として標準化が進められている。

モジュラー型プラントを実現するにあたってはサプライヤーに依存せず、モジュールを自由に組み合わせることが求められる。そのため、MTP は、HMI（Human Machine Interface）、診断・保全、アラーム管理、ヒストリカルデータ、プロセス制御といった項目にわたって標準化が進められ、表 1 に示すように複数のパートで構成されており、VDI/VDE/NAMUR 2658 標準として既にいくつかのパートが発行されている。

また、VDI/VDE/NAMUR 標準を国際標準化する取り組みが並行して進められている。2019 年 10 月に IEC(The International Electrotechnical Commission)に新作業項目として承認され、標準開発の作業グループとして IEC TC65（工業プロセス計測・制御・オートメーション）配下の分科委員会 SC65E の下に WG14：Modular Type Package (MTP)が設置され、IEC 化の活動が開始された。IEC 化にあたり、国内での審議は、IEC TC65 国内委員会（事務局：(一社)電気計測器工業会）の下に SC65E/WG14 国内委員会が設置され、その活動が進められようとしている。

表 1 VDI/VDE/NAMUR 2658 パート構成

Part	Title	Part	Title
2658-1	General Concept and Interfaces	2658-7.1	Implementation Guideline M&A w/ OPC UA
2658-2	Description of Operator Interfaces to Process Equipment Assemblies	2658-8	Safety MTP for Functional Safety
2658-3	Interfaces and Libraries for Basic Object Types	2658-9	Interfaces, Services and Libraries for Safety MTP
2658-4	Services for Process Equipment Assemblies	2658-9.1	Implementation Guideline Safety MTP w/ OPC UA
2658-5	Run Time Aspects and Communication	2658-10	Diagnosis & Maintenance of modular Plants
2658-5.1	Implementation Guideline Communications w/ OPC UA	2658-11	Interfaces, Services and Libraries for Diagnosis & Maintenance
2658-6	Modular Message and Alarm Management	2658-11.1	Implementation Guideline Diagnosis & Maintenance w/ OPC UA
2658-7	Interfaces, Services and Libraries for Messages and Alarms	2658-12	Verification, Validation and Commissioning

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

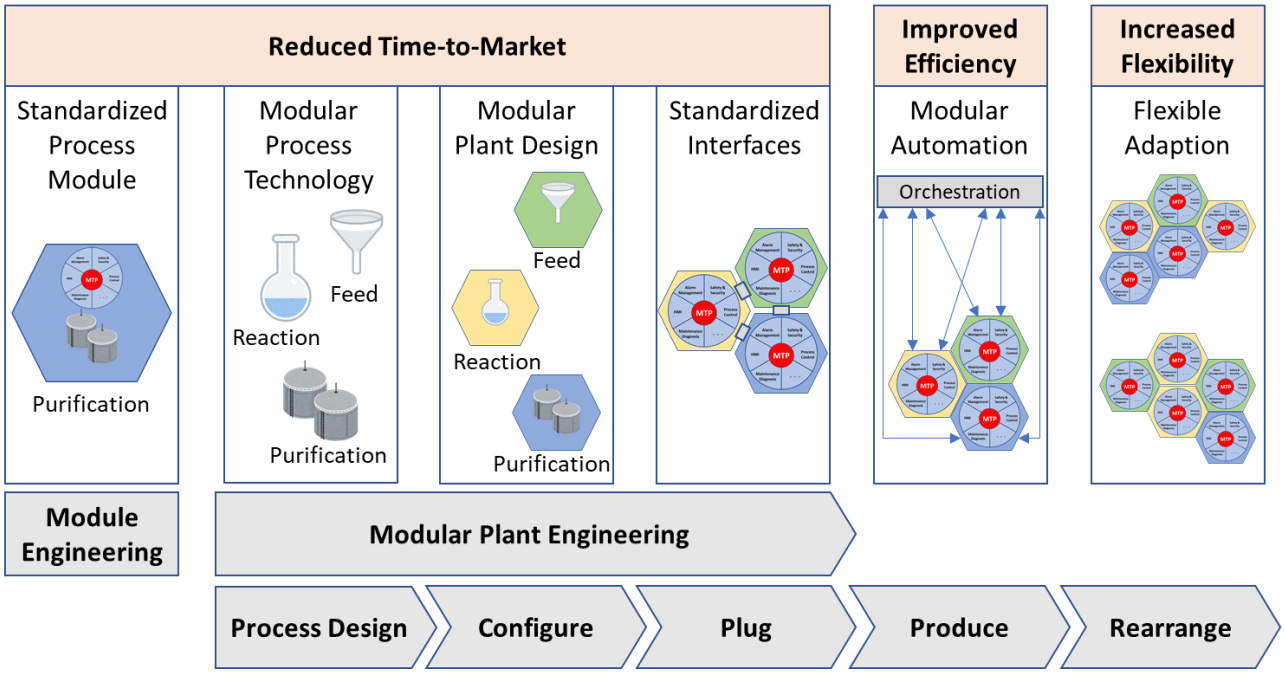


図 1 モジュラー型プラントによるエンジニアリング

3．MTP の特徴

MTP では、図 1 のようにひとつひとつの機能をモジュール化し、それらを組み合わせて生産ラインを構成できるようにすることで中小規模の生産プラントの計画と建設の効率化を図ることができる。モジュール化された機能ユニットは再利用も容易であり、使用実績のあるモジュールを再利用することで、エンジニアリング開発の初期段階におけるミスの発生を回避し、コストの削減と開発時間の大幅な削減につなげることができる。

MTP が目指すモジュラー型プラントは、モジュールエンジニアリングと POL(Process Orchestration Layer)エンジニアリングからなる。モジュールエンジニアリングではそのモジュールが担うプロセスを実現するための機器の実装を行うだけではなく、プロセスにおけるシーケンスや原材料の流れなどのデータやインターフェースなどのエンジニアリングの自動化に関する情報も含めて MTP に保存される。
モジュール間のプロセスの統合を担う POL エンジニアリングでは、MTP に保存された、それらのデータを読み込むことで、生産ラインを構成するモジュールのプロセスや機能を識別して、モジュール間の統合を自動的に行うことができるようになる。そのため、モジュールの交換・再利用が容易となる。

MTP はこれらの特徴を活かして、化学業界のプラントエンジニアリングに求められる要件を以下のように実現しようとしている。

○製品の市場投入までの時間の短縮
：既存モジュールを再利用することによる、エンジニアリングの効率化とプラントの迅速な設立
○生産の柔軟性の拡大
：既存モジュールの交換を容易に行えることによる、プラントの再編成、少数多品種生産への対応
○プラントの可用性の向上
：故障したモジュールを同等のモジュールと素早く交換することによる、プラントのダウンタイムの削減

4．MTP の実装事例

MTP の実装事例として、Evonik 社が主導するパイロットプラントでの概念実証（PoC:Proof of Concept）プロジェクトが 2018 年より実施されている。このプロジェクトでは、横河電機と他のオートメーションサプライヤーとの協業により、商用産業環境で MTP を利用して、従来型の生産プラントに冷却装置パッケージを統合することを目指したものである。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

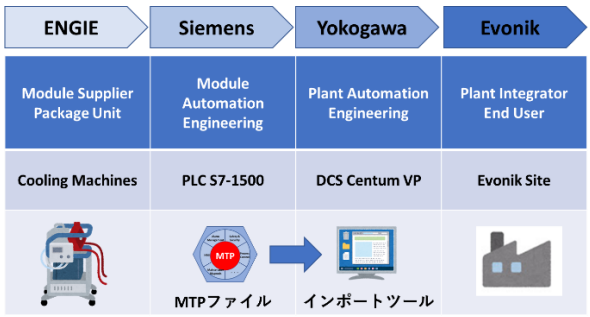


図 2 MTP による既存 DCS へのパッケージユニット統合のワークフロー

この冷却装置パッケージでは、オートメーションマークアップ言語（Automation Markup Language）をベースに横河電機が開発した MTP インポートツールを利用し、Siemens 社が作成した MTP ファイルを読み込むことで、HMI へ読み込ませるグラフィックの部分的な自動生成を行い、工数の削減に貢献することができた。

５．おわりに

MTP は化学業界や製薬業界が抱える課題を解決する技術として注目を集め始めている。化学業界や製薬業界をターゲットとした規格であることから、その標準化は NAMUR を中心としたドイツのユーザーが多く携わる形で進められている。

一方、MTP の国際標準（IEC）化にあたって、日本国内での審議を行う SC65E/WG14 国内委員会の構成はサプライヤー企業が中心であり、ユーザー企業からの参加者はいない状況である。IEC 化を進めていくにあたっては、グローバルに様々な観点からの考え方や意見が求められる。MTP の標準開発にあたり、日本の製造現場の意見を反映できるよう、ユーザー企業の国内委員会への参加を期待する。

本文中に使われている会社名、商品名、およびロゴ等は、横河電機株式会社または各社の登録商標または商標です。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved. 2F12 -

バイオマス利用

[2E10-11] バイオマス利用 2

司会:蒲池 利章(東京工業大学)

2020年11月13日(金) 14:30 〜 15:30 E会場 (3F・中会議室E1-2)

[2E10] 熱溶菌糸状菌を用いた廃棄バイオマスの糖化およびエタノール発酵

〇杉森 大助[1] （1. 福島大学）

14:30 〜　15:15

[2E11] Y_2O_3触媒によるグルコースからの乳酸一段合成とその反応経路

〇畑 大地[1]、相原 健司[1]、三浦 大樹[1,2,4]、宍戸 哲也[1,2,3,4] （1. 都立大院都市環境、2. 都立大水素社会構築センター、3. 都立大金の化学研究センター、4. 京大触媒・電池元素戦略ユニット）

15:15 〜　15:30

©公益社団法人 石油学会

熱溶菌糸状菌を用いた廃棄バイオマスの糖化およびエタノール発酵

（福島大・共生システム理工）○杉森（すぎもり） 大助（だいすけ）

１．緒言

世界規模で導入の必要性が高まっている再生可能エネルギーの１つとして，セルロース系バイオエタノール(BE)発電があるが，未だ経済性を解決できていない。しかし近年，低濃度 BE を用いた発電システムの開発[1)]が進んでおり，セルロース系 BE を実用化できる可能性がでてきている。

福島県では果樹栽培が盛んであり，廃棄果実や果汁生産工場からの搾汁残渣が多量に発生する。また，県内にはゴルフ場が多数あり，多量の刈り芝が廃棄される。さらに，避難区域や耕作放棄地では資源作物であるスウィートソルガムの栽培が計画されている。そこで本研究では，これら未利用バイオマスを低コストで効率的に糖化およびアルコール発酵させ，低濃度アルコール発酵液を直接用いた燃料電池発電について検討した。

２．実験

２−１．廃棄果実の発酵試験

廃棄果実および果汁搾汁残渣（以下，果実廃棄物と略す）を直接アルコール発酵させるために，果実廃棄物を滅菌せず添加する水量について直接発酵試験を行った。直接発酵試験には製品評価技術基盤機構バイオテクノロジーセンターから購入したアルコール発酵用酵母 *Saccharomyces cerevisiae* NBRC110703 を使用した。果実廃棄物にアルコール発酵用酵母 *Saccharomyces cerevisiae* NBRC110703 前培養液を 1 vol.%植菌し，20℃で静置培養した。グルコース(Glc)濃度は（富士フイルム和光純薬(株)，グルコース CII-テストワコー）とエタノール(EtOH)濃度は（F-キット エタノール，Roche/R-Biopharm 社）を用いて測定した。さらに，発酵液を遠心分離し，その上清を用いて市販燃料電池キット（Horizon, Ethanol Fuel Cell Science Kit）を用いて発電試験を行った。

２−２．セルロース系バイオマスの糖化，発酵

未利用廃棄バイオマスの糖化には，熱溶菌糸状菌 *Fusarium* sp. 72-1 株（共同研究者，立命館大生命科学部生物工学科・久保教授提供）を用いた。まず，雑草を含む多種多様なバイオマスについて増殖試験を行った。次に，量的に安定確保できる廃棄バイオマスとして芝生や茶殻の糖化・発酵試験を行った。茶殻（伊藤園提供）と刈り芝（福島カントリークラブ提供）を用いて 72-1 株を 15-mL 滅菌ファルコンチューブ内(シリコ栓)で静置培養後，加温処理(55℃，1 h)による 72-1 株の自己溶菌（自己消化酵素による糖化）を利用して Glc を遊離させた。この糖化液に *S. cerevisiae* NBRC110703 を植菌し，キャップ密栓し 28℃にて静置発酵を行った（実験１）。次に，糖化効率向上を目的として家庭用電子レンジ（シャープ，RE-T2, 2450 MHz，700 W)を用いて茶殻をマイクロ波処理した後，糖化および発酵させた（実験２）。さらに，発酵効率向上を目的として，振とう培養条件を検討した。20 g/L Glc 水溶液に酵母 NBRC110703 株を植菌し，静置発酵と振とう＆静置発酵で EtOH 生産量を比較した（実験３）。また，72-1 株が五炭糖発酵能を有していたため酵母と 72-1 株の共発酵を検討した（実験４）。茶殻に対して実験２〜４を統合した実験５を行った。さらに，スケールアップ実験として図１に示すように大型シャーレを用い，周囲に水を張った簡易密閉状態として茶殻マイクロ波処理後（実験２），糖化・発酵試験を行った（実験６）。

図１．発酵槽の断面図

３．結果および考察

３−１．廃棄果実の発酵

果実廃棄物の発酵時における水分添加量について検討した結果，添加水量は 0 か 1:1 (w/w) が良いことがわかった。そこで，添加水無しで発酵させた結果，リンゴおよびモモ搾汁残渣から 6.4〜6.9 vol.% EtOH，スウィートソルガム搾汁液からは 6.5 vol.% EtOH を得ることができた。廃棄リンゴ，廃棄モモ，廃棄弁当から各々6.4，6.9，5.3 vol.% EtOH が得られた。また，廃棄果実発酵液を用いて燃料電池の稼働，発電を確認した。その際に得られた最大電圧は 1.1 V，電流値は 28.1

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

mA であった。また，発電に用いた発酵液は３回繰り返し燃料電池を稼働させることが可能であった。

３−２．セルロース系バイオマスの糖化，発酵

72-1 株は，芝生，茶殻，イタドリなど，良好に増殖することができるバイオマスと，ヨモギなどのように増殖しないバイオマスがあることがわかった。

実験１では，72-1 株によるバイオマス糖化により茶殻から平均 9.36 mg/g-dry，刈り芝から平均 3.93 mg/g-dry の Glc を回収できた。また、茶殻から 0.055±0.012 vol.％（発酵率 40%），刈り芝から 0.020±0.015 vol.％（発酵率 39%）の BE が得られた。実験２では，実験１と比べ Glc 濃度（[Glc]）は同程度だったが，茶殻から 0.15±0.024 vol.％ BE が得られた。実験 2 における発酵率が 100%を超えたことから，マイクロ波処理によって酵母が利用可能な Glc 以外の糖が生成されことにより EtOH 生成量が増加したと考えられる。実験３では，発酵開始から 2 d の振とう処理によって静置発酵と比べ EtOH 生産量が約 2 倍になった。実験４では，酵母単独発酵に比べ，共発酵により EtOH 生成量が 2/5 に低下した。一方，実験５では共発酵により発酵日数 5 d の[EtOH]が 1.3 倍上昇した（図２）。この[EtOH]の上昇は，実験 5 の発酵液中に存在した茶殻が酵母と 72-1 株の共生に良い影響を与えたためと考えられる。実験６の結果，茶殻１ g-dry から最大 175 mg-Glc/g-dry が得られ，生成 BE は 0.5 vol.％ EtOH まで向上させることができた。これは，図１に示す発酵槽を用いることにより，発酵過程における嫌気度が良好に保たれたためと考えられる。

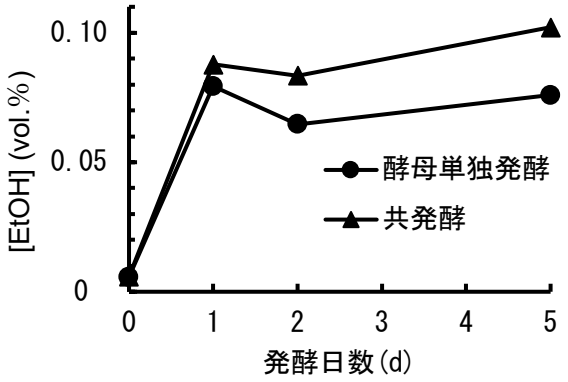


図２．酵母単独発酵と 72-1 株と酵母の共発酵における EtOH 生産量の比較

発酵食品製造過程において発酵槽などとの固液界面に酵母など複数の微生物からなる微生物フローラ（複合バイオフィルム)形成が発酵を安定化させるという報告がある[2)]。この効果を参考にし，竹串チップを微生物担体として用いた発酵では，担体なしと比較して EtOH 生産量が約 2 倍に向上した。

参考文献

１．島田敦史，白川雄三，石川敬郎，低炭素地域社会を実現するバイオエタノールの革新的利用技術,イノベイティブ R&D レポート,Vol. 98, No. 07-08, 520-521 (2016).
２．古川壮一，平山悟，深瀬栄，荻原博和，森永康，酵母，乳酸菌および酢酸菌の複合バイオフィルム形成とその利用，生物工学会誌，第 89 巻，第 8 号，478-481 (2011).

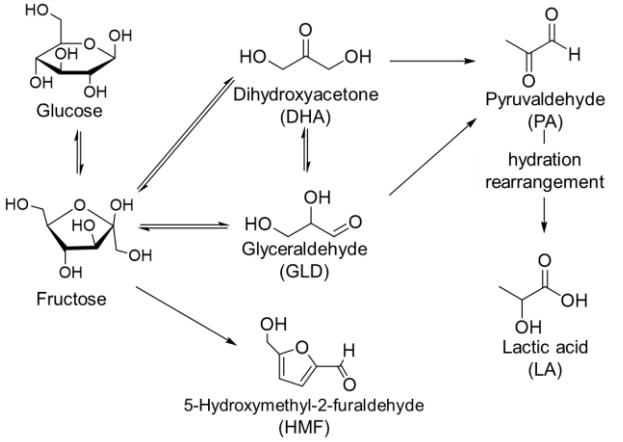
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

Y_2O_3 触媒によるグルコースからの乳酸一段合成とその反応経路

（都立大院都市環境*・都立大水素社会構築セ**・都立大金の化学セ***・京大ESICB ****）
○畑　大地(はた だいち)*・相原　健司(あいはら たけし)*・三浦　大樹(みうら ひろき)*,**,****・宍戸　哲也(ししど てつや)*,**,***,****

1. 緒言

乳酸(LA: Lactic acid)は生分解性プラスティックを含む様々な化成品の重要な合成原料である．現在 LA は、単糖類の発酵あるいはアルデヒドとシアン酸より乳酸ニトリル、乳酸メチルエステルを経る合成法により工業的に製造されている [1]．しかし、工程が多段階であることや高温・高圧下での反応であることなどの課題がある．よりグリーンかつ高効率・低コストな製造法として固体触媒による一段合成法が検討されている．しかし、Glucose から LA を一段で得るためには、異性化、レトロアルドール反応、脱水、水和を含む反応を効率的・選択的に進行させる必要がある(Scheme 1)[2]．本研究では、Glucose から LA への一段での選択的変換について、種々の金属酸化物や水酸化物を用いて検討を行なったところ Y_2O_3 が比較的穏和な条件で高い収率で LA を与えること、Y_2O_3 を SiO_2 に担持させることによって乳酸収率が向上することを見出した．



Scheme 1 Possible reaction path from glucose to LA

2. 実験

Y_2O_3 触媒は、$Y(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ から沈殿法により調製した．担持 Y_2O_3 触媒は、$Y(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ を Y_2O_3 源、SiO_2(JRC-SIO-13)を担体として含浸法により調製した．反応は、50 mL オートクレーブに触媒、基質、蒸留水を加え所定の温度で行なった．

3. 結果と考察

Y_2O_3 には幅広い強度分布を持つ塩基点が存在する．また SiO_2 に Y_2O_3 を担持すると、ルイス酸点が新たに発現した [3]．Table.1 に酸化物と 10wt% Y_2O_3/SiO_2 触媒による反応結果を示す．塩基性を示す Y_2O_3 や MgO が比較的高い収率で DHA と LA を与えた．一方、酸点を有する Nb_2O_5 の場合、Fructose から脱水反応を経て HMF が多く生成した．DHA 転換反応について Y_2O_3 や MgO では Fructose が生成した．これは、塩基点によってアルドール縮合が進行したことを示している．一方で、酸触媒である Nb_2O_5 では、DHA から PA への脱水反応が進行した．PA 転換反応では、Y_2O_3 および MgO が高い収率で LA を与えた．これらの結果から、DHA から PA への脱水、PA から LA への水和の過程に対して酸塩基性質の適切な制御が鍵となっていると考えられる．

Y_2O_3/SiO_2 触媒は最適化された反応条件において、最も高収率で LA を与えた(45%)．これは、Y_2O_3 の塩基点による PA からの水和及び、発現した酸点による DHA の脱水がより進行したためであると考えられる．

Table.1 Catalytic conversion of glucose, DHA, PA

Substrate	Catalyst	Yield (%)				
		LA	PA	DHA	Fructose	HMF
Glucose[a)]	Y_2O_3/SiO_2[c), d)]	45	0	9	3	3
	Y_2O_3	12	3	21	2	3
	MgO	9	4	23	6	3
	TiO_2	<1	<1	<1	6	1
	Nb_2O_5	<1 (2)[c)]	1 (0)[c)]	0	9 (7)[c)]	5 (32)[c)]
	ZrO_2	1	1	1	15	1
	SiO_2	0	0	0	2	0
DHA[b)]	Y_2O_3/SiO_2[d)]	2	1	—	17	0
	Y_2O_3	4	1	—	15	0
	MgO	9	2	—	20	0
	TiO_2	5	6	—	2	0
	Nb_2O_5	3	28	—	2	0
	ZrO_2	0	5	—	9	0
	SiO_2	0	<1	—	0	0
PA[b)]	Y_2O_3/SiO_2[d)]	54	—	0	0	0
	Y_2O_3	84	—	0	0	0
	MgO	68	—	0	0	0
	TiO_2	10	—	0	0	0
	Nb_2O_5	6	—	0	0	0
	ZrO_2	13	—	0	0	0
	SiO_2	3	—	0	0	0

Conditions: Catalyst 50 mg, Substrate 1 mmol, H_2O 10mL, 30 min, Under 1 MPa Ar, a) 423 K, b) 363 K, c) 473 K, d) 200 mg,

1) R. De Clercq, M. Dusselier, B. F. Sels, *Green Chem.*, **19**, 5012 (2017)
2) M. Dusselier et al., *Energy Environ. Sci.,* **6**, 1415 (2013)
3) 畑、三浦、宍戸、第 124 回触媒討論会 1I15、長崎

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

水素・エネルギーキャリア・CCU

[2A13-16] 水素・エネルギーキャリア・ CCU 8

司会:眞中 雄一((国研)産業技術総合研究所 再生可能エネルギー研究センター)

2020年11月13日(金) 14:45 〜 15:45 A会場 (3F・大会議室A4)

[2A13] ギ酸脱水素酵素が触媒する CO_2還元反応に関する研究

〇佐藤 涼平[1]、天尾 豊[1] （1. 大阪市立大学）

14:45 〜 15:00

[2A14] リンゴ酸酵素が触媒する二酸化炭素固定反応に対する補因子の効果

〇片桐 毅之[1]、天尾 豊[1] （1. 大阪市立大学）

15:00 〜 15:15

[2A15] 鉄系触媒を用いる CO_2水素化による低級オレフィン合成

〇朝見 賢二[1]、一色 美緒[1]、大庭 亮介[1]、森 翠[1] （1. 北九州市立大学　国際環境工学部）

15:15 〜 15:30

[2A16] 水中での直接 CO_2活性化によるギ酸合成のための PdAg担持親水性窒素ドープカーボンシリカ

〇森 浩亮[1,2]、増田 晋也[1]、Louis Catherine[3]、山下 弘巳[1,2] （1. 大阪大学大学院工学研究科、2. 京大触媒電池、3. ソルボンヌ大学）

15:30 〜 15:45

©公益社団法人 石油学会

ギ酸脱水素酵素が触媒する CO_2 還元反応に関する研究

（大阪市大）○佐藤（さとう） 涼平（りょうへい）・天尾（あまお） 豊（ゆたか）

1. 緒 言

近年、世界では CO_2 増加による地球温暖化などの環境問題や化石燃料の枯渇などのエネルギー問題が注目されている。これらを背景に当研究室では CO_2 を還元し、資源・燃料に変換する研究を進めている。CO_2 を資源・燃料に変換する反応の一つとして、ギ酸脱水素酵素(FDH)が触媒する CO_2 のギ酸への還元がある。これまでに FDH による CO_2 還元反応に対して人工補酵素の開発や速度論解析が進められてきた[1]。しかし、FDH 内でどのような触媒機構で CO_2 がギ酸に還元されているかは明らかになっていない。特に触媒機構を理解するためには基質として機能している炭酸種（CO_2 分子、炭酸水素イオンまたは炭酸イオン）を特定することが重要である。

本研究では補酵素として NADH を用いた FDH 内での CO_2 還元機構を明らかにすることを目的とし、ギ酸生成反応に対する CO_2 の反応種を検討した。

2. 実 験

FDH の触媒作用によって CO_2 は還元されギ酸となり、NADH は酸化され NAD^+ となる。この反応に伴い NADH (吸収極大 340 nm)の吸光度が変化するため、吸光度の減少量からギ酸生成量を見積もることができる。この手法により FDH の単位時間あたりの CO_2 還元活性を評価した。実験条件は 40 μM FDH、200 μM NADH、CO_2 源は CO_2 バブリング(0.5 L/min) 30 min、50 mM $NaHCO_3$ あるいは 100 mM 炭酸緩衝液とした。なお、溶液中の炭酸種の存在率は pH から算出した(表 1)。また、広域緩衝液(pH 3.5～10)である GTA 緩衝液(3,3-dimethyl-glutaricacid, Tris, 2-amino-2-methyl-1,3-propanediol)を用いて溶液中における炭酸種の存在率を変化させ、FDH による CO_2 還元反応活性を評価した。GTA 緩衝液を用いることで様々な pH での反応における緩衝液の種類による影響を排除することができる。

表 1. 各条件での反応後の pH と炭酸種の存在率

	反応後のpH	炭酸種の存在率
CO_2バブリング	6.3	$[CO_2] : [HCO_3^-] = 53 : 47$
$NaHCO_3$	6.9	$[CO_2] : [HCO_3^-] = 22 : 78$
炭酸緩衝液	9.3	$[HCO_3^-] : [CO_3^{2-}] = 91 : 9$

3. 結果と考察

FDH による CO_2 還元活性は溶液中の CO_2 分子の存在率が大きい条件で高くなった。また、CO_3^{2-}が存在する条件、つまり CO_2 分子がほとんど含まれない条件では反応がほぼ進行しなかった(図 1)。これらの結果から CO_2 分子が FDH の基質として機能している可能性が高いことが明らかになった。

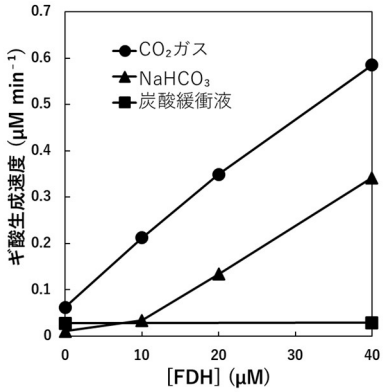


図 1. FDH 濃度とギ酸生成速度の関係

また GTA 緩衝液を用いた系では、炭酸種の存在率に対してギ酸生成速度をプロットすると、CO_2 分子の存在率が高くなるにつれて FDH による CO_2 還元活性が高くなった。一方、HCO_3^-の存在率が高くなるにつれて FDH による CO_2 還元活性が低下することが明らかになった(図 2)。これらの結果から、FDH は CO_2 還元反応の際に CO_2 分子を基質としていることが示唆された[2]。

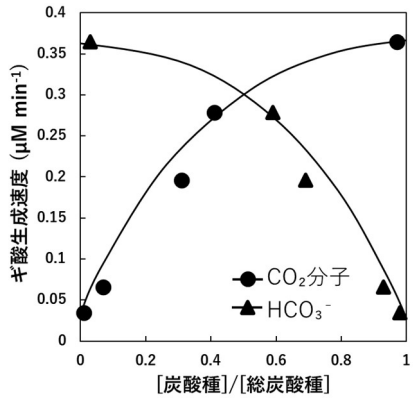


図 2. 炭酸種の存在率とギ酸生成速度の関係

1) Y. Amao, *ChemCatChem*, (2011), **3**, 458-474.
2) R. Sato, Y. Amao, *New J. Chem.*, (2020), **44**, 11922-11926

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

リンゴ酸酵素が触媒する二酸化炭素固定反応に対する補因子の効果

（大阪市大）　○片桐（かたぎり） 毅之（たかゆき）・天尾（あまお） 豊（ゆたか）

1. 緒言

近年、化石燃料の枯渇や二酸化炭素の増加による地球温暖化が深刻化しており、化石資源を用いた既存プロセスからの脱却の中で再生可能エネルギーを利用した二酸化炭素の物質変換技術が望まれている。その技術の一つとして、二酸化炭素を有機分子に導入、つまり炭素－炭素結合を生成する反応系の構築が期待されている。

リンゴ酸酵素(ME)は、天然補酵素NADPH存在下で、炭素数 3 のピルビン酸に二酸化炭素をカルボキシ基として導入し、炭素数4のオキサロ酢酸を中間体として生成後、リンゴ酸へ還元する反応を触媒する。生体触媒は常温常圧の中性水溶液中で高い触媒活性を示し、ME は二酸化炭素を原料とした炭素－炭素結合生成に有用な触媒である。近年、二電子還元したジフェニルビオローゲン(PV^0)が、MEが触媒するピルビン酸と二酸化炭素からのオキサロ酢酸生成に関与していることを報告したが、その反応機構は不明である。[1]また、一般にMEを用いた二酸化炭素付加反応には補因子である2価の金属イオンや補酵素が必要とされているが、二酸化炭素付加反応での金属イオンの影響は不明である。

本発表では、まず天然補酵素を用いた際の金属イオンの種類や価数が二酸化炭素付加反応に与える影響を調べた。さらに PV^0 を補酵素として用い、ME と人工補酵素間の相互作用を評価した。

2. 実験

金属イオンの添加効果については、ピルビン酸 Na (10 mM)、炭酸水素 Na (10 mM)、金属イオン種 (10 μM)、NADPH (0.16 mM)および ME (0.95 μM)を含む HEPES 緩衝液を 30 ºC で反応させた。NADPH の吸収極大である 340 nm の吸光度の変化から、見かけのリンゴ酸生成量を見積もった。

ピルビン酸への二酸化炭素導入によるオキサロ酢酸生成反応を以下の条件で酵素反応速度論的に解析した。PV 誘導体として 1,1'-bis(*p*-carboxyphenyl)-4,4'-bipyridinium 塩 (PCV) を合成し、反応に用いた。ピルビン酸 Na (1.2 mM)、炭酸水素 Na (1.2 mM)、$MgCl_2$ (1.0 mM)、二電子還元型 PCV (PCV^0, 0－400 μM)、ME (0.95 μM)を含む HEPES 緩衝溶液(pH 7.4)をアルゴン雰囲気下 30 ºC で反応させた。生成したオキサロ酢酸はイオンクロマトグラフを用いて定量した。

3. 結果および考察

NADPH を用いた二酸化炭素付加反応では、Zn^{2+}、Co^{2+}および Ca^{2+}を添加した際に反応が強く阻害された。一方、三価の金属イオンである Al^{3+}および Fe^{3+}を添加した際に見かけのリンゴ酸生成速度は増大した。 また、図1に示すように各金属イオン濃度を高くした際には、一般的な補因子である Mg^{2+}を添加した際には反応が促進されず、Al^{3+}を添加した際に反応が促進されたことから、Al^{3+}は ME が触媒する二酸化炭素付加反応において有用な補因子であると言える。

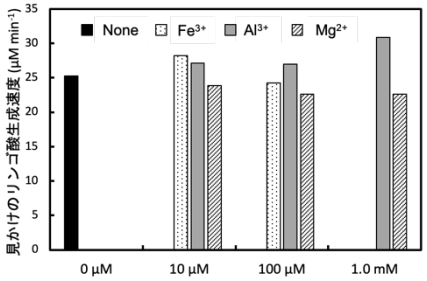


図 1 各金属イオン種を添加した際の見かけのリンゴ酸生成速度

PCV^0 の濃度とオキサロ酢酸生成速度(v_0)との関係では、PCV^0 濃度が 100 μM 以下においてv_0は PCV^0 の濃度に比例して上昇し、その後一定の値に近づく。一方 PCV^0 高濃度下(>150 μM)において、v_0 は減少したことから、PCV^0 による基質阻害の可能性が示唆された。この結果を基に Haldane の基質阻害モデルを用い、オキサロ酢酸生成反応における最大速度 V_{max} や Michaelis 定数 K_m 等の速度パラメータを求めた(V_{max}=108 μM min^{-1}, K_m=38 μM, K_i=65 μM)。

また、ME が触媒するピルビン酸に二酸化炭素を導入する反応機構は、塩基がケト型ピルビン酸のα水素を引き抜き、エノール型への互変異性を促進すると推定されている。PV を用いた場合では、PV^0のビピリジニウムの窒素上の孤立電子対が塩基として働くことで、ピルビン酸のエノール化を促進し、オキサロ酢酸が生成したと考えられる。

1) T. Katagiri, S. Ikeyama, Y. Amao, *J. Photochem. Photobiol. A*, **358**, 368 (2018).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

鉄系触媒を用いる CO_2 水素化による低級オレフィン合成

(北九州市大) ○朝見 賢二・一色 美緒・大庭 亮介・森 翠

【緒言】

筆者らは、カーボンリサイクルの 1 手法として、CO_2を水素化し、低級オレフィン(LO)を合成する研究に取り組んでいる。逆水性ガスシフト反応と FT 合成を組み合わせ、これを 1 段で行うものである。これまでに、合成ガスからの LO 合成に高い性能を示す Mn-Cu 修飾活性炭担持鉄触媒(Fe-Cu-Mn/AC)[1]が CO_2 水素化による LO 合成対しても優れた結果を与えることを報告している[2]。本研究では、活性炭担体の有効性を検証するため、シリカ担持および無担持の触媒との比較検討を行い、Mn 添加効果についても調査した。

【実験方法】

触媒は担体と硫酸塩水溶液による共沈法で調製し、触媒の粒径は 355～710 μm とした。反応器は固定床流通式反応器を用いた。反応器内で、300℃、常圧の合成ガスにより還元して反応に供した。反応は通常の固定床加圧流通式装置を用い、360℃、2 MPa-G、W/F = 2.0 g-cat･h/mol の条件で行った。その他実験方法の詳細は既報[1]による。

【結果と考察】

活性炭担持(AC)、シリカ担持(SiO_2)および無担持(None)の Fe-Cu 触媒における、担体および Mn 添加の影響を図 1, 2 に示す。CO_2 の転化率（HC 収率、CO 収率の和）は（図 1)、Mn 添加系（○)、無添加系（×）いずれにおいても無担持触媒と比べて活性炭担持触媒では上昇したのに対し、SiO_2 担持触媒では減少しており、担体の影響が大きい。生成した炭化水素の分布については（図 2)、無担持系と比較して活性炭担持系では目的とする LO が増加したのに対し、シリカ担持系では、LO の生成がほとんど見られず、パラフィン、特にメタンへの選択性が著しく高くなった。ここでもやはり、担体は大きく影響していることが分かる。

還元前の触媒の比表面積は活性炭担持、シリカ担持、無担持でそれぞれ 52, 42, 18 m^2/g であったことから、活性炭担持触媒での活性向上は、分散性の増加によるものと考えられ、一方、シリカ担持触媒での活性低下は、表面の化学的な状態変化によるものと推測される。 いずれの触媒系でも Mn 添加により CO_2 転化率は減少したが、LO への選択性は無担持系、活性炭担持系で大きく向上した。これは、合成ガスでの結果と類似であり、添加された Mn がオレフィンからパラフィンへの逐次的な水素化を抑制したためと考えられる。

1) Asami, K., Komiyama, K., Yoshida, K., Miyahara, H., *Catal. Today,* **303**, 117 (2018).
2) 朝見、一色、大庭、第 49 回石油・石化討論会、1E08 (2019).

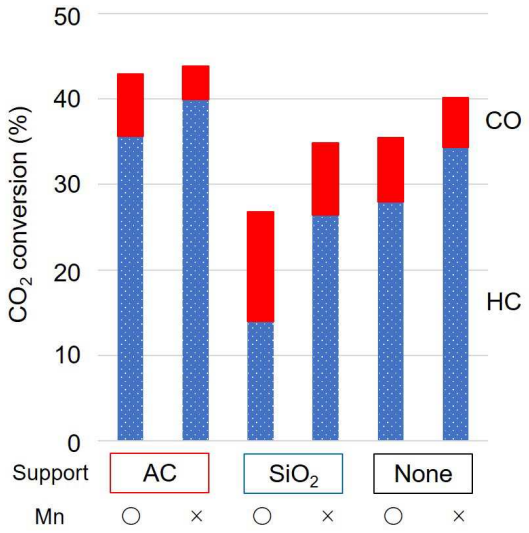


図 1　CO_2 転化率および炭化水素、CO 収率

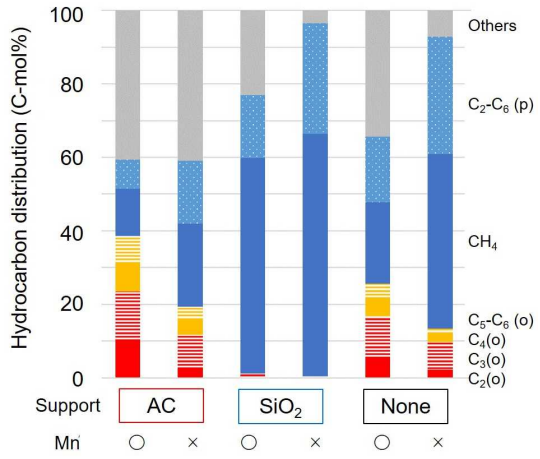


図 2　炭化水素分布

o: オレフィン、p: パラフィン

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

水中での直接 CO_2 活性化によるギ酸合成のための PdAg 担持親水性窒素ドープカーボンシリカ

(阪大院工[*]・京大 ESICB[**]・ソルボンヌ大[***])
○森 浩亮[*,**]・増田 晋也[*]・Louis Catherine[***]・山下 弘巳[*,**]

1. 緒言

ギ酸を再生可能水素エネルギーキャリアとして利用するためには、脱水素触媒(HCOOH → H_2 + CO_2)の開発はもとより、逆反応である CO_2 の水素化反応によるギ酸合成プロセス(CO_2 + H_2 → HCOOH)の構築も不可欠である [1]。水への CO_2 の溶解度が極めて低いため、既存の触媒系では有機溶媒、塩基添加物を使用する必要がある。しかしながら、これはギ酸を水素キャリアとして利用する点で大きなデメリットとなる。さらに、反応性の乏しい CO_2 活性化には 100 度以上の反応温度が必要であるが、CO_2 の触媒表面への吸着は熱力学的に低温で有利であるため、反応温度の上昇に伴い吸着量が減少する。本研究では、PdAg 合金ナノ粒子担持親水性窒素ドープカーボンシリカ触媒が、このトレードオフの課題を克服し、添加物のない純水中、低温での直接 CO_2 活性化によるギ酸合成反応に有効であることを見出した [2]。

2. 実験

アミノプロピルトリエトキシシランと等モルの各種アルデヒドを前駆体とし、水熱合成により窒素ドープのポリマー-シリカ複合体(NPS)を合成した。アルデヒドしてはホルムアルデヒド(Form)、アセトアルデヒド(Act)、プロピオンアルデヒド(Pro)、グリオサールアルデヒド(Gly)、テレフタルアルデヒド(Tere)、グルタールアルデヒド(Glut)を用いた。調製した NPS に所定量の Na_2PdCl_4 と $AgNO_3$ 水溶液を加え、含浸担持した後、$NaBH_4$ による還元処理を施し、PdAg/NPS を調製した。ギ酸の合成反応は、反応容器としてオートクレーブを用い、水素 2 MPa および二酸化炭素 2 MPa の合計 4 MPa にし，40 ºC，水溶媒中で撹拌し行った。活性は液体クロマトグラフィーを用いて 24 h での TON を求めた。

3. 結果および考察

PdAg/NPS(Glut) の HAADF-STEM 像において 2.3nm 程度の均一なナノ粒子が観察された。また、EDX 分析により、NPS 中に N、C、Si が均一に存在しており、担持されたナノ粒子は PdAg 合金であることを確認した。

添加物非存在下、純水中での直接 CO_2 活性化によるギ酸合成反応を行った結果を Fig. 1A に示す。PdAg/NPS(Glut)が最も高い活性を示し、TON は 241 であった。Form、Act を用いた場合も同程度の活性を示しアルデヒド基の数は反応性に大きな影響を及ぼさない。また、Pd/NPS(Glut)に比べ飛躍的に活性が向上していることから Ag との合金化が発現している。さらに、PdAg/NPS(Glut)の活性は、TiO_2、SiO_2、活性炭(AC)や既報の純水中でのギ酸合成に比べ 4 倍以上高い活性を示す。

CO 吸着により見積もった各触媒の Pd 表面積と活性の間に大きな相関関係はない。一方で、XPS 測定により決定した Pd 3d Binding Energy との間には良い相関関係がみられ、電子リッチな Pd 種により触媒活性が向上した(Fig. 1B)。さらに TiO_2、SiO_2、活性炭(AC)に比べて高い親水性、低温での CO_2 の吸着特性(Fig. 1C)も高活性の要因である。

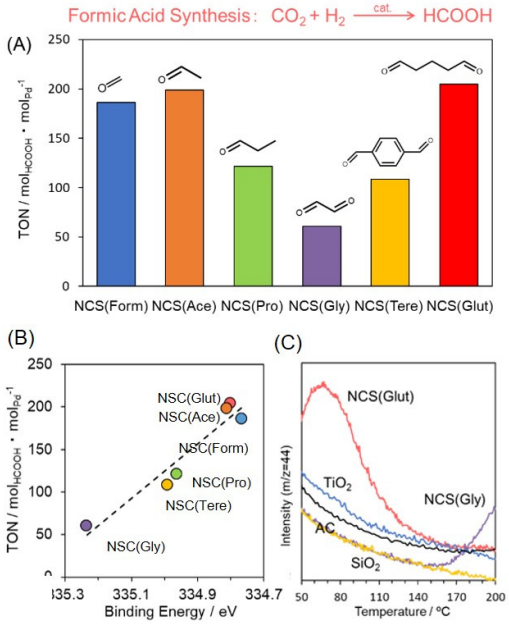


Fig. 1 (A) TON in the CO_2 hydrogenation to FA under additive-free aqueous conditions over various NCS-supported PdAg alloy catalysts. (B) Relationship between catalytic activity and the electronic state of Pd as determined from Pd 3d XPS spectra. (C) CO_2-TPD profiles.

1) K. Mori, T. Sano, H. Kobayashi and H. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 8902 (2018).
2) S. Masuda, K. Mori, Y. Kuwahara, C. Louis, H. Yamashita, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 5847 (2020).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

ファインケミカルズ

[2B16-20] ファインケミカルズ

司会:田村 正純(大阪市立大学)

2020年11月13日(金) 15:00 〜 16:15 B会場 (3F・中会議室B3)

[2B16] 1, 2-Dichloro-1,1-difluoroethane(HCFC132b)の水素化脱塩素反応

○川上 卓也[1]、高宮 裕樹[2]、佐々木 完治[1]、佐野 誠[1]、三宅 孝典[1] （1. 関西大学大学院　理工学研究科　環境都市工学専攻　機能物質工学研究室、2. 東ソー・ファインケム株式会社　研究開発部　有機ファイングループ）

15:00 〜 15:15

[2B17] ニトリルの選択的水素化反応に高い活性を示すナノ合金触媒の開発

○西田 吉秀[1]、Chaudhari Chandan[1]、佐藤 勝俊[1,2]、永岡 勝俊[1] （1. 名古屋大学大学院工学研究科化学システム工学専攻、2. 京都大学触媒・電池元素戦略研究拠点）

15:15 〜 15:30

[2B18] イリジウム錯体と金属酸化物の複合による脱水素化用固体触媒の開発

○和田 健司[1]、空田 大地郎[2]、馮 旗[2]、西岡 正明[3]、藤田 健一[3] （1. 香川大学医学部、2. 香川大学大学院工学研究科、3. 京都大学大学院人間・環境学研究科）

15:30 〜 15:45

[2B19] 金属酸化物修飾が担持 Au触媒のsp^3 C-O結合ボリル化に対する活性に与える影響

○福田 要平[1]、蜂屋 祐香[1]、三浦 大樹[1,2,3]、宍戸 哲也[1,2,3,4] （1. 東京都立大学大学院、2. 水素エネルギー社会構築推進研究センター、3. 京大触媒・電池元素戦略ユニット、4. 金の化学研究センター）

15:45 〜 16:00

[2B20] 担持 Au触媒を用いた芳香族sp^2 C-H結合のシリル化

○平田 竜士[1]、豊増 智也[1]、三浦 大樹[1,2,3]、宍戸 哲也[1,2,3,4] （1. 東京都立大学大学院、2. 水素エネルギー社会構築推進研究センター、3. 京大触媒・電池元素戦略ユニット、4. 金の化学研究センター）

16:00 〜 16:15

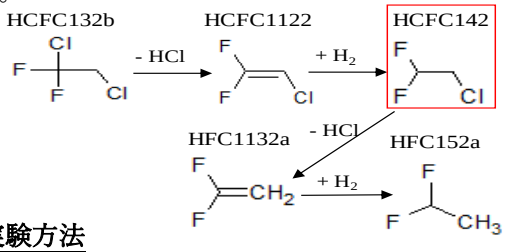
©公益社団法人 石油学会

1,2-Dichloro-1,1-difluoroethane (HCFC132b)の水素化脱塩素反応

(関大院理工*・東ソー・ファインケム(株)**)○川上 卓也(かわかみ たくや)*・高宮 裕樹(たかみや ひろき)**・佐々木 完治(ささき かんじ)*
佐野 誠(さの まこと)*・三宅 孝典(みやけ たかのり)*

1. 緒言

ハイドロクロロフルオロカーボン(HCFC)は、オゾン層の破壊や温室効果など環境問題に大きく関わる物質である。HCFC の一種である HCFC132b の有効利用を目的とし、水素化脱塩素反応による 1-chloro-2,2-difluoroethane (HCFC142)の合成を検討した。



2. 実験方法

2.1 触媒調製(含侵法)

脱塩化水素触媒: ZrO_2 (サンゴバン製, S_{BET} = 103 m^2/g) 1.0 g に CsCl 水溶液 20 mL を加え、10 分撹拌、減圧乾燥の後、450 ºC で 3 h 焼成して、10%CsCl/ZrO_2 を得た。

水素化触媒: SiO_2(富士シリシア製, S_{BET} = 100 m^2/g) 1.0 g に Pd 担持率が 1%となるように $Na_2PdCl_4 \cdot 3H_2O$ 水溶液 20 mL 加えた。また、第二元素として Ni が Pd に対してモル比で 3 倍になるように $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を加えた。1 h 攪拌、減圧乾燥後、窒素気流化で 400 ºC, 1 h 熱処理し、その後、室温まで降温後、400 ºC, 1 h 水素還元して $PdNi_3/SiO_2$ 触媒を得た。

2.2 HCFC132b の水素化脱塩素反応

固定床常圧流通式反応装置を用いた。脱塩化水素触媒 0.40 g と水素化触媒 0.10 g をシリーズで充填し、N_2 6.0 mL/min、H_2 6.0 mL/min, 1 h、脱塩化水素触媒は 300 °C、水素化触媒は 100 °C で前処理した。0 ºC に冷やした HCFC132b にバブラーで水素を流通し、反応管に供給した。反応後の気体の定性、定量には、それぞれ GC-MS、GC-FID を用いた。

3. 結果と考察

10%CsCl/ZrO_2 による HCFC132b の脱塩化水素反応では、500 °C で転化率、選択率ともに 90%を超え、安定して中間体の HCFC1122 が生成することが分かった。次に水素化触媒として Pd/SiO_2 触媒を組み合わせたところ、目的物の HCFC142 が脱塩化水素され、さらに水素化された HFC1132a、HFC152a が得られた (Fig. 1) 。Pd の脱塩化水素能と水素化能を調節する目的で Pd の合金化を検討した(Fig. 1)。$PdNi_3/SiO_2$ 合金触媒で 15%の HCFC142 の選択性が得られた。Fig. 2 に $PdNi_3/SiO_2$ 合金触媒での 230 °C での経時変化を示した。目的物の選択率は時間の経過とともに上昇し、約一時間で約 60%で一定となった。反応開始時は 0 価の Pd と Ni が存在するが、前段で生成した HCl により Ni が酸化され、目的物を生成する Pd と Ni から成る活性点が時間とともに増加したと推測した。水素還元を行わなかった $PdNi_3/SiO_2$ 触媒では目的物の選択性は低かったが、各生成物の変化の傾向は同じであった。合金化していない場合には、初め $PdCl_2$ と NiO が存在し、H_2 と HCl により Pd と $NiCl_2$ に変化したと推測した。いまだ HFC1132a、HFC152a が多く副生しているので、Pd の脱塩化水素能をさらに低減する工夫が必要である。

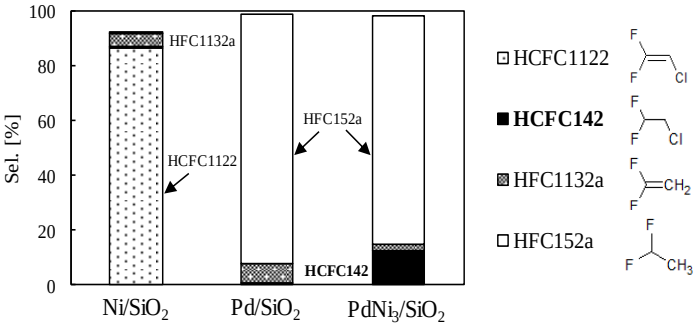


Fig. 1 Hydrodechlorination of HCFC132b on CsCl/ZrO_2+various catalysts

HCFC132b: 1.90 mL/min, N_2= 6.0 mL/min, H_2 = 6.0 mL/min (NTP)
W/F_{Total} = 7.2×10^{-3} g-cat•min/mL, Cat. 0.10 g, Temp. 230 °C

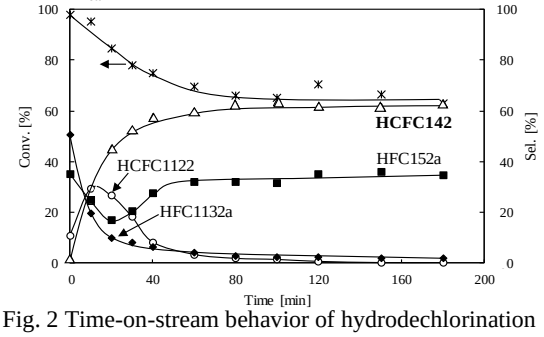


Fig. 2 Time-on-stream behavior of hydrodechlorination of HCFC132b on 10%CsCl/ZrO_2 + 1%$PdNi_3/SiO_2$

HCFC132b: 1.90 mL/min, H_2 = 18.0 mL/min (NTP)
W/F_{Total} = 5.0×10^{-3} g-cat•min/mL, Cat. 0.10 g, Temp. 230 °C

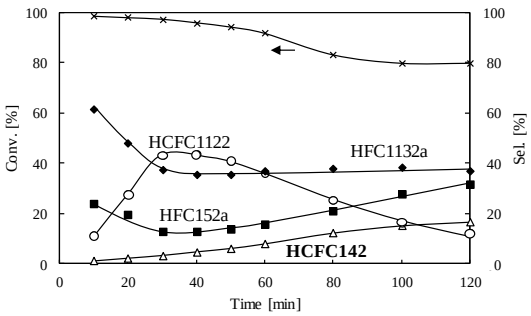


Fig. 3 Time-on-stream behavior of hydrodechlorination of HCFC132b on 10%CsCl/ZrO_2 + unreduced 1%$PdNi_3/SiO_2$
Conditions: see Fig.2

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

ニトリルの選択的水素化反応に高い活性を示すナノ合金触媒の開発

（名古屋大*，京大触媒電池**）
○西田 吉秀（にしだ よしひで）*，Chandan Chaudhari*，佐藤 勝俊（さとう かつとし）*,**，永岡 勝俊（ながおか かつとし）*

1 緒言

アミンやイミン類は，有機合成における主要原料であり工業的にも広く用いられるため，その高効率な合成法の確立が求められている．アミンやイミンの合成法は複数報告されているが，我々は水素ガスによるニトリルの水素化反応に注目した．本反応の特徴として，原料が安価であり，原子効率が高いことが挙げられる．また，本反応では逐次的に 1 級アミン，2 級イミン，2 級アミンを得ることができるが，それらを選択的に合成することが難しく，これまでに様々な選択的合成用の触媒が開発されてきた．このような背景のもと，我々も高い活性と選択性を示す触媒の開発に取り組み，近年 2 級イミンの選択的合成に優れた性能を示す Rh ナノ粒子触媒を開発することに成功した [1]．また，本 Rh 触媒の粒径を精密に最適化することで，常温常圧におけるニトリルからの 2 級イミン合成に世界で初めて成功した [2]．そこで本研究では，次なるターゲットプロダクトを 2 級アミンへ設定し，常温常圧で高い活性を示す金属ナノ粒子触媒の開発を行った．

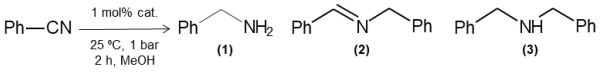
2 実験

ワンポットの液相還元法により，ポリビニルピロリドン(PVP)で保護された金属ナノ粒子触媒を調製した．また 2 種の金属塩を使用することで触媒のバイメタル化を行った．

触媒評価には，バッチ式反応器を用いた．試験管に触媒粉末(1 mol%)，ニトリル(1 mmol)，ドデカン(内部標準)をとり，メタノール(0.5 mL)に分散させた．これに，水素ガスを充填したテドラーバッグを接続し，ガスパージを行ってから常温常圧(25 °C, 1 bar H_2)で反応実験を行った．生成物の定性には GC-MS，定量には GC-FID を用いた．

3 結果と考察

Table 1. Benzonitrile を用いた反応実験結果．



Metal	Size (nm)	PVP (wt%)	Conv. (%)	Yield (%)		
				(1)	(2)	(3)
Ru	3.2	81.8	0	0	0	0
Ir	1.8	78.7	5	0	0	3
Rh	5.0	82.0	21	0	13	0
Pd	4.9	82.0	12	9	0	1
Pt	4.3	71.7	13	0	1	9
PdPt	3.9	77.3	92	8	0	81
Pd+Pt	-	-	35	17	0	15

Table 1 に反応実験の結果を示す．活性金属として Pt を用いた場合，目的生成物である 2 級アミンが選択的に得られたが，その収率は僅か 9%であった．そこで活性の向上を目的に，金属の複合化を検討した．Ru, Rh, Pd, Ir, Pt から成るバイメタル触媒の活性評価を行ったところ，PdPt ナノ粒子が極めて高い転化率を示し，2 級アミンが選択的に得られることが分かった．一方，Pd と Pt モノメタルを物理混合しただけでは，それほど高い転化率は得られなかった．STEM-EDX 分析により PdPt ナノ粒子の構造を観察したところ(Fig. 1)，Pd L と Pt L のマッピング像が綺麗に重なったことから，PdPt ナノ粒子は合金構造を有していると考えられ，合金構造の形成が活性向上に寄与したと予想される．

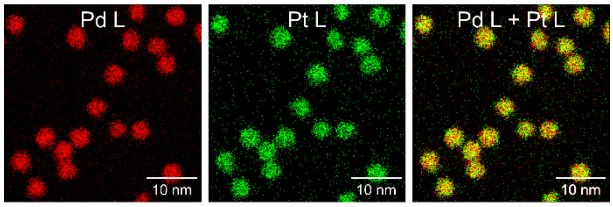


Fig. 1. PdPt ナノ粒子の EDX マッピング像．

References

1). Y. Nishida et al., Chem. Lett., 47, 938 (2018)
2). Y. Nishida et al., J. Jpn. Petrol. Inst., 62, 220 (2019)

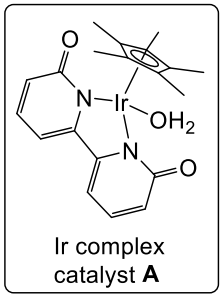
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

イリジウム錯体と金属酸化物の複合による脱水素化用固体触媒の開発

（香川大医*・香川大院工**・京都大院人環***）○和田健司（わだけんじ）*・空田大地郎（そらただいじろう）**・馮旗（ひょうき）**・西岡正明（にしおかまさあき）***・藤田健一（ふじたけんいち）***

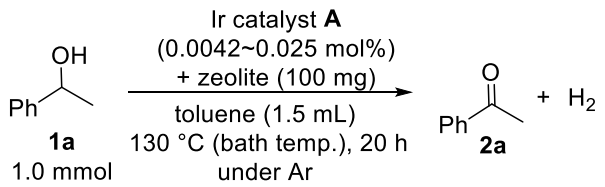
１．緒言

有機合成プロセスの環境負荷低減は，現代化学の重要な課題の一つである。アルケンの脱水素シリル化反応に対して，イリジウム錯体と CeO_2 を組み合わせた触媒が，高選択的かつ再利用可能な触媒として機能することを報告した[1)]。一方，アルコール等の脱水素は最も重要な合成反応の一つであり，藤田らは多様な脱水素反応に高活性を示すイリジウム錯体触媒を開発している[2,3)]。そこで本研究では，Aqua(2,2′-bipyridine-6-6’-dionato)(pentamethylcyclopentadienyl)iridium (Ⅲ) (**A**) 等のイリジウム錯体と NaY ゼオライト等の金属酸化物の複合による固体触媒開発を検討したので，報告する。



２．実験方法

Pyrex 製 Schlenk 管（内容積 20 mL）に所定量の Ir 錯体，ゼオライト（通常 100 mg），基質および溶媒としてトルエンを加え，大気圧のアルゴン雰囲気下，バス温 130 ℃において所定時間反応させた。なお，ゼオライトは触媒学会参照触媒を用いた。生成物の定性および定量分析は GC-MS，GC を用いて行った。



３．実験結果および考察

種々の金属酸化物と Ir 錯体 **A** の共存下，１－フェニルエタノール（**1a**）の脱水素反応を検討した。高い基質／触媒比で NaY ゼオライトの添加が最も有効であり（表１），例えば，0.0042 mol% 以下の錯体 **A** のみを触媒とすると **2a** はほとんど得られないが，100 mg の NaY（触媒学会参照触媒 JRC-Z-Y5.3）共存下では活性を維持した。なお，本条件下ではイリジウム錯体が存在しない場合には全く反応が進行しない。 UV-Vis スペクトル等の検討結果から，イリジウム錯体のほぼ全量が NaY ゼオライトに速やかに吸着することを確認した。そこで，予め NaY に錯体 **3** を吸着させて固体触媒（**A**/Z-Y5.3 と表記）を調製したところ（Scheme 1），錯体 **A** と NaY を混合した系をやや下回るものの，優れた活性を示した（表１）。表面上のイリジウム種の状態の分光学的構造解析の結果と併せて報告する。

Scheme 1 吸着法による固体触媒の調製

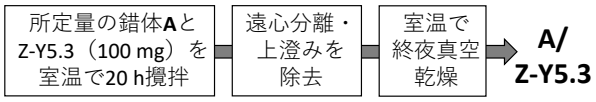


表１　吸着法によって調製した固体触媒による 1-phenylethanol 脱水素反応

Entry	Catalyst (100 mg)	Complex **A**		Yield of **2a**(%)
		(wt% as Ir)	(mol%)	
1	**A**/Z-Y5.3	0.050	0.025	>99
2		0.016	0.0084	76
3		0.0084	0.0042	34
4		0.0042	0.0021	19
5	**A** + Z-Y5.3		0.025	>99
6			0.0084	>99
7			0.0042	45

1) R. Kawahara, K. Fujita et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12790.
2) M. Shimizu, S. Inagaki, K. Fujita et al., *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3*, 2527.
3) S. Tsukada, K. Wada et al., *PCT/JP2015/053377, WO*/2015/*119244.*

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

金属酸化物修飾が担持 Au 触媒の sp^3 C-O 結合ボリル化に対する活性に与える影響

（都立大院都市環境*・都立大水素社会構築セ**・都立大金の化学セ***・京大 ESICB ****）
○福田　要平(ふくた ようへい)*・蜂屋　祐香(はちや ゆうか)*・三浦　大樹(みうら ひろき)*,**,****・宍戸　哲也(ししど てつや)*,**,***,****

1. 緒 言

アリルエステルのアリル位ボリル化は合成中間体として重要なアリルボロン酸誘導体を合成するための有用な手法である。これまでに、我々は担持金触媒が sp^3 C-O 結合のボリル化に高い活性を示し、アリルホウ素化合物を含む種々の有機ホウ素化合物をそれぞれ高収率で与えることを見出している [1]。そこで本研究では、Au 触媒上でのアリル位ホウ素化の反応機構解析に基づいて更なる触媒の高活性化を検討した結果、担持 Au 触媒に対して金属酸化物を修飾した触媒が sp^3 C-O 結合のボリル化反応に対してより高い活性を示すことを見出した。

2. 実 験

担持 Au 触媒は析出沈殿法によって調製した。$HAuCl_4$ 水溶液を 70 ºC に加温し、担体として TiO_2 を加えた。そこに 0.1 M の NaOH 水溶液加えて、溶液の pH を 7 に調整した。$Au(OH)_3$ が担体表面に析出した後、空気焼成、水素還元を行うことで、Au/TiO_2 触媒を得た。続いて、所定量の各種金属前駆体水溶液を含浸担持し、300 ºC で 1 時間空気焼成を行うことで金属酸化物修飾 Au 触媒($MxAu/TiO_2$)とした。ここで x は Au に対する mol 比を表す。

3. 結果と考察

Au に対して mol 比 10%の金属酸化物を修飾した Au/TiO_2 触媒を用いて、シンナミルアセテート(**1a**)のビス(ピナコラト)ジボロン(B_2pin_2; **2a**)によるアリル位ボリル化反応を 40 ºC で 15 min 検討した結果を Fig.1 に示す。V や Cr の金属酸化物を修飾した場合に、無修飾の触媒と比べて反応がより効率的に進行することがわかった。一方、修飾する金属種によっては顕著な活性の低下が確認された。

次に、V 酸化物を修飾した触媒について、V/Au 比の検討を行ったところ(Table 1)、目的生成物の収率は V/Au 比に対して、火山型のプロットを示し、Au に対して 10%の V を修飾した際に活性が最も高くなることがわかった。一方、V が過剰に含まれる触媒を用いた際に活性が大幅に低下したことから、過剰の V の修飾は活性点である Au の被覆をもたらすことが示唆された。

アリルエステルのボリル化の反応機構解析を行ったところ，カルボカチオン形成を経て反応が進行していること、また反応速度が B_2pin_2 濃度に依存することがわかった。このことから、触媒の酸性質による B_2pin_2 の活性化が効率的な反応の進行の鍵となっていることが示唆された。以上より、V 酸化物修飾による活性向上は Lewis 酸性質を持つ金属酸化物を Au ナノ粒子表面あるいはその周辺に配置することで B_2pin_2 の活性化が促進され、反応がより効率よく進行したものと推測した。

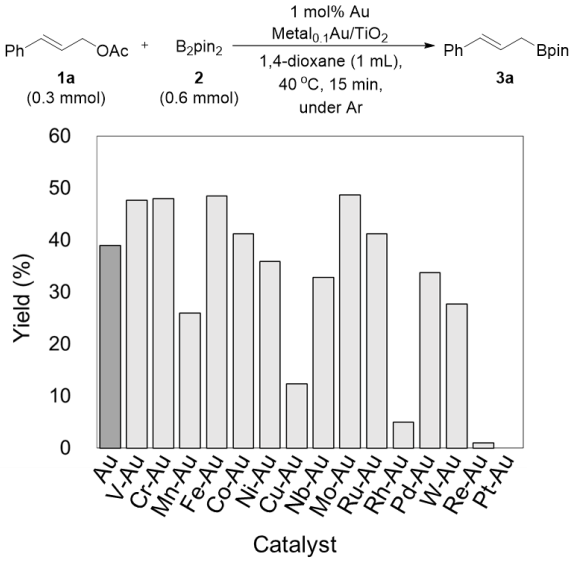


Fig.1 Effect of metal modification to Au/TiO_2 catalyst

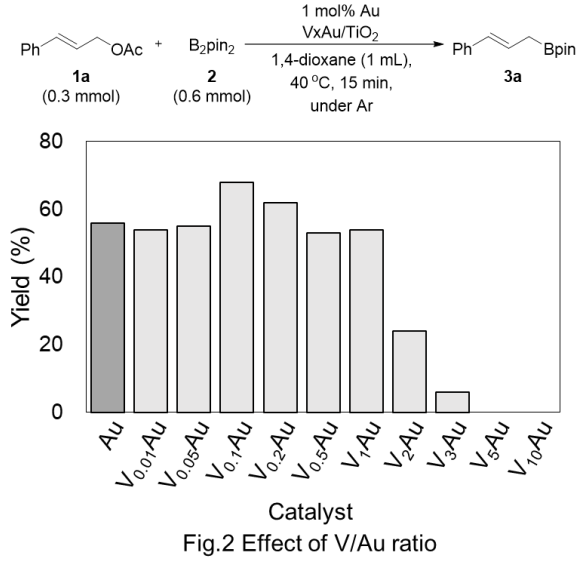


Fig.2 Effect of V/Au ratio

[1] H. Miura, Y. Hachiya, H. Nishio, Y. Fukuta, K. Kobayashi, Y. Masaki, T. Shishido, *Submitted for publication.*

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

担持 Au 触媒を用いた芳香族 sp^2 C-H 結合のシリル化

（都立大院都市環境*・都立大水素社会構築セ**・都立大金の化学セ***・京大 ESICB ****）
○平田（ひらた） 竜士（りゅうじ）*・豊増（とよます） 智也（ともや）*・三浦（みうら） 大樹（ひろき）*,**,****・宍戸（ししど） 哲也（てつや）*,**,***,****

1. 緒 言

有機分子中に多く存在するC-H結合の直接的な官能基化は，様々な機能性材料の合成工程を短縮化できることから有用な手法とされている．特にアリールシランは，医薬や農薬の優れた合成中間体として広く利用されていることから，近年芳香族 sp^2 C-H 結合のシリル化に関する研究が盛んに行われている．しかし，これまでの報告例はいずれも均一系触媒によるものであり，環境負荷の低減が可能な不均一系触媒を用いた反応開発が求められている．一方で近年，アルコールや末端アルキンのシリル化が，酸素雰囲気下において担持 Au 触媒により効率的に進行することが報告されている[1,2]. 本研究では，担持 Au 触媒を用いるアレーンの sp^2 C-H シリル化反応に分子状酸素の存在が必須であり，分子状酸素の存在下で目的生成物が高収率で得られることを見出した．

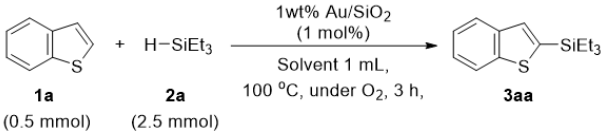
2. 実 験

担持 Au 触媒は析出沈殿法によって調製した． 蒸留水に金の前駆体($Au(en)_2Cl_3$，$HAuCl_4$)，各種担体を加え，NaOH を用いて pH を 7 もしくは 10 に調整し，70 ˚C にて 2 h 撹拌した． その後，分離，洗浄，乾燥し，500 ˚C にて 1 h 焼成，水素還元を行うことで担持 Au 触媒を得た. 生成物の定性・定量にはGC, GC-MS，NMR を用いた．

3. 結果と考察

Benzothiophene(**1a**)と triethylsilane(**2a**)の反応を酸素雰囲気下，dibutyl ether 溶媒中にて担持 Au 触媒を用いて検討したところ，反応が効率的に進行し，benzothiophene の C2 位が選択的にシリル化された生成物（**3aa**）が収率 52 %で得られた(Table 1, entry 1). 一方で，SiO_2 以外の担体に担持させた Au 触媒では低収率に留まった(Table 1, entries 2-4). Ar 雰囲気下では全く反応が進行せず，また Ar 雰囲気下で水素アクセプターとして cyclohexene を加えても反応が進行しなかったことから(Table 1, entries 5-6)，分子状酸素が基質の活性化に寄与していることが示唆された．本反応はエーテル系溶媒を用いた場合に効率よく進行し(Table 1, entries 7-8)，特に diglyme を溶媒に用いた際に収率が 97%まで向上した．次に，アレーンの基質適用範囲の検討を行ったところ, benzofuran や 1-methyl indole などの含酸素あるいは含窒素芳香族化合物に対してもシリル化反応が効率的し進行した．さらに，1,4- dimethoxybenzene などの単純芳香族化合物のシリル化反応に対しても本触媒系が有効であることが分かった(Table 2)．速度論的解析によりエーテル系溶媒、分子状酸素存在下という特徴的な条件で進行する本反応の反応機構を考察した．基質の反応次数は **1a** が-0.4 次, **2a** が 0.3 次であるのに対し，O_2 の反応次数が 1 次と最も大きくなったことから，本反応の律速段階には分子状酸素の関与する過程が含まれると考えられる．

Table 1. Optimization of reaction conditions.

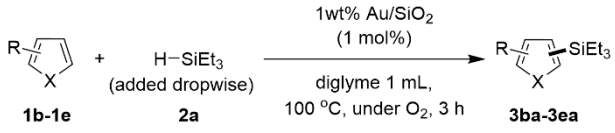


1a (0.5 mmol) **2a** (2.5 mmol) **3aa**

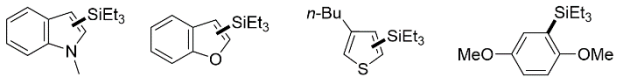
Entry	Catalyst	Solvent	Yield [%][a]
1	Au/SiO_2	dibutyl ether	52
2	Au/TiO_2	dibutyl ether	4
3	Au/Al_2O_3	dibutyl ether	21
4	Au/CeO_2	dibutyl ether	10
5[b]	Au/SiO_2	dibutyl ether	0
6[c]	Au/SiO_2	dibutyl ether	0
7	Au/SiO_2	toluene	9
8	**Au/SiO_2**	**diglyme**	**97**

[a] Determined by GC. [b] Under Ar. [c] Cyclohexene (2.5 mmol) was added under Ar.

Table 2. Scope of substrates.



1b-1e (0.5 mmol) **2a** (2.5 mmol) **3ba-3ea**



3ba: 95% [a,b] (51:49) **3ca**: 79% [c] (68:32) **3da**: 85% [c,d,e] (C5:C2+C5=50:50) **3ea**: 52% [a,d] (C2 only)

Isolated yields were given. C2:C3 ratio is showed in the brackets. [a] GC yield. [b] Solvent: dibutyl ether. [c] At 85 °C. [d] At 120 °C. [e] For 24 h.

[1] T. Mitsudome et al., *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 14398-14402.
[2] K. Yamaguchi et al., *Angew. Chem.*, **2013**, *125*, 5737-5740

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

ペトロリオミクス

[2C13-15] ペトロリオミクス 4

司会:片田 直伸(鳥取大学)

2020年11月13日(金) 15:30 〜 16:15 C会場 (3F・中会議室C1-2)

[2C13] 分子構造情報を活用した RFCC分子反応モデルの構築（第2報）

〇松本 幸太郎[1]、髙橋 祐樹[1]、佐瀬 潔[1]、加藤 洋[1] （1. 一般財団法人　石油エネルギー技術センター）

15:30 〜　15:45

[2C14] 分子組成データの活用による原油 ARの反応性予測手法の検討

〇辻 浩二[1]、橋本 益美[1]、加藤 洋[1] （1. 一般財団法人　石油エネルギー技術センター）

15:45 〜　16:00

[2C15] 分子構造属性を用いた重油処理解析　ー原油の重質度の影響評価ー

〇岩間 真理絵[1]、柴田 悠一[1]、島田 孝司[1]、松下 康一[1] （1. ENEOS株式会社）

16:00 〜　16:15

©公益社団法人 石油学会

分子構造情報を活用したRFCC反応モデルの構築（第２報）

（JPEC）○松本幸太郎、高橋祐樹、佐瀬潔、加藤洋

１．緒言

JPECでは、ペトロリオミクス技術の活用によりRFCC装置内で生じている全体反応を分子レベルで明らかにし、高付加価値留分の得率増産に繋がる基礎技術の確立に取り組んでおり、これまでにCoke生成機構解析、コアの反応モデル作成を行ってきた。[1)2)] 本報告では、原料油から生成油組成を推定する反応モデル、および反応モデルを用いた得率予測について報告する。

２．反応モデル

２−１．実験

２種類の原料油（試験Ａ：DSVGO、試験Ｂ：DSAR+DSVGO）を用いて行ったベンチ試験結果について、ペトロリオミクス技術を用いて解析し、コア、側鎖・脂肪族存在量を評価することで、反応モデルを作成した（図1）。

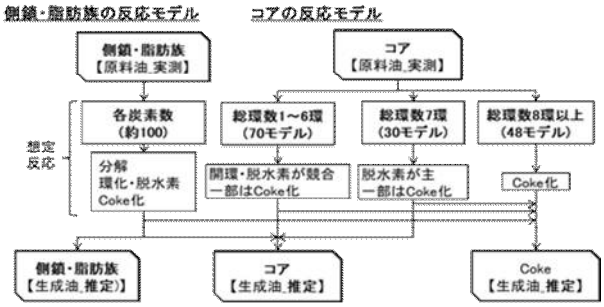


図１　反応モデルの基本的考え方

２-２．側鎖・脂肪族の反応

側鎖・脂肪族の炭素数分布を図２に示す。原料油中の側鎖は殆どがβ位で切断されて脂肪族を生成した。一方、原料油中の脂肪族（含む側鎖の分解物）は逐次的に分解されて炭素数６前後になると考えられ、炭素数６前後の存在量に試験Ａ、Ｂの原料影響が見られた。

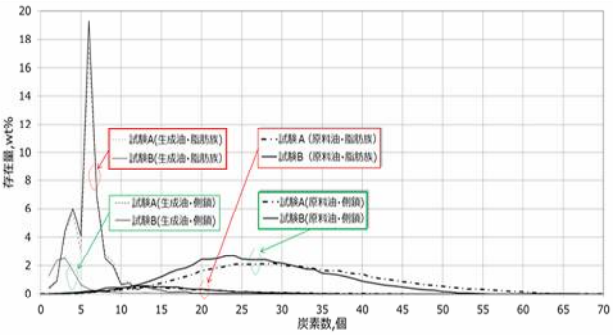


図２　原料油、生成油の側鎖・脂肪族分布

２-３．コアの反応

総環数1～6環コア分布を図２に示す。総環数３～6環コアは開環反応により総環数が低下するコアと脱水素反応により総環数が変化しないコアの両方が存在すると考えられ、1・2環コアは開環反応による低環数化以外に側鎖・脂肪族炭化水素の環化によるコア生成も考えられた。また、生成油の高付加価値留分得率に原料影響が見られた。

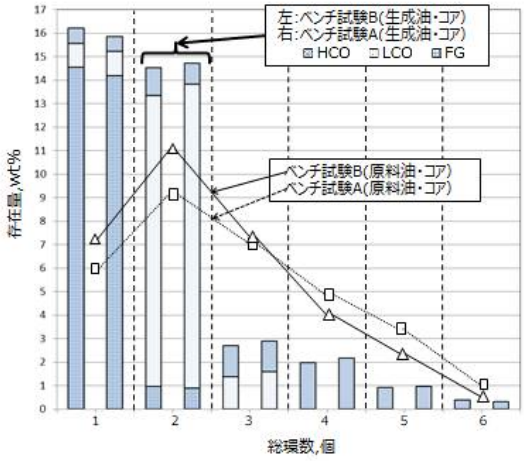


図３　原料油、生成油のコア分布

３．反応モデルを用いた得率予測

作成した反応モデルから推定した生成油の分子組成と存在量、およびJPECが保有する物性推算システムで算出した沸点リストから生成油各留分の得率を推定したところ、実測と推定値はほぼ一致した（表1）。

表１　生成油の得率予測

留分	生成油,wt%	
	実測値	推定値
H2,Gas	11.8	11.8
FG	56.2	52.3
LCO	21.0	20.9
HCO	8.8	12.8
Coke	2.2	2.2

４．まとめ

ペトロリオミクス技術を用いてRFCC反応の生成油得率を推定できるプロトタイプモデルを構築した。今後は、RFCC装置で重要なFG留分の得率予測精度とモデルの汎用性を更に向上させる予定である。

謝辞

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

参考文献

1) 高橋ら，第48回石油・石油化学討論会，2G13(2018).
2) 高橋ら，第49回石油・石油化学討論会，2C13(2019).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

分子組成データの活用による原油 AR の反応性予測方法の検討

（ＪＰＥＣ）○辻浩二（つじこうじ）、橋本益美（はしもとますみ）、加藤洋（かとうひろし）

1. 緒言

製油所の国際競争力を高めるため、非在来型原油や超重質原油などの安価な原油の活用が望まれる。

JPEC では、取扱い実績がなくかつ重質な原油由来の常圧残渣（AR）の直脱（RDS）反応性を予測する技術の開発を実施している。

昨年度、AR に含まれる分子の芳香環数別反応性や分子の凝集度等により重質原油由来 AR の脱硫率が予測出来ることを報告した [1]。但し、一部の油種では予測値と実測値との間に乖離が見られた。

今回、予測精度の向上を目的に、JPEC が開発した RDS 分子反応モデリング技術 [2] を用いて、反応速度論的に AR の脱硫率を予測したので、その結果を報告する。また、脱窒素率の予測結果についても報告する。

2. 実験方法

AR の分子組成データは、フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析計（FT-ICR MS）を用いた詳細組成構造解析技術により取得した。

AR の反応性は、高速反応評価装置（HTE）を用いて水素分圧 13.5MPa、反応温度 350, 370, 390℃、LHSV 1.2 h^{-1}、水素オイル比 800NL/L で評価した。

3. 結果及び考察

3.1 反応速度パラメータの設定

RDS 分子反応モデリング技術により RDS 反応の速度解析を実施するには、1,233 個のコアの脱硫・脱窒素・核水添反応の合計 2,107 反応パスについて、反応速度パラメータ（頻度因子，活性化エネルギー）を求める必要がある。

頻度因子 $\log_{10}A$（以下、logA）については、本検討では反応パス毎に求めるのではなく、10 種類の反応グループに分け、それぞれについて求めた。

反応性評価結果に整合するように、16 油種の AR について logA を求めた結果、5 種類の反応グループで由来原油の違い、即ち AR に含まれる分子の組成の違いにより logA が異なっていた。

そこで、AR の分子組成から logA を推定する方法を検討した結果、AR に含まれる分子の総環数、側鎖の C 数、全分子の平均凝集度を用いて logA を推算出来ることが分かった。

残り 5 種類の反応グループについては、logA の値が油種間で殆ど変わらなかったことから、16 油種の平均値を用いた。

活性化エネルギー（ΔE）については、モデル反応実験の結果に、同じ反応グループにおいては ΔE と分子の標準生成熱 ΔH に一次の相関があるとする構造反応性相関式を適用し、半経験的分子軌道法にて計算した ΔH から ΔE を推算した [3),4)]。

3.2 AR 脱硫率の予測結果

3.1 で推算した反応速度パラメータを用いて反応シミュミレーションを行い、反応温度 350, 370, 390℃における RDS 生成油の分子組成データを取得した。

得られた RDS 生成油および原料 AR の分子組成データを基に算出した脱硫率の予測値を縦軸、横軸に実測値をプロットした（図１）。

16 種類の AR における脱硫率（反応温度 350, 370, 390℃）の予測値（16×3=48 点）は、由来原油の産地や重質度に依らず、実測値に対して±10%の範囲内に収まることが分かった。

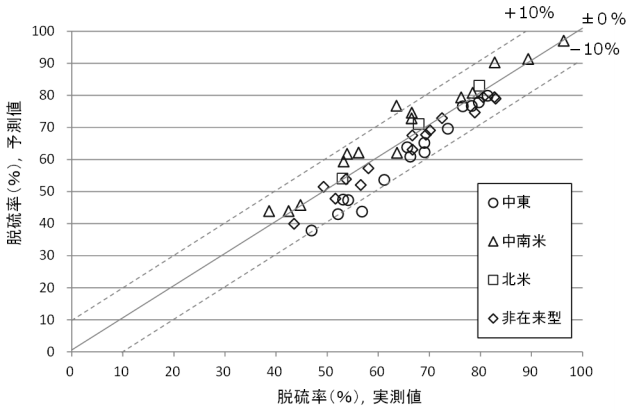


図 1. AR 脱硫率の予測結果

謝辞

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

参考文献

1) 辻，第 49 回石油･石油化学討論会 2C01，2019.
2) Hagiwara.，K. et al.，Journal of the Petroleum Institute，59(5)，219(2016).
3) Korre，S.C et al.，Catal Today，31，79(1996).
4) Iwama，M.，PETROTECH.，42(1)，29(2019)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

分子構造属性を用いた重油処理解析
—原油の重質度の影響評価—

（ENEOS 株式会社）○岩間 真理絵、柴田 悠一、島田 孝司、松下 康一

1. 緒言

原油の常圧蒸留残渣油(AR)・減圧蒸留残渣油(VR)を処理する溶剤脱れき装置(SDA)、重油脱硫装置(RDS)、重油接触分解装置(FCC)では、原料油の重質度によってプロセスの反応性が異なることが知られている。原料油が各プロセスの挙動に与える影響を分子構造面から理解することで、各プロセスのさらなる安定運転に繋げられると期待される。

我々は、複数の試験油を SDA・RDS・FCC ベンチ評価し、原料油・生成油を詳細組成構造解析することで、油の分子構造に由来する因子が各プロセスの挙動に与える影響について考察している。本検討では、5 種類の原油を用いた SDA・RDS ベンチ評価結果について報告する。

2. 実験方法

試験油として、5 種類の原油を蒸留して得られた VR を用いた。SDA 実験装置により、標準条件にて VR からアスファルテン分（Pitch）を分離除去した脱れき油(DAO)を採取した。次に、5 種類の DAO を原料油とし、固定床流通式反応器を用いて RDS 反応させ、脱硫 DAO を採取した。

詳細組成構造解析は、石油エネルギー技術センター（JPEC）の FT-ICR-MS（フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析計）を用いて実施した。これにより、油に含まれる分子の分子式、側鎖・架橋・コア構造、および溶解性の指標となるハンセン溶解度パラメータ（HSP）を算出した。

3. 結果および考察

5 種類の VR を SDA にて処理して得られた DAO の収率と性状を比較した。同一運転条件では、原油の重質度が高くなるほど、DAO 収率が低下する一方、VR に対する DAO の性状は相対的に良化することが分かった。

ここで、HSP を用いて解析を行ったところ、図 1 に示すとおり、溶剤との HSP の差（⊿HSP）が大きい分子ほど、Pitch に移行することが分かった。すなわち、重質原油ほど⊿HSP の大きい分子が多く凝集が進行し、Pitch 収率が増加して反対に DAO 収率が低下することが示唆された。

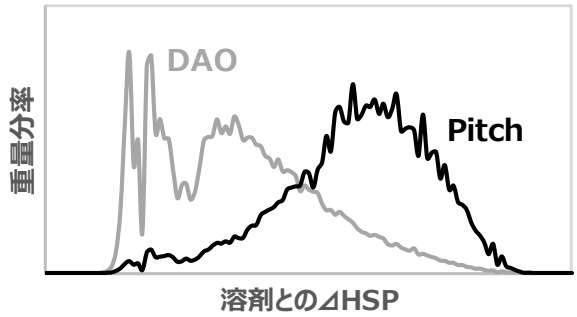


図 1　　DAO・Pitch の⊿HSP 重量分布

次に、5 種類の DAO を RDS で処理したときのアレニウスプロットを図 2（点）に示す。原油の重質度と RDS 反応性には、単純な相関関係は見られなかった。そこで、図 1 で数値化した凝集性を考慮することで、DAO の脱硫反応性を予測するモデルを開発した。図 2（線）に示す通り、開発モデルによって DAO の脱硫反応性を予測できていることが分かった。

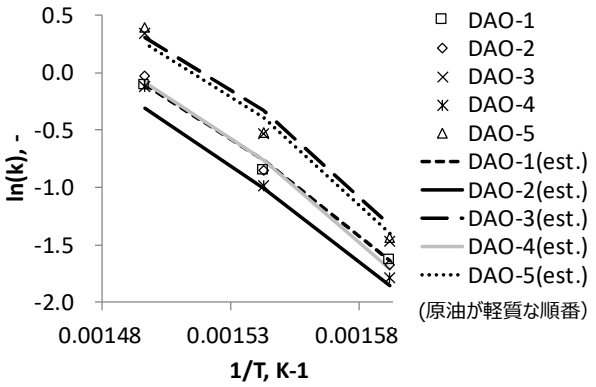


図 2　　DAO の脱硫反応のアレニウスプロット

4. 謝辞

本研究は、経済産業省の「高効率な石油精製技術に係る研究開発支援事業費補助金」の助成をいただき実施した。また、分析結果の一部は一般財団法人石油エネルギー技術センターからご提供いただいた。両者に御礼申し上げます。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

設備保全

[2D17-21] 設備保全 5

2020年11月13日(金) 15:45 〜 17:00 D会場 (3F・中会議室D1-2)

[2D17] 過酷な腐食環境下における防食対策と事例

○木村 保久[1]、藤井 謙二[1]（1. ハイテックジャパン株式会社）

15:45 〜 16:00

[2D18] 製油所におけるデジタル技術活用と作業改善ー360°ビューカメラの活用などー

○伊藤 裕之[1]（1. ENEOS株式会社　水島製油所　計装保全グループ）

16:00 〜 16:15

[2D19] 油汚染土壌における汚染の判定調査方法および汚染土壌処理方法の開発

○牧 俊一[1]、近 信明[1]、上村 宏允[2]、比嘉 一葉[2]、市橋 永吉[2]（1. コスモエンジニアリング（株）、2. (株)エンバイオ・エンジニアリング）

16:15 〜 16:30

[2D20] 石油精製装置におけるボルトカジリ改善検討ーノルトロック社製品スーパーボルト®の適用評価ー

○石坂 晃一[1]（1. 出光興産株式会社　生産技術センター　エンジニアリング室　設備技術グループ）

16:30 〜 16:45

[2D21] フランジからの漏えい防止に対する元請会社の締結教育とその評価（続報）

○近藤 康治[1]、浦野 正夫[1]、小川 英之[1]（1. レイズネクスト株式会社）

16:45 〜 17:00

©公益社団法人 石油学会

過酷な腐食環境下における防食対策と事例

ハイテックジャパン株式会社　○木村（きむら）　保久（やすひさ）、藤井（ふじい）　謙二（けんじ）

プラントにおける炭素鋼の腐食は腐食環境剤の種類や運転条件（液，ガス組成，SS 分，温度，水分濃度，流速他）によって腐食形態や速度が異なる。因子となる水や酸素の他に、硫酸イオン、塩素イオン、酸の存在、又運転温度によって腐食は加速される。

以下に高温環境下にて腐食環境剤との長期接触における実現場での炭素鋼の腐食事例とその対策（防食工法）、ライニング皮膜の顕著な劣化を表す膨れ現象（ブリスター発生）に関して JIS K 6940 に基づき実施した温度差耐水試験結果について概説する。

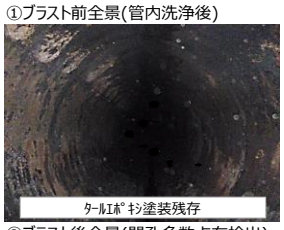
1. 石炭燃焼後の副生ガスとの長期接触による腐食

過酷な腐食環境下において、経年により腐食開孔した老朽化ガス配管の腐食事例と対策、ガスホルダー内面の腐食開孔事例を示す。

〔転炉ガス運転条件 55～75℃･底部ドレン水有り〕

ガス配管
タールエポキシ　経年18年
腐食開孔数　1,787箇所/1,674㎡

①ブラスト前全景(管内洗浄後)



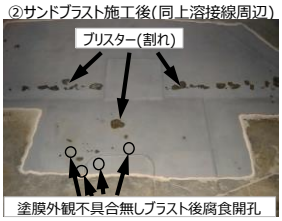
②ブラスト後全景(開孔多数点在検出)

③全面ハイフレーク　2回塗り施工完了

ガスホルダー底板
フレーク600μm　経年10年

①サンドブラスト施工後(塗膜下層腐食減肉)

②サンドブラスト施工後(同上溶接線周辺)



③サンドブラスト施工後

腐食減肉、開孔の原因は管内外の温度差により水蒸気拡散浸透が容易な塗膜に水分子が浸入し、ガスの主成分 CO_2 が塗膜裏面に炭酸を形成し母材の溶解、電気腐食により腐食減肉、開孔に至った。

2. 水蒸気透過による有機皮膜の劣化（膨れ）

加温タンク底板ライニング等、有機皮膜への水蒸気の透過は温度差（有機皮膜の表層と裏面側の温度差）が大きい程、透過速度が速くなる。接液環境下、ライニング皮膜が直接接触する高温側から母材（鋼素地）の低温側に水蒸気は透過するが、塗膜中のガラスフレークの分散が不均一で、重なり枚数の少ない部分及び接着不良部は速いスピードで透過する。その部位へ水分子等が集積し、皮膜を押し上げ、膨れ（ブリスター）を発生する。この膨れは、大きくなると割れ（クレーズ）を生じ、腐食環境剤の浸入により局部的な鋼素地の腐食減肉、孔食に至る。

1） 加温タンクで実績のある防食材とハイフレークの対比試験結果一覧表（ﾊｲﾃｯｸｼﾞｬﾊﾟﾝ㈱ラボ試験）

予備試験において各メーカーの初期膨れ発生日数を確認済みの為、予め試験日数を 28 日と定め、サンプル母材の赤錆発生の有無を目視確認した。

80℃-10℃（⊿T70℃）温度差耐水試験結果

防食材種別	膜厚	初期膨れ発生日数		28日経過後試験終了		試験後母材確認	
変成エポキシシリコーン	250μm		8日		割れ発生 26日		赤錆発生
N社フレーク ビス系 ビニルエステル	750μm		12日		割れ発生なし		赤錆発生
N社フレーク ノボラック系 ビニルエステル	750μm		8日		割れ発生 24日		赤錆発生
S社フレーク ビス系 ビニルエステル	750μm		10日		割れ発生なし		赤錆発生
D社フレーク ノボラック系 ビニルエステル	750μm		12日		割れ発生なし		赤錆発生
ハイフレーク ビス系 ビニルエステル	750μm		58日		割れ発生なし		赤錆認めず

2) 試験結果の考察

実施した温度差耐水試験は実機とは異なる加速度試験であるが、同一の試験条件下で、短期間に優劣判定可能な促進試験である。防食塗膜の耐久性能は水蒸気の透過速度が大きく影響する。水蒸気の透過速度はバインダーの特性、ガラスフレークの配合量・配向性、各種添加剤、各メーカーの配合技術により大きく異なる。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

製油所におけるデジタル技術活用と作業改善
—360°ビューカメラの活用など—

ENEOS㈱　水島製油所　計装保全グループ　伊藤（いとう）　裕之（ひろゆき）

1. はじめに

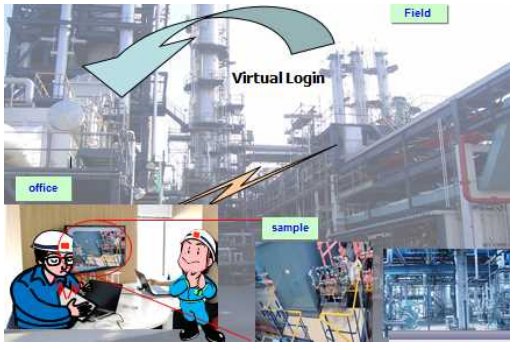
当製油所では、安全安定操業と作業の効率化を目的として、デジタルインフラ（最新DCS、無線LAN、防爆ipadなど）を活用したDX(Digital Transformation)を推進すべく、AI（Artificial Intelligence：人工知能）、VR（Virtual Reality：仮想現実）、AR（Augmented Reality：拡張現実）など多数の先進的技術の検討・導入・展開および将来的な相互デジタル連携を図り、石油精製装置の監視強化、設備異常の早期発見、確実な現場作業の支援などに取り組んでいる。

今回はその中よりVRを活用した例として、製油所内をGoogleストリートビューのようにシステム上でシームレスに閲覧できる環境を、360°カメラ画像撮影＆処理により構築することで、教育訓練や工事施工の計画などに活用して効率化を図った事例を紹介する。

2. 導入背景

昨今IT技術の進歩により、高解像度映像のシームレスな閲覧環境を安価に構築する事が可能となっており、Googleストリートビューなどは典型的な例であり、遠隔地の視覚的な情報を容易に入手できる非常に便利なツールとして日常生活においても活用されている。

製油所においても、運転管理や工事施工管理業務上、現場の映像は非常に有用で重要な情報であるが、従来は、現場に出向いて、映像撮影しなければ入手できず、当然ながら遠隔地（事務所、本社、エンジ会社など）では情報入手が容易ではなく、仮想的なサイトウォークによる、現場レイアウトや機器形状の確認、作業着工前の意思疎通高度化などでの潜在的活用要望があった。



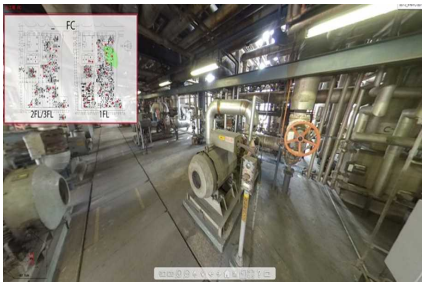
図－１　活用イメージ図

3. 主な活用事例

(1)仮想的なサイトウォークによるレイアウト確認

(2)非定常作業における現場説明、意思疎通の高度化

(3)若手業育、テレワーク対応etc

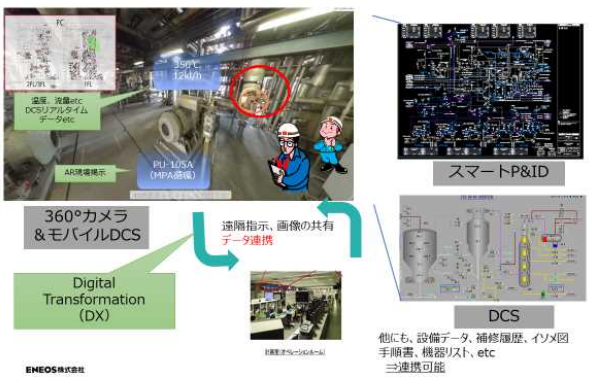


図－２　実際のVR画像（ポンプ室）

図－３　実際のVR画像（ドローン撮影）

4. 今後の取り組み

VR単独技術として360°ビューカメラ活用による仮想的なサイトウォーク環境は構築できた。今後は、当該技術をプラットフォームとしつつ、AI,ARなど他の技術との相互デジタル連携を図り、更なる作業改善、安全安定操業への貢献を果たしていきたい。



図－４　今後の発展活用イメージ図（ARとの連携）

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

油汚染土壌における汚染の判定調査方法および汚染土壌処理方法の開発

コスモエンジニアリング（株）○牧 俊一　近 信明　（株）エンバイオ・エンジニアリング　上村 宏允　比嘉 一葉　市橋 永吉

1. はじめに

製油所や油槽所等、油汚染のあるフィールドにおいて短期間で油の分布を検出し、油汚染土壌の汚染範囲をリアルタイムで判定できる調査方法（OIP 調査）についてその概要とフィールドでの試験結果について述べる。

また、これらのサイトで問題となる重質油の油汚染は、従来の原位置浄化工法では基準値以下にすることが困難なことが課題となっている。そこで、重質油を対象としたバイオファーミング*1)の新たな分解促進技術について紹介する。

2. 技術の概要

(1)オプティカルイメージプロファイラー（OIP）

OIP 調査はオプティカルイメージプロファイラー（OIP）を用いて検出器を土壌に直接貫入し、土壌採取なしで油汚染状態を調査する方法である。油分をダイレクトセンシングする OIP は、石油系炭化水素に紫外線を当てると蛍光を発する特性を利用し、油で汚染された土地において地中の油汚染土の分布を深度方向に検出する装置である。

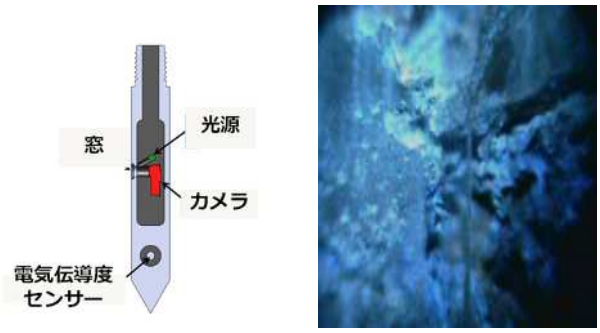


図 1　OIP の構造(左)と油分の蛍光検出画像(右)

(2)バイオファーミング

本開発では、バイオスティミュレーション*2)を想定し、下記の方針で検討した。

① 物理的性質から、土壌粒子に強く重油が吸着していることが考えられる。そこで、土壌から重油を剥離する方法を確立する。

② 土壌粒子が団粒構造を形成することにより、土壌中の微生物が活発化することから、団粒構造の形成を促進させる栄養剤の開発を行う。

3. フィールド実験の内容

(1)OIP

OIP 調査と公定法分析の結果を比較するため、同一の地点で土壌採取と OIP 調査を行った。OIP と公定法分析の結果を図 2 に示す。%AREA は画面内の油分検出面積の割合を示し、値が高いほど油分が存在する。OIP と公定法の検出範囲が概ね一致した。

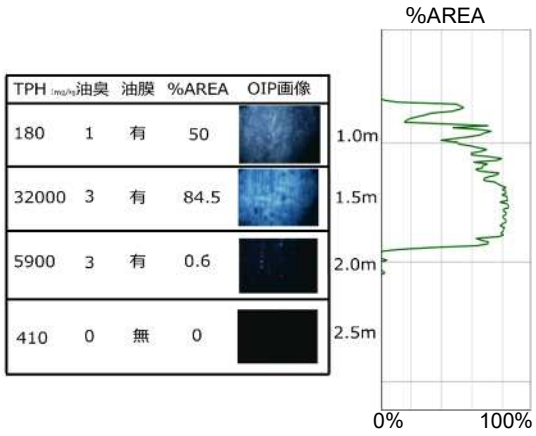


図 2　OIP の結果と公定法分析の結果比較例

(2)バイオファーミング

TPH 濃度が 17,000mg/kg の油汚染土を使用し、剥離剤 A、剥離剤 B、剥離剤 C を添加し 24 時間後にどのくらい油分が剥離しているか分析をした結果、剥離剤 B が最も油分の剥離量が高かった。

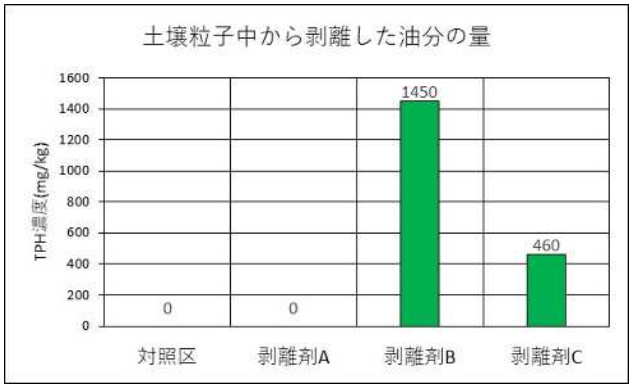


図 3　剥離試験の結果

4. おわりに

今後はこれらの結果を基に設計を行い、フィールドへの適用を図っていく予定である。

(1)OIP

・油汚染対策中の浄化経過の確認等、OIP の使用用途の模索を行う。

(2)バイオファーミング

・剥離剤 B について、より効果的に油分を土壌粒子から剥離させる方法を検討する。

・栄養剤の選定を行い、実際の汚染サイトで選定した剥離剤・栄養剤を検証することで、効率的・効果的なバイオファーミングの検討を行う。

*1)土壌に新たに微生物や栄養塩を添加し、分解を促進させる手法

*2)土着微生物を活性化させ分解を促進させる手法

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

石油精製装置におけるボルトカジリ改善検討
－ノルトロック社製品スーパーボルト®の適用評価－

（出光興産㈱生産技術ｾﾝﾀｰｴﾝｼﾞﾆｱﾘﾝｸﾞ室設備技術ｸﾞﾙｰﾌﾟ）　石坂（いしざか）　晃一（こういち）

1．緒言

フランジの締め付け技術は設備の気密性能に関わる重要案件であるが、フランジの締め付け管理のために大きな締付トルクはボルトへの摩擦負荷も大きい。そのため製油所・工場ではボルトの長期供用と締付けトルク増加でボルトのカジリに起因した補修工費が増大傾向にある。また２Ｂ以上の大口径ボルトのカジリ対応となると、工事安全品質確保のため作業難度が増加し、ＴＡ全体工程に影響を及ぼすこともあり、ボルトのカジリへの改善ニーズは高い状況である。

さらに近年の海外フランジ締付技術として、ASME PCC-1 に代表される通り高いボルト軸力値を確保する考え方であり、現行の日本国内基準（JIS・JPI）と比較すると締付力が大きくなる。つまり、フランジ漏洩管理の更なる高度化のため上記技術導入すると締付力増加に伴うため「ボルトカジリ抑制」も合わせて対応することが、今後の効率的な事業所運営と設備管理で重要と考える。

カジリ抑制で効果があるのはトルク締付からテンショニング締付に変更することである。そこで主にポンプやコンプレッサー業界でボルト構成品の固着防止・緩み防止・作業効率化のため導入が進んでいるノルトロック社のスーパーボルト®に着目した。本技術はナット自体にボルトテンショニング構造を有した製品でボルトカジリへの有効性が期待できる。しかしフランジ締結部への適用検討や報告が少なく、国内も導入例が少なくカジリへの有効性について報告がまとまっていない。そこで本報では、当該技術によるフランジ締結への有効性について、当社実機をモデルに加圧・加熱試験で性能の確認を行なった。

2．試験内容と試験結果

試験条件は当社千葉事業所で過去からフランジ漏洩管理に注力してきた熱交換器をベースとし、3/4B の配管モデルを製作してフランジ締付性能の確認、熱交テストリングを利用したカジリ性能の確認を 3-3/4B の実機運用ボルトで実施した。なお運転中状態の再現として、ボルトナットにバーナー加熱で 200℃を 15 分程度維持させ、また加圧試験時は加えて急激な圧力昇降操作を 3 回実施した。これらの結果を表１，２に示すが、いずれもスーパーボルト®は良好であり、今後のフランジ締結技術として有効なことがわかった。

表１．フランジ締付能力試験

項目	通常ﾎﾞﾙﾄ	ｽｰﾊﾟｰﾎﾞﾙﾄ®
ボルト仕様	3/4B×10UN×120L×4 組/FLG（SNB7・S45C）	
締付方法	機械式ﾄﾙｸﾚﾝﾁ 200Nm	
耐圧試験（水）28.53Pa	洩れなし	洩れなし
耐圧保持時の圧力昇降影響	洩れなし	洩れなし
耐圧保持時の温度昇降影響	洩れなし	洩れなし
気密試験（N2）19.02MPa	洩れなし	洩れなし

表２．カジリ性能確認試験

項目	通常ﾎﾞﾙﾄ	ｺｰﾃｨﾝｸﾞﾎﾞﾙﾄ	ｽｰﾊﾟｰﾎﾞﾙﾄ®
ボルト仕様	3-3/4B×8UN×980L×2 組/材料（SNB7･S45C）		
締付方法	油圧式ﾄﾙｸﾚﾝﾁ 23500Nm		製品構造締め付け 185.3MPa
カジリ	あり		なし

3．まとめ

フランジ漏洩防止技術としてスーパーボルト®を評価し、その有効性を確認した。フランジ漏洩管理技術の環境を踏まえたまとめを以下にする。

ア）スーパーボルト®によるフランジ締付性能は、通常ボルトとの差異はなく、既存のフランジ締め付け作業で導入しても漏洩リスクに影響しない。

イ）スーパーボルト®はボルトのカジリ発生を抑制できる。それは「締付時の摩擦損失」と「非垂直方向の締付モーメントの発生」を排除できるためと考える。

ウ）フランジ漏洩防止のためボルト軸力ベースの考え方の導入推進時に有効性を発揮すると考える。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

フランジからの漏えい防止に対する元請会社の締結教育とその評価（続報）

（レイズネクスト）　○近藤（こんどう） 康治（こうじ）・浦野（うらの） 正夫（まさお）・小川（おがわ） 英之（ひでゆき）

1.　緒言

フランジ接手は溶接接手と同様に内部流体を密封する性能が要求されるが、作業者の技量に対する公的な資格はない。作業者の技能レベルの低下が危惧される中、2018 年に HPI(高圧力技術協会)から「フランジ締結作業トレーニング指針」(HPI TR Z 110 [1])が発行されて、フランジ締結教育を行う設備オーナが増えてきている。弊社では 2009 年からフランジ締結作業の安全･品質に関する指導ができる監督者育成のために「フランジ締結管理技術者」社内認定資格を制定し、体験型の教育を行ってきた。昨年度には作業者向けのフランジ締結教育を構築し、主に定修前のフランジ締結教育として運用してきた。昨年の石油学会山形大会で他の元請けとの連携の必要性に関するコメントを頂いたので、今年度日本メンテナンス工業会に「フランジ締結検討 WG」を設立し、プラントメンテナンス業界としての対応を検討している。本報では、弊社及び工業会における活動状況を紹介する。

2.　フランジ締結に関する社内認定要領の構築

弊社では、①手工具による締結作業を行う「フランジ締結作業者レベル１」､②動力締結工具を用いる「フランジ締結作業者レベル２」､③従前からの管理監督者向け「フランジ締結管理者」､及び④これらの教育の先生となる「フランジ締結教育指導者」の 4 つの社内認定要領を制定している。これらは、HPI TR Z-110 と JIS B 2251 [2] (フランジ継手締付け方法)を参考に構築されている｡「フランジ締結作業者レベル１」では、フランジ締結において最低限知っておくべき知識を 4 枚のスライドに凝縮した資料(図１)を用いて約 10 分間の基礎講習を行った後に市販されているフランジ締付けボルト軸力を視える化したフランジ締結トレーニング機材（ボルティング・シミュレータ）を使用した実技講習を行っている。

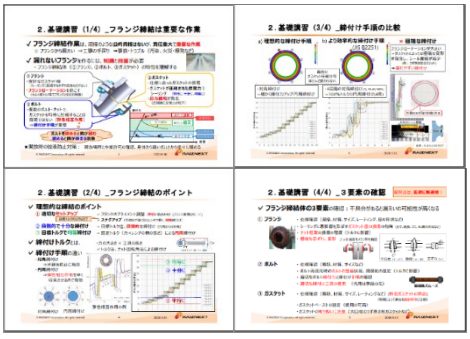


図１　基礎講習の資料

図２　実技講習の状況

3.　工業会の「フランジ締結検討 WG」活動

図２に、定修前に実施しているフランジ締結教育の一例を示す。講師は弊社の所属であるが、受講者は弊社傘下の作業者ばかりでなく、他の元請け傘下の作業者も多く受講している。なお、実技講習後の技量判定では、ボルティング・シミュレータメーカが設定している合格ラインに達しない作業者がいる場合には再トライを行うこととし、レベルアップを図る教育を行っている。プラント業界で働く作業者は流動性があることから、業界全体のレベルアップは業界としての財産となりうる。日本メンテナンス工業会（JAMSEC）では「フランジ締結検討 WG」を発足させ、会員企業から 7 社のメンバー構成により、業界として取り組むべきことについて議論を重ねている。現時点では、弊社の教育資料や教育内容を工業会に提供し、工業会の標準となるフランジ締結作業者の教育資料の作成やフランジ締結教育を会員が気軽に受講できるしくみについて検討している。受講修了者は工業会からフランジ締結教育受講証が発行され、その受講証により特別な場合を除いて設備オーナが実施する教育が免除されるように働き掛けたいと考えている。また、教育を通して 1 人 1 人がフランジから漏らさないと云う意識が醸造できれば、フランジからの漏えいトラブルや工事の手戻り等も低減でき、業界の発展に寄与することを期待したい。

4.　結言

フランジからの漏えい防止に対する元請会社の取組みとして、弊社のフランジ締結に関する社内認定要領とともに、業界としての取組みとして日本メンテナンス工業会の「フランジ締結検討 WG」活動について紹介した。

---

1)　HPI TR Z 110: 2018
2)　JIS B 2251: 2008

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

バイオマス利用

[2E12-14] バイオマス利用 3

司会:鳥羽 誠(産業技術総合研究所)

2020年11月13日(金) 15:45 〜 17:00 E会場 (3F・中会議室E1-2)

[2E12] ASEAN地域の持続可能な発展を目指した藻類からのバイオエネルギー開発

○Quitain Armando T.[1]、Assabumrungrat Suttichai[2]、Zullaikah Siti[3]、Tan Raymond[4]、Auresenia Joseph[4]、木田 徹也[5] （1. 熊本大学・大学教育統括管理運営機構付属多言語文化総合教育センター、2. チュラロンコン大学、3. スラバヤ工科大学、4. デラサール大学、5. 熊本大学・大学院先端科学研究部 物質材料生命工学部門）

15:45 〜 16:30

[2E13] 光化学系 II再構成膜を用いたメタンモノオキシゲナーゼによる光駆動メタン/メタノール変換への電子伝達体添加効果

○関戸 崚太[1]、杉本 航[1]、伊藤 栄紘[1]、蒲池 利章[1] （1. 東京工業大学生命理工学院）

16:30 〜 16:45

[2E14] ビタミン B_{12}によるメタン資化性菌*Methylosinus trichosporium* OB3bの増殖促進

○宮地 輝光[1]、古谷 大稀[1]、折田 和泉[2]、馬場 俊秀[1] （1. 東京工業大学　物質理工学院、2. 東京工業大学 生命理工学院）

16:45 〜 17:00

©公益社団法人 石油学会

Development of algal bioenergy systems for green and sustainable ASEAN region

(Kumamoto U* ・Chula U** ・ITS*** ・De La Salle U****)
○A. T. Quitain*, S. Assubumrungrat**, S. Zullaikah***, R. Tan****, J. Auresenia****, T. Kida*

1. Introduction

The Greater Mekong Subregion (GMS), that includes ASEAN-member countries, is a natural economic hub bound together by the Mekong River, and surrounded by bodies of seawater, covering 2.6 million square kilometers and a combined population of approximately 326 million. In the GMS, increasing demand for biofuels could help support the agricultural sector to provide alternative sources of energy. However, experience from the subregion and elsewhere has shown that if not properly deployed, biofuel development can be associated with numerous risks, particularly in terms of food security, impacts on soil and water quality, and biodiversity. This will in turn have negative consequences on regional sustainability. An emphasis on non-food crops like algae to produce third-generation biofuels, could pave ways for sustainable utilization of biomass, and development of a new concept of bioenergy-based economy in the region [1].

This proposed multilateral joint research project aims to tackle these regional issues related to biofuel deployment in the GMS by exploring alternative non-food feedstocks – the "algal biomass" as shown in **Fig. 1**. This collaboration focuses on the conversion of these biomass into third-generation biofuels (bioethanol, biodiesel and bio-oil) by applying non-conventional "green" technologies such as ultrasonic, microwave, hydrothermal and supercritical fluid coupled with novel bifunctional catalysts. The integration of such technologies into biomass processing networks will then be optimized using process systems engineering (PSE) models.

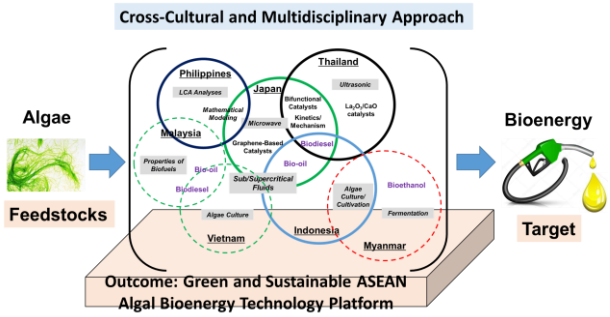


Fig. 1 Proposed research outline and role of each team

2. Experimental

We first worked on the in-situ transesterification process using microwave by employing direct conversion of the microalgal biomass into biodiesel as shown in **Fig. 2**. This approach will eliminate energy intensive and costly lipid extraction step in the conventional approach. The use of microwave in combination with carbon-based catalyst will also make the process more energy efficient, and will require lesser time for the reaction as compared to the conventional process.

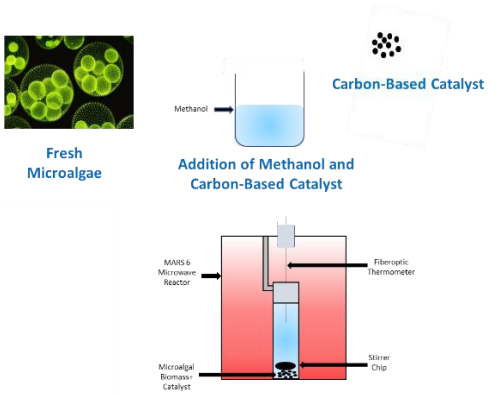


Fig. 2 In-situ conversion of microalgae to biodiesel.

3. Results and Discussion

The effects of different types of catalysts on the reaction were first investigated. It was observed that graphene oxide (GO) prepared using Tour's Method has the highest catalytic performance for the biodiesel

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

production with FAME yield of 39.5 %. It was also observed that GO obtained by the Hummer's method has lower catalytic performance compared, due most likely to the lower surface acidity. Besides, the results also showed that the addition of Si-aerogel and GO-impregnated Si-aerogel did not have significant effect on the reaction in any conditions under reflux or under high-temperature and high-pressure conditions.

The effect of microwave irradiation power on the reaction under reflux condition was also investigated. It was observed that further increase in microwave power beyond 80W does not significantly enhance the reaction rate. Besides, it was also observed that the FAME yield was higher when pulsed irradiation of microwave was used instead of continuous irradiation. The highest FAME yield obtained so far was 95.2 % with pulsed microwave irradiation of 10% duty at 600 W. These results show that reactions under high microwave power with short irradiation duration are more energy efficient.

The use of a more stable reduced GO, which may contain both the basic and acidic sites required for simultaneous transesterification and esterification reactions will be the subject of our next investigation [2,3]. The use of other GO-based bifunctional catalysts in combination with cheaper clay-derived catalyst as shown in **Fig. 3** under microwave irradiation will also be explored. Our previous work on these types of catalyst showed that the presence of GO on NaOH-bentonite, increased the overall acid strength of the composite catalyst by providing more Brønsted acidic sites. The acidic-basic nature of GO-NaOH-bentonite improved the accessibility of methanol to oil and free fatty acids with the increased pore size of the composite catalyst.

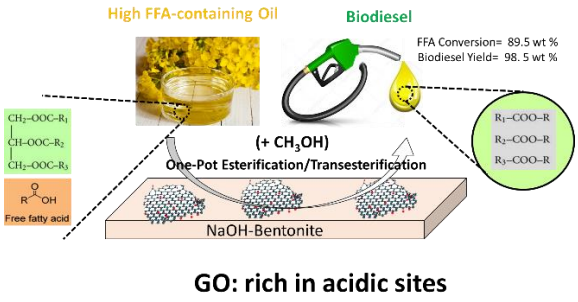


Fig. 3 GO-NaOH-Bentonite bifunctional catalyst for simultaneous esterification and transesterification of oil containing high-free fatty acids [4]

The use of these types of catalysts is also expected to give higher yield especially for micoalgal oil containing high free-fatty acid contents.

Future investigation will also cover the application of the EtOH-H_2O-CO_2 synergy for a more green and sustainable approach to biofuel production.

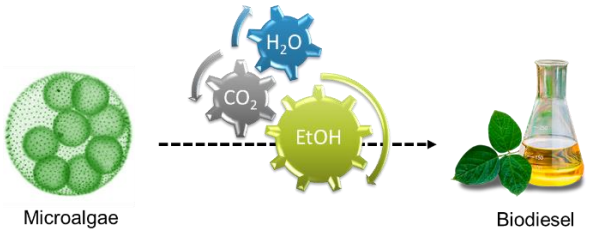


Fig. 4 Application of EtOH-H2O-CO2 synergy for a more green and sustainable approach to biofuel production.

1. P. Tharakan, N. Chrisna, J. Romero, D. Morgado, *"Southeast Asia Working Paper Series No. 8"*, Asian Development Bank (2012)
2. A. T. Quitain et al. *ACS Energy & Fuels*, Energy & Fuels 32 (2018)
3. EG Mission, AT Quitain, et al., *Catalysis Science & Technology* 8 (2018)
4. B. Ali, AT Quitain, et al. *Energy Conversion and Management* 171 (2018)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

光化学系 II 再構成膜を用いたメタンモノオキシゲナーゼによる光駆動メタン/メタノール変換への電子伝達体添加効果

（東工大生命理工学院*）○関戸崚太*、杉本航、伊藤栄紘*、蒲池利章*

1. 緒言

天然ガスの主成分であるメタンの有効利用に向けて、メタン資化細菌由来メタンモノオキシゲナーゼ(MMO)を用いた研究が盛んに行われている。先行研究では、MMO と好熱性シアノバクテリア由来光化学系 II(PSII)を用いて、「光駆動型酸化反応系(Fig. 1)」の構築に成功した[1]。しかし、メタン酸化に関して十分な条件の最適化は行われていない。そこで本研究では PSII から MMO への電子伝達向上を目指し、電子伝達体であるキノンの添加効果を検討した。

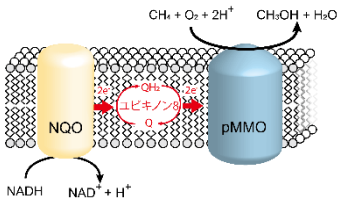


Fig. 1 Schematic representation of photoinduced methane/methanol conversion in the PSII reconstituted OB3b membrane fraction.

2. 実験

膜結合型 MMO を含むメタン資化細菌 *Methylosinus trichosporium* OB3b 膜画分と好熱性シアノバクテリア *Thermosynechococcus elongatus* BP-1 由来 PSII を利用した光駆動型酸化反応系は先行研究[1]に従って作成した。酵素反応溶液として、所定濃度の各種キノン(8.36, 16.7, 33.4, 50 μM)と 2.0 mg-protein/mL OB3b 膜画分、30 μg-Chl/mL PSII を含む 25 mM MOPS -KOH buffer(pH 7.0)全量 300 μL を 3 mL スクリューキャップバイアル内に調製し、セプタム付きキャップで密栓した。反応溶液は 30 °C の恒温槽中で攪拌し、250 W メタルハライド光源を用いてロングパスフィルター(R66, 660 nm:35.2%T)を通した 20 μE/m^2･s の強度の光を照射した。基質のプロピレン 300 μL を気相に注入して、反応を開始した。一定時間毎に反応溶液を 6 μL ずつ採取し、5 μL をガスクロマトグラフで分析、定量した。

3. 実験結果および考察

光駆動型酸化反応系に様々な濃度のデシルプラストキノン、デシルユビキノン、ユビキノン 10 を添加することで、キノンの最適な種類と濃度の検討を行った。その結果、光駆動型酸化反応系に添加したキノンの中で最も活性が向上したのはデシルプラストキノンであり、終濃度 16.7 μM で反応生成物であるプロピレンオキシドは約 70 μM 生成した（Fig. 2）。また、16.7 μM 以上の濃度のデシルプラストキノンを添加してもプロピレンオキシド生成量は増加しなかった。この結果から、デシルプラストキノンとシアノバクテリアが持つプラストキノンが同様のキノン構造のため、OB3b 膜画分中に存在するユビキノン 8 よりも PSII から電子を受け取りやすく、デシルプラストキノンが PSII とユビキノン 8 あるいは直接 pMMO への電子移動を促進したたことが考えられる。

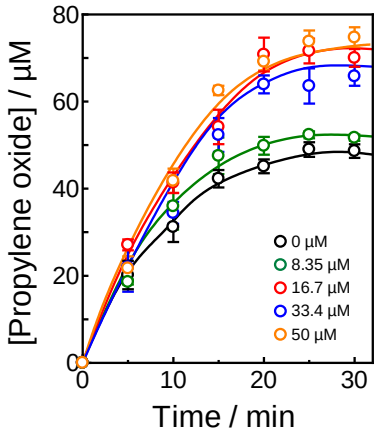


Fig. 2 Propylene oxidation by PSII reconsitituted OB3b membrane fraction containing 0, 8.35, 16.7, 33.4, 50 μM decylplastquinone, 30 μg-Chl/mL PSII, 2.0 mg-protein/mL membrane fraction from *Ms,trichosporium* OB3b and 300 μL propylene with 20 μE/m^2･s light irradiation.

1)Ito, H. *et al.*, *ChemBioChem,* **2018,** Oct 18; 19(20):2152-2155

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

ビタミンB_{12}によるメタン資化性菌 *Methylosinus trichosporium* OB3b の増殖促進

（東工大物質理工*・東工大生命理工**）
○宮地 輝光*・古谷 大稀*・折田 和泉**・馬場 俊秀*

１．緒言

近年、メタンの高い温室効果が環境変動に及ぼす影響への懸念が高まっている。一方で、メタンは天然ガスやシェールガス、バイオガスに含まれる豊富なエネルギー・炭素源でもある。そのため、エネルギー効率が高く、且つ高選択的にメタンを液体燃料や化成品原料に変換するプロセスの確立が望まれている。

この要求を満たすプロセスの一つとして、メタン資化性菌を生体触媒として利用した常温常条件でのメタンからのメタノール合成プロセスが挙げられる。メタン資化性菌の代謝系では、銅含有メタンモノオキシゲナーゼ（pMMO）がメタンを選択的にメタノールに変換する。これまで、メタン資化性菌 *Methylosinus trichosporium* OB3b によるメタンからのメタノール合成法が研究されているものの、実用化にはより高いメタノール生産性を示す生体触媒が必要である[1)]。

生体触媒のメタノール生産性を高める手段の一つに、メタン資化性菌細胞内に高密度で pMMO を発現させる方法がある。これには、銅イオン濃度が 50 μM 程度の培養環境が必要である。しかし、銅イオンはメタン資化性菌増殖に毒性を示すため、細菌細胞の調製に長時間を要する。

銅イオンが示す毒性の一因には、酸素との酸化還元反応に起因するメタン資化性菌への酸化ストレスが考えられる。そこで本研究では、銅イオン濃度が 50 μM の培養環境においてメタン資化性菌の増殖を促進することをめざし、抗酸化物質ビタミン B_{12} 共存下でメタン資化性菌の培養を行い、その増殖促進効果を検討した。

２．実験

M. trichosporium OB3b は、50 μM $CuSO_4$ および 100 μM ビタミン B_{12} を溶解した硝酸無機塩（NMS）培地で培養した。培養器にはバッフル付き三角フラスコ（100 mL）を用いた。フラスコ内の気相圧力を 0.02MPa（ゲージ圧）まで減圧し、炭素源としてメタンガスを導入した後、回転振とう培養器内で 30℃、225 rpm で培養した。培養液の濁度測定および顕微鏡による細胞数測定により細胞密度を決定した。

３．結果と考察

Figure 1 に、ビタミン B_{12} 存在下および非存在下での *M. trichosporium* OB3b の増殖曲線を示す。ビタミン B_{12} 存在下では、菌体培養開始から 70 時間まで指数関数的に増加していた。この期間の比増殖速度は 2.3×10^{-2} h^{-1} であった。その後には増殖速度は減少し、300 時間後における培養液の細胞密度は 1.40×10^{9} cells L^{-1} に達した。一方、ビタミン B_{12} を添加しない場合、培養開始から 100 時間まで細胞はほとんど増殖しなかった（停滞期）。停滞期以降は、細胞密度は指数関数的に増加した。その後、細胞は指数関数的に増殖し、ビタミン B_{12} 共存下と同程度の細胞密度に達した。これらの結果から、ビタミン B_{12} は 50 μM の銅イオン存在下で *M. trichosporium* OB3b の培養初期において成長促進効果を示すことがわかった[2)]。

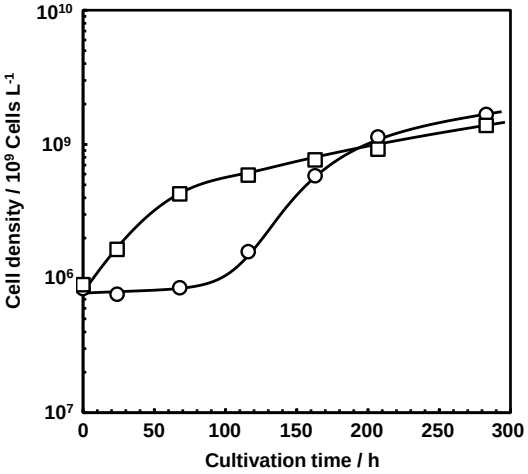


Figure 1 Growth of *M. trichosporium* OB3b in the medium containing 50 μM Cu^{2+} with (□) and without (○) vitamin B_{12}.

50 μM 銅イオンを含む培地での増殖における長時間の停滞期は、*M. trichosporium* OB3b が培養液中銅イオンの毒性への適応に時間を要することを示している。この停滞期における細胞増殖をビタミン B_{12} が促進し、培養時間を大幅に短縮することができる。したがって、pMMO が高発現した *M. trichosporium* OB3b の短時間調製に、ビタミン B_{12} の利用は有効である。

1) Baba, T., Miyaji, A., *Catalysis and the Mechanism of Methane Conversion to Chemicals,* Springer, Singapore (2020).
2) Miyaji, A., Furuya, D., Orita, I., Baba, T., *Biores. Technol. Rep.* 11, 100473 (2020).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

水素・エネルギーキャリア・CCU

[2A17-20] 水素・エネルギーキャリア・ CCU 9

司会:大塩 敦保(コスモ石油(株))

2020年11月13日(金) 16:00 ～ 17:00 A会場 (3F・大会議室A4)

[2A17] Pt担持モリブデン亜酸化物触媒を用いた CO_2からのメタノール合成反応における酸素欠陥の役割

○桑原 泰隆[1,2,3]、三保木 隆志[1]、小林 久芳[1,4]、山下 弘巳[1,2] （1. 大阪大学、2. 京都大学ESICB、3. JSTさきがけ、4. 京都工芸繊維大学）

16:00 ～ 16:15

[2A18] メタンからのメタノール直接合成を指向した Fe置換ポリオキソタングステート触媒の開発

○矢部 智宏[1]、和知 慶樹[1]、鈴木 康介[1]、山口 和也[1] （1. 東京大学大学院工学系研究科）

16:15 ～ 16:30

[2A19] CO_2水素化によるメタノール合成のためのスポンジ銅とジルコニアの複合触媒

木下 和也[1]、本間 優花[1]、高 志明[1,2]、大島 一真[1]、○里川 重夫[1] （1. 成蹊大学、2. 北京理工大学）

16:30 ～ 16:45

[2A20] 銅系共沈触媒の新規合成法とその触媒特性

○斉間 等[1]、戸髙 昌俊[1]、茂木 康弘[2] （1. 九州大学　鉄鋼リサーチセンター、2. ＪＦＥスチール株式会社　スチール研究所）

16:45 ～ 17:00

©公益社団法人 石油学会

Pt 担持モリブデン亜酸化物触媒を用いた CO_2 からのメタノール合成反応における酸素欠陥の役割

（大阪大*・京大触媒電池**・JST さきがけ***・京都工繊大****）
○桑原（くわはら） 泰隆（やすたか）*,**,***・三保木（みほぎ） 隆志（たかし）*・小林（こばやし） 久芳（ひさよし）*,****・山下（やました） 弘巳（ひろみ）*,**

1. 緒言

CO_2 を炭素源として利用し基礎化成品へと変換することができれば、地球温暖化問題と資源枯渇問題を同時に解決できる有効な技術となり得る。CO_2 は水素化により、ギ酸、CO、メタノール、メタンなどに変換することができる [1]。中でもメタノールはホルマリンや酢酸などの原料に使用されるだけでなく、燃料電池の燃料や、オレフィン、ガソリン製造の原料として工業的にも有用である [2]。これまでの研究で、MoO_3 に Pt を担持した触媒が高い活性およびメタノール選択性を示すことがわかっており、水素還元時にモリブデン酸化物中に生じる酸素欠陥が活性、選択性に重要な役割を果たすものと推測している [3]。本研究では、酸素欠陥の定量を行うとともに、in-situ XAFS 測定および DFT 計算などにより、CO_2 からのメタノール合成において酸素欠陥が果たす役割について調査した。

2. 実験

Pt 担持モリブデン亜酸化物触媒(Pt/H_xMoO_{3-y})は尿素を用いて Pt 3 wt%を固定化した後、H_2 気流下 T °C (T = 100, 200, 300, 400)で 30 min 還元処理を行うことで調製した。CO_2 水素化反応は触媒(50 mg)と 1,4-dioxane (15 mL)を耐圧反応容器に入れ、反応ガス(P_{CO2} = 1.0 MPa, P_{H2} = 3.0 MPa)を導入後、200 °C で加熱撹拌して行った。生成物は GC-FID を用いて分析した。Mo K-edge XAFS 測定は石英製加熱セルを用いて 20%H_2/He または 20%CO_2/He 気流中、200 °C で透過法により実施した。DFT 計算は平面波基底 DFT 法プログラム Castep を用い、PBE 汎関数とウルトラソフトコアポテンシャルを使用した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に各温度で還元した触媒の CO_2 水素化反応における各生成物収率と、TG 測定から見積もられたモリブデン亜酸化物担体(H_xMoO_{3-y})中の水素ドープ量(x)および酸素欠陥量(y)の比較を示す。300 °C 以下では還元温度が高くなるにつれて CO_2 転化率およびメタノール選択率が向上し、担体中の酸素欠陥量(y)とメタノール生成量との間には相関が見られた。400 °C 還元時に活性、選択性が低下した要因は、モリブデン酸化物の結晶構造が非晶質構造から MoO_2 に変化したためであると考えられる。Pt/H_xMoO_{3-y} 触媒を用いた場合は常に CO が生成し反応時間と共にメタノール収率が向上したこと、また、H_2 非存在下でも一定量の CO が生成したことから、酸素欠陥が CO_2 分子から酸素原子を引き抜くことで CO 中間体が生成するものと推測された。

in-situ Mo K-edge XAFS 測定を実施したところ、H_2 気流中では Mo 種の還元(Mo^{6+} → Mo^{5+})が、CO_2 気流中では酸化(Mo^{5+} → Mo^{6+})が可逆的に進行し、Mo の可逆的レドックスにより反応が進行していることが確かめられた [4]。また、モリブデン酸化物の二架橋酸素位置に酸素欠陥を導入したスラブモデル(Pt_{20}-$H_{26}Mo_{32}O_{95}$)を用いた DFT 計算から、CO_2 分子のうち片方の酸素原子が酸素欠陥に配位することで O-$CO_{(ad)}$ として安定化されることがわかった(Fig. 2, TS1)。メタノール生成経路を探索したところ、この $CO_{(ad)}$ 種が Pt 上に移動し(Fig. 2, TS2)、逐次水素化を受けることによりメタノールが生成する可能性が高いことが示された。

これらの結果より、水素還元時にモリブデン酸化物に形成された酸素欠陥は、CO_2 脱酸素反応の活性点となって CO 中間体を生成し、Pt 粒子上での逐次的メタノール生成を促進するものと推察された。

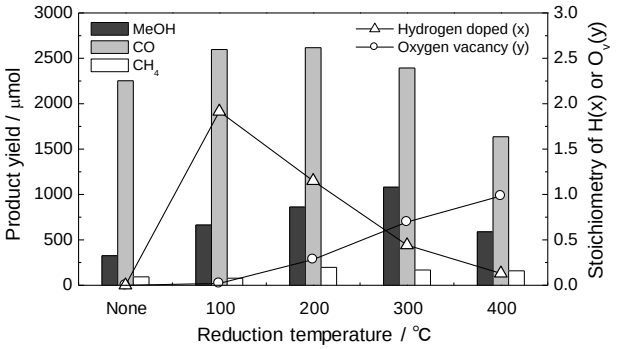


Fig. 1 Yields of products in the CO_2 hydrogenation and stoichiometry of doped-H (x) and oxygen vacancy (y) in Pt/H_xMoO_{3-y} catalysts reduced at different temperature.

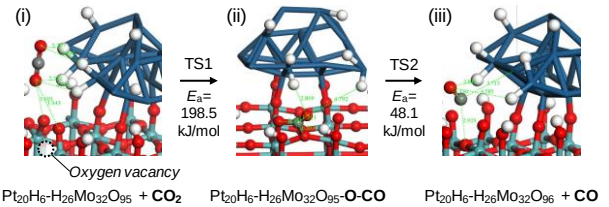


Fig. 2 The optimized models for the calculations of activation energy (E_a) of CO_2 adsorption and CO migration over Pt_{20}-$H_{26}Mo_{32}O_{95}$ slab model.

1) A. Álvarez, A. Bansode, A. Urakawa, A. V. Bavykina, T. A. Wezendonk, M. Makkee, J. Gascon, F. Kapteijn, *Chem. Rev.*, **117**, 9804 (2017).
2) Z. Ma, M. D. Porosoff, *ACS Catal.*, **9**, 2639 (2019).
3) 桑原泰隆、ペトロテック, **42**, 602 (2019).
4) Y. Kuwahara, Y. Yoshimura, K. Haematsu, H. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 9203 (2018).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

メタンからのメタノール直接合成を指向した Fe 置換ポリオキソタングステート触媒の開発

(東京大)○矢部 智宏・和知 慶樹・鈴木 康介・山口 和也

1. 緒言

天然ガスの主成分であるメタンを有用化学原料であるメタノールへと転換するプロセスは夢の反応である．酸化剤は酸素が最も望ましいが，生成物であるメタノールの反応性がメタンより高いため，逐次酸化が容易に進行し選択率の低下が問題となる．そのためには低温でメタンを活性化することが可能な触媒設計が必要である．活性点としては，sMMO(soluble methane monooxygenase)という酵素において常温常圧でメタンを活性化可能である鉄二核構造に注目した．本研究では分子鋳型としてポリオキソメタレート (POM) に着目した．POM は，気相反応に応用可能な高い熱安定性と耐酸化性を有する [1]．またその一部ユニットが脱離している欠損型 POM には異なる遷移金属を導入することが可能であり，導入した金属は POM との相互作用によって特異な酸化還元特性を示す [2]．精密な鉄二核活性点構造を有する POM を合成し，気相反応へと応用することで酸素を用いたメタンからメタノールへの直接転換反応を目指した．

2. 実験

Cs-Fe2 は次のように調製した．まずアセトン (4 mL) に $Fe(acac)_3$ (10.3 mg, 29.1 μmol) を溶解させた．さらに $TBA_4H_4SiW_{10}O_{36}•H_2O$ [3] (TBA-SiW10, 100 mg, 29.1 μmol) を加え，室温で 24 時間撹拌した．生じた沈殿を吸引ろ過で回収し，真空乾燥を行うことで TBA-Fe2 の粗生成物を得た．また反応溶液を反応開始 1 時間後にろ過し，ろ液を 25 °C の恒温槽で一晩静置することで TBA-Fe2 の結晶を得た．カチオン交換では激しく撹拌した Cs_2CO_3 のエタノール溶液 (28.2 mg, 86.4 μmol を 40 mL に溶解) に TBA-Fe2 (粗生成物) のアセトニトリル溶液 (100 mg, 14.4 μmol を 5 mL に溶解) を滴下し，30 分間反応させた．生じた沈殿を吸引ろ過で回収することで Cs-Fe2 を得た．メタン酸化活性試験は常圧固定床流通反応装置を用いて行った．触媒 100 mg を充填した後触媒温度を 300 °C まで上昇させ，反応ガス (CH_4:O_2:Ar = 10:5:35 mL, 総流量 50 mL min^{-1}) を 1 時間流通させた．反応器出口からのガスは寒剤で冷却したエタノール中にバブリングし，反応終了後にトラップされた液体成分を GC-MS で定性・定量した．

3. 結果および考察

二欠損 Keggin 型 POM (TBA-SiW10) に対してアセトン中で $Fe(acac)_3$ を一当量反応させることで黄色の沈殿を得た．元素分析から主生成物は $TBA_8H_4Fe_2O(SiW_{10}O_{36})_2$ (TBA-Fe2) であった．単結晶 X 線構造解析から TBA-Fe2 では鉄二核構造が二つの SiW10 骨格によって挟まれていることが示された (Fig. 1)．さらに二つの鉄原子の間には架橋酸素 (μ–oxo) の存在が示唆された．熱重量分析では TBA-Fe2 は 185 °C 付近から大きな質量減少(POM の分解)が確認されたため，セシウムカチオンへと交換して熱安定性を向上させる手法を探索した．溶媒やセシウム源の種類・当量について検討を行った結果，TBA-Fe2 に対しエタノール中でカチオン数と等量の Cs_2CO_3 を反応させることで，Fe2 のセシウム塩 (Cs-Fe2) が沈殿として得られた．赤外吸収スペクトルからも TBA 由来のピークの消失を確認した．上で合成した種々の POM を用いてメタン酸化活性評価を行った (Table 1)．Cs-Fe2 を用いた場合，トラップ溶液の GC-MS 分析でメタノールが検出され，POM 一分子当たりの触媒回転数 (TON) は 0.004 であった．$^{13}CH_4$ を用いた同位体試験では $^{13}CH_3OH$ が検出されため，メタノールはメタン由来であった．また酸素が酸化剤として働いていることが分かった．さらに Cs-SiW10 や二核の銅を導入した Cs-Cu2 では活性が低くなったため，導入した鉄二核構造がメタン酸化の活性に寄与していることが分かった．

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．

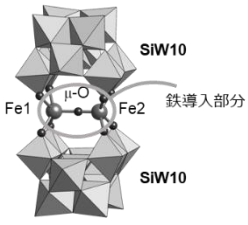


Fig. 1 TBA-Fe2 のアニオン構造

Table 1 各触媒の活性試験結果

Entry	Catalyst	TON
1	**Cs-Fe2**	4.0 x 10^{-3}
2*	**Cs-Fe2**	検出限界以下
3	no catalyst	検出限界以下
4	**Cs-SiW10**	1.6 x 10^{-3}
5	**Cs-Cu2**	2.6 x 10^{-3}

*:O_2 blank

1) S. Wang *et al.*, *Chem. Rev.*, **115**, 4893 (2015).
2) K. Suzuki *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 5336 (2014).
3) K. Kamata *et al.*, *Science*, **300**, 964 (2003).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

CO_2 水素化によるメタノール合成のための スポンジ銅とジルコニアの複合触媒

（成蹊大[*1]・北京理工大[*2]）木下 和也[*1]・本間 優花[*1]
高 志明[*1,2]・大島 一真[*1]・○里川 重夫[*1]

1. 緒 言

化石燃料由来の CO_2 の排出量削減に向けて、CO_2 の回収利用(CCU)技術の開発が盛んに行われている。再生可能エネルギー由来の水素を用いて CO_2 からメタノールを合成する方法は、化学品や燃料を製造する新たな方法として特に注目されている。CO_2 水素化によるメタノール合成触媒として、我々は Cu/ZrO_2 の開発を行なっている。これまでの研究からメタノール合成の活性点は Cu と ZrO_2 の界面であり [1]、非晶質ジルコニア(a-ZrO_2)に Cu 原料を担持する方法でメタノール選択性の高い触媒を開発した [2]。一方、これまでにスポンジニッケル触媒が CO_2 水素化によるメタン生成に高い活性を示すことを報告した [3]。そこでスポンジニッケルと同様の製法で製造されるスポンジ銅触媒も CO_2 水素化に活性があるものと考えた。また、Cu と ZrO_2 の界面がメタノール生成に有利であることから、スポンジ銅に非晶質 ZrO_2 を混合する方法も試みた。

2. 実 験

スポンジ銅触媒は川研ファインケミカル社製の CDT-60 を用いた。触媒は水中に保管されているため、48 時間自然乾燥させて使用した(SpCu)。ZrO_2 は第一稀元素化学工業社製の非晶質ジルコニア NND(a-ZrO_2)を用いた。両者の混合は乳鉢を用いた乾式物理混合法と遊星型ボールミル(フリッチュ社製 P-7 型)を用いた湿式粉砕混合法で行った。SpCu と a-ZrO_2 の混合比は重量比で 1:9 とした。湿式粉砕混合法は 45 mL の ZrO_2 製ポットに 0.5 mmϕ の ZrO_2 ボールと所定量の原料とイオン交換水 30 mL を加え、回転速度 800 rpm で 30 min 粉砕した。粉砕後は 110℃の恒温槽内で一晩乾燥させて用いた。

活性試験は PID 社製高圧固定層流通式反応器を用いた。内径 9 mmϕ の反応管に触媒 500 mg を石英砂 5 g と混合して充填した。水素還元処理は H_2/N_2=1/5 ガスを 60 mL min^{-1} で流通させ 300 ℃、2 h 行った。安定化処理として反応ガス($CO_2/H_2/N_2$=1/3/1)を 10 mL min^{-1} で 1.0 MPa、270 ℃、12 h 流通させた。その後、圧力は 1.0 MPa に維持したまま反応温度を 230 ℃として、反応ガス流量を 14、28、42 mL min^{-1} と変化させて触媒活性を評価した。出口ガス組成は GC-TCD 及び GC-FID により分析し、CO_2 転化率とメタノール選択性を算出した。

3. 実験結果および考察

各触媒の CO_2 転化率に対するメタノール選択性のプロットを Fig. 1 に示す。３つのプロットは左からガス流量を 42，28，14 mL min^{-1} とした時の結果である。最初に SpCu 単体での性能を評価するために SiC で希釈した SpCu 触媒(50 mg)の活性評価を行った。その結果、CO_2 転化率は低いがメタノールが生成することを確認した。次に SpCu と a-ZrO_2 を物理混合した触媒(SCZ19-P)を評価したところ、CO_2 転化率はそれぞれ数倍となりメタノール選択性も向上した。これは Cu と a-ZrO_2 の界面形成が CO_2 転化率及びメタノール選択性の向上に寄与したと思われる。さらに遊星型ボールミルを用いて湿式粉砕処理した触媒(SCZ19-M1)を評価したところさらに CO_2 転化率とメタノール選択性が向上した。Cu と a-ZrO_2 の界面形成がより一層進み、これまで我々が報告 [4] している最高のメタノール選択性よりも高い値が得られた。

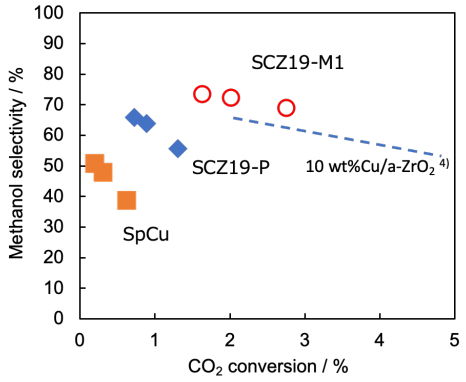


Fig. 1 CO_2 conversion and methanol selectivity over sponge Cu catalyst and mixed catalysts with a-ZrO_2.

1) K. Larmier, W.C. Liao, S. Tada, E. Lam, R. Verel, A. Bansode, A. Urakawa, A. Comas-Vives, C. Coperet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 2318 (2017).
2) S. Tada, A. Katagiri, K. Kiyota, T. Honma, H. Kamei, A. Nariyuki, S. Uchida, S. Satokawa, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 5430 (2018).
3) S. Tada, S. Ikeda, N. Shimoda, T. Honma, M. Takahashi, A. Nariyuki, S. Satokawa, *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 30126 (2017).
4) S. Tada, K. Oshima, Y. Noda, R. Kikuchi, M. Sohmiya, T. Honma, S. Satokawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58,** 19434 (2019).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

銅系共沈触媒の新規合成法とその触媒特性

（九州大学*，JFE スチール**）○斉間 等*，戸髙昌俊*，茂木康弘**

１．緒言

地球温暖化防止の観点から CO_2 の排出量削減が重要である。一方で、有機物は燃料として簡便であり、広く普及しているので、エネルギーを得る上で CO_2 の発生はやむを得ない面がある。そこで CO_2 を再資源化する技術が注目を集めている。筆者らはファインバブル界面で銅-亜鉛触媒を合成し、その特徴を明らかにしてきた[1-2]。本研究では、この触媒を CO_2 からのメタノール合成への適用性を調査するため、その逆反応であるメタノール分解反応特性について報告する。

２．実験方法

Cu, Zn, Al の硝酸塩を純水に溶解した。Cu : Zn モル比 1:1、Al は Al_2O_3 として外数で 10wt%とした。混合液を純水に供給しながら、減圧型ファインバブル（以下、FB）発生装置を通して循環した。FB 発生装置のガス側はアンモニアを定流量にて供給した。溶液の底部から CO2 を定流量気泡として供給した。pH を 7.0～7.5 に維持し、得られた金属水酸化物を 24hr 熟成後、ろ過・洗浄・乾燥し、350℃で 2hr 焼成した。このようにして調製した触媒を FBC と呼ぶことにする。比較のため、通常の共沈法にて調製した触媒を NC と呼ぶことにする。

メタノール分解反応は、固定床常圧流通式反応装置にて行った。触媒は 2-4mm とし、内径 37mmφの SUS 管を用いた反応器に 2.8ｇを充填した。220℃, 5%水素にて 10hr 還元した後、反応に用いた。メタノールは定量ポンプにて送液し、N_2 にて 50%に希釈して流通させた。反応温度は 350℃～400℃, W/F=5g-cat･hr/mol とした。

３．結果および考察

Fig.1 に 350℃におけるメタノール分解率の経時変化を示した。FBC 触媒によるメタノール分解率は、約 62%で、活性はやや低下しているものの、ほぼ安定していると言える。一方、NC 触媒は、平均分解率は 43%と低く、しかも活性は不安定であった。

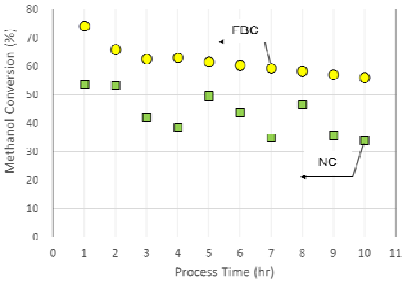


Fig.1 MeOH 転化率(350℃)

Fig.2 に 400℃におけるメタノール分解率の経時変化を示した。NC 触媒の平均分解率は 38%であり、活性が不安定なだけでなく、350℃よりも分解率が低下した。一方 FBC 触媒は、400℃における平均分解率は 73%と 10%以上向上していた。このことから、FBC 触媒は活性が高いばかりでなく、耐熱性も高いことが分かる。

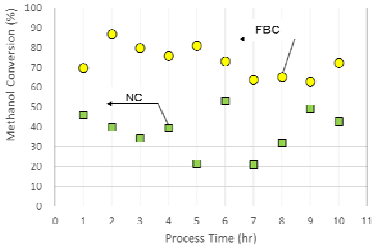


Fig.2 MeOH 転化率(400℃)

Table 1 に各触媒のメタノール分解反応前後の比表面積を示した。反応前、NC 触媒に比べ、FBC 触媒は 1.5 倍の比表面積を有していたが、反応後は同等の比表面積まで低下した。FBC 触媒の高い活性の起源は比表面積ではないと考えられる。SEM-EDX 像から、FBC 触媒は金属の偏析が観測されなかった。このことから FBC 触媒は金属の分散が良く、還元されやすい Cu が Zn と隣接しているため、活性が高温でも維持されたのではないかと推定している。

Table 1 反応前後の比表面積

Surface Area (m^2/g)	NC	FBC
Before Reaction	63	94
After Reaction	55	60

４．参考文献

1) 第 28 回日本エネルギー学会大会要旨集 4-1-4
2) 公開特許公報　特開 2019-55400 号

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

連続プロセスオペレーション

[2F13-14] 連続プロセスオペレーション 2

司会:渕野 哲郎(東京工業大)

2020年11月13日(金) 16:00 〜 17:00 F会場 (3F・中会議室F1-2)

[2F13] AI-シミュレータ連携技術による予測・最適化のプラント適用事例紹介

○平松 隆志[1] （1. 千代田化工建設(株)）

16:00 〜　16:30

[2F14] 自律型 APCシステムと垂直統合型のオペレーション最適化自動制御紹介

○高里 耕治[1] （1. (株)アスペンテックジャパン）

16:30 〜　17:00

©公益社団法人 石油学会

AI-シミュレータ連携技術による予測・最適化のプラント適用事例紹介

（千代田化工建設）○平松（ひらまつ） 隆志（たかし）

1. はじめに

本講演では、当社がこれまで開発を進めてきたAIとシミュレータを連携した新たな技術のプラントへの適用事例を紹介する。

2. EFEXIS™

まずは当社の高度デジタルソリューションであるEFEXIS™について紹介する。

EFEXIS™とは、”Efficiency（効率性）”と”Expertise（専門性）”を語源とする造語である。当社はエンジニアリングとデジタル技術を融合したEFEXIS™のプラントへの実装を通じて、既存アセットを最大限活用しながら、プラントの操業・保守・保全に新しい価値をプラントオーナーへ提供する。

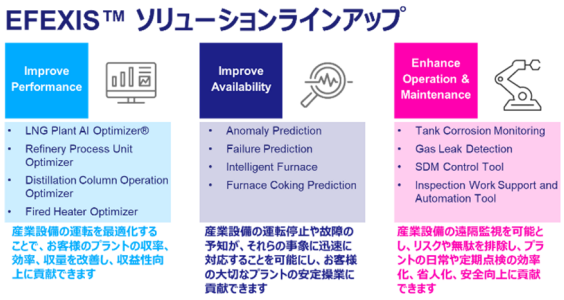


Fig. 1 EFEXIS™ ソリューションラインアップ

3. AI-シミュレータ連携技術のプラント適用事例

3.1. AI ソフトセンサーへのシミュレータの活用

ソフトセンサーとは、直接測定できなかったり、測定に時間がかかるプロセス値を複数のハードセンサーの測定値を入力とした関係式からリアルタイムで推定する技術であるが、この関係式をAI学習により構築したものがAIソフトセンサーである。一般的にAI学習には膨大な学習データが必要であるが、実際のプラント運転データでは学習量として不十分となることが多く、シミュレータを使用して学習に十分なデータを生成しAIに学習させることで、実用的な精度を得ることができる。さらにシミュレータの活用により、多様で複雑な運転パターンでのソフトセンシングも可能となる。

また実プラントの運転データとシミュレータで生成したデータの両方を使用してAI学習を行うことを当社では”Hybrid 学習”と呼んでいるが、シミュレータで生成したデータのみで学習したAIより、Hybrid学習したAIの方が予測精度が向上した事例も出てきており、今後の発展が期待できる技術である。

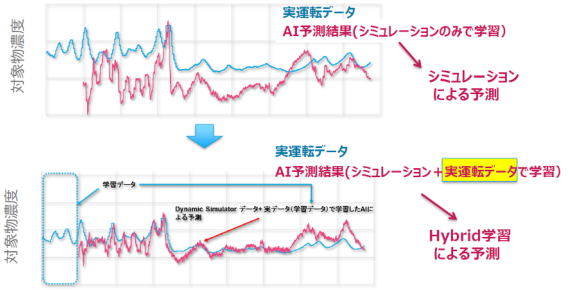


Fig. 2 Hybrid学習によるAIの予測精度向上

3.2. 油種切替 AI システム

油種切替AIシステムは、製油所における油種切替運転において、オペレータにリアルタイムで適切な運転パラメータを提供して運転を最適化するデジタルプロダクトであるが、AI構築にあたりプロセスダイナミックシミュレータ、過去の運転データおよび深層強化学習というAI技術を活用している。

深層強化学習はGoogleが開発した囲碁AI ”AlphaGo”で用いられ有名となった技術であり、AIがとった行動の結果に「報酬」を与え、その「報酬」が最大化するようにAIが自ら学習を繰り返して精度をあげていく手法である。この仕組みを利用し、プラントの油種切替運転においてもAIがより良い運転(「報酬」の最大化)となるように自ら学習を繰り返すことで、省エネ・製品ロス最小化・運転制約・早期切替完了などの総合的な観点から最適な運転パラメータを提供できるAIを構築している。

その他に、本システムは以下のような特徴を有している。

- AIによる重要計器の将来予測と製品品質データのリアルタイム可視化
- 装置内の各機器の運転/劣化状態の可視化

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

- 切替運転評価による高度な運転技術の伝承をサポート
- 切替中の中間留分量の増加（残渣油最小化）、切替運転時間短縮、熱バランス最適化などの運転パラメータ最適化

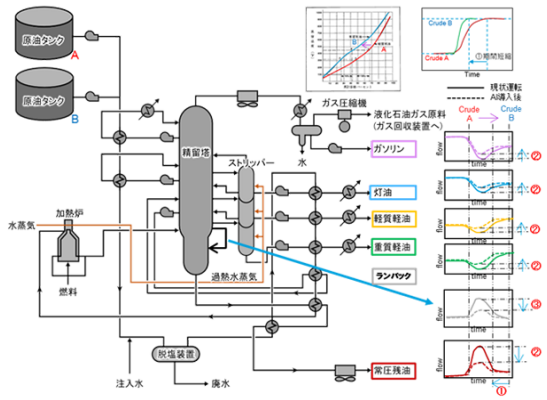


Fig. 3 製油所における油種切替運転

(引用)
Fig. 1, 3：
https://www.chiyodacorp.com/jp/service/ai/

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

自律型 APC システムと垂直統合型のオペレーション最適化自動制御紹介

（AspenTech） ○ 高里 耕治

緒言

現在、世界中の様々な業界においてデジタルトランスフォーメーション（DX）が推進されるなか、Advanced Process Control （APC:高度制御)といった既に効果の実証されているテクノロジーにおいても、製油所における DX を実現するためには、従来の APC 機能だけでは不十分であり、新たな機能や、新しいあり方が必要とされる。

具体的には、次世代の APC では

①従来の自動化制御の問題点である、メンテナンス作業の複雑化や運転条件の違いによるパフォーマンス悪化の点を克服するための自律化機能

②生産計画、スケジューリングシステムなどの既存の技術と連携した垂直統合型の全体最適機能

が必須になる。

本発表では上記の点を踏まえた DX 時代にあるべき AspenTech 社の最新 APC 技術に関して紹介をする。

自律型 APC システム

現在の「VUCA」（「Volatility（激動）」「Uncertainty（不確実性）」「Complexity（複雑性）」「Ambiguity（不透明性）」）の時代において、あらゆるシステムにおいて環境変化に強いアダプティブな機能が求められている。より具体的に言うと APC を長期にわたり運用していくにあたり、様々な外的変化要因（装置の経年劣化、触媒の変更、装置改造、市場の変化）等の APC パフォーマンスに大きな影響がある中で、APC のパフォーマンスを維持するにあたり定期的なメンテナンス作業や、新しい装置、製造方針に合わせたリバンプ作業などが必須である。しかし現在では多くの APC ユーザーがそのメンテナンスコストと必要な人的リソースの問題から十分なメンテナンス、リバンプ作業を行えていない、もしくはメンテナンス、リバンプをしている場合でも、エンジニアリング作業が旧来の属人化された方法であり、将来の運用において不安が常に残っている。DX 時代の APC では自律化という意味で、この問題点をクリアする必要があるし、最終的にはメンテナンス作業自体を機械学習で実行される機能が必要になるであろう。

Aspen DMC3（以下 DMC3）は従来の APC ソフトとは違い、長期にわたって APC システムをメンテナンスし運用していくことに主眼を置いて開発された製品であり、その有効性は導入時だけでなく、導入後の 2 年目以降に大きな効果を発揮する。以下に DMC3 の大きな特徴を列記する。

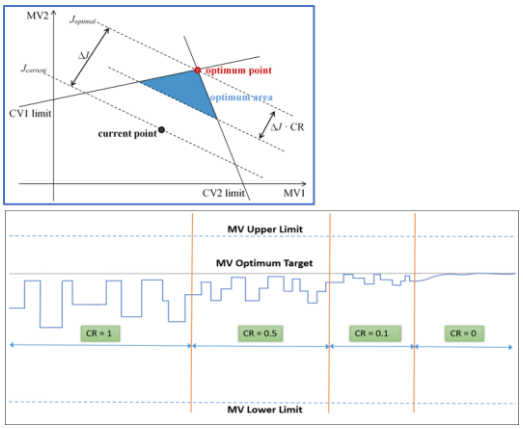
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

最新の自動ステップテスト機能

APC プロジェクトやメンテナンスにおいてモデルを同定するにあたり、プラントに人為的に外乱を与え、その挙動を解析する必要がある。具体的には APC の操作端となる変数のセットポイントをある間隔をあけながら変更する作業を行う。この作業は一般的にステップテスト（もしくはプラントテスト）と呼ばれるものであり、対象となる装置の範囲によるが 1~4 週間、24 時間交代で作業を行う形になり、この作業には多くのリソースの投入だけでなく、プラントの安全操業のリスク、プラントの省エネや生産性を度外視した運転の実施が必要になる問題があった。

DMC3 では自動でステップテストをすると同時に、APC と同様に LP を使用したコストの概念を持つことでステップテスト中の経済性のロスを最小化することを可能にした。この機能では例えステップテスト初期やメンテナンスが必要なモデルの精度が悪い場合でも、LP の目標値が大きく変化しない様に自動で切り替わるだけでなく、運転装置の制限値または制限値付近に近づくと自動で操作端の変化が最小になる様になることでステップテスト中の経済性＋安全性を確保することを可能にした。またこの機能ではステップテスト中の経済性重視をするモード（小さなステップ動作）と、テストを重視するモード（大きなステップ動作）のトレードオフのバランスをエンジニアが簡単に調整できるようになっている（図 1 参照）。これにより解析データが不十分なステップテスト前半ではテストを重視し、データが豊富になってきたステップテスト後半では経済性を重視したモードに移行する事が可能になっている。

図 1　最新の自動ステップテストモード



また、自動で行われるステップ動作は最小限のフィードバック相関のみを含んでいるため、著しい外乱が存在する場合でも高品質のテストデータができるようにステップ動作が行われる。

閉ループ自動モデル同定機能

従来のモデル同定法ではプラントテストで APC の操作端を単独で大きくステップ上に動かす必要があったが、最新の部分空間同定法を使用する事で、複数の操作端で同時に小さなステップ動作を行っても、十分正確なモデルを得ることが可能になっている。さらに、以下の機能と特徴を有する事で、閉ループ制御での自動モデル解析とアップデートが可能になった。

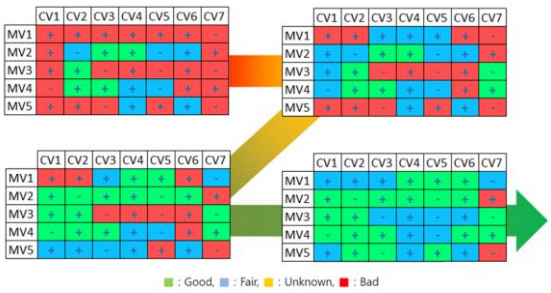
1. プラントテスト中の運転データのプロセス値やステータス状態などを見て、モデル同定に使用するか否かを判別する自動データスライス機能

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

2. 上記機能に加え、さらに PID のパフォーマンスも加味した自動データスライス機能
3. 閉ループ制御中の自動同定で得られたモデル結果を、自動でクオリティ判別しウェブインターフェースの運転画面からモデルのアップデート、オフラインシミュレーションを行う機能

これにより、APC が数週間、あるいは数か月間制御している間に、全自動でデータを選り分け、モデル同定に適さないデータ期間を自動で削除し、自動でモデルを同定する事が可能である。またモデル同定の結果が収束すると、現在使用しているモデルの中から変更すべきモデル部分をピンポイントでハイライトしてくれる機能がある。

図２　モデルクオリティ判別機能



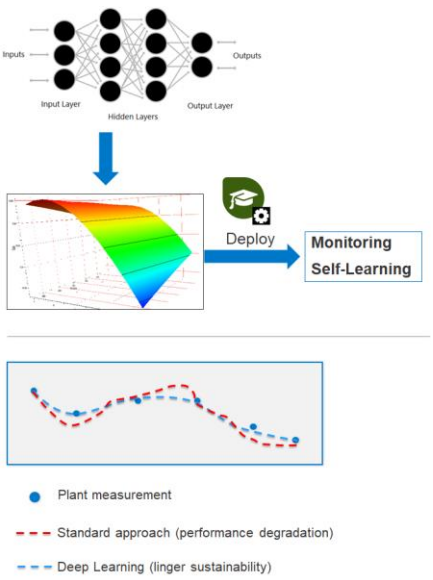
また、上記の機能を有する事で、メンテナンス作業自身の最適化が可能にもなる。例えば従来のメンテナンス作業ではエンジニアはステップテストでは主にステップ動作作業にかかりきりになるため、ステップテスト終了後にモデル同定を行っていた。結果としてモデルをアップデートして、次に APC を投入するまで時間がかかり、その間に経済的な損失が発生していたが、DMC3 ではプラントテストを実施しながら同時にモデル同定と日々のアップデートができるため、テスト後半にはアップデートされた最新モデルでの制御にシームレスに移行できるようになり、メンテナンス作業における経済的なロスを最小化する事が可能になった。

AI と融合した最新 APC 機能

現在、様々な業界において AI 技術を取り入れる試みが行われているが、AspenTech では長きに渡り積み上げてきた、業界に特化した経験/知見と AI 技術を融合した”Industry AI”を APC 機能と融合する事で、様々な機能の自律化を目指している。

”Industry AI”と融合した最新の APC では Deep Learning Model によって、幅広い運転状況下でのプロセスの動特性をカバーする事が可能になる。この技術は制御だけでなく、ソフトセンサーにも使用する事ができ、非線形性が非常に強いプロセスなどにも応用できることが期待される。

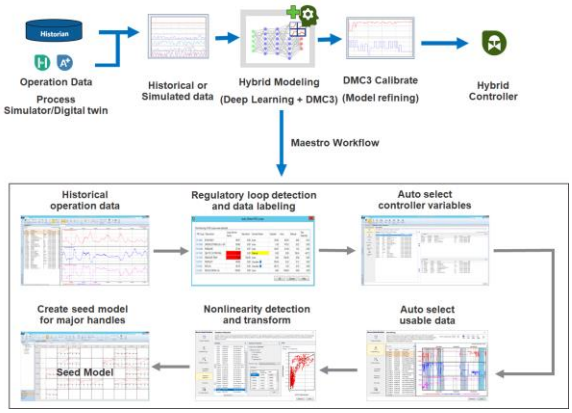
図３　Deep Learning Model



Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

さらに、今まで APC エンジニアの経験に依存していた APC のデザイン設計そのものさえ AI で自動化させることが可能になる。

図４　Industry AI による APC ワークフロー



APC と生産計画との連係による全体最適

次に「生産計画、スケジューリングシステムなどの既存の技術と連携した垂直統合型の全体最適機能」に関して紹介する。DX 時代では APC は単独のメリットだけではなく、生産計画、スケジューリングといった他の技術と連携した垂直統合型の全体最適（Production Optimization）を行える機能が必要になると考えられる。

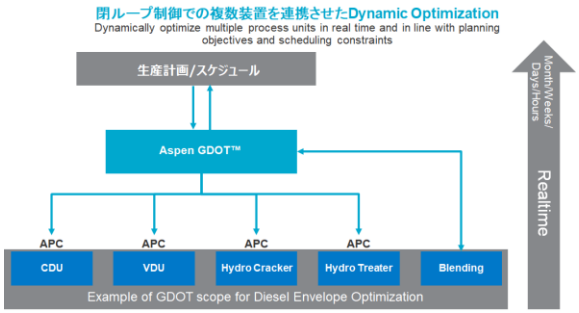
図５　AspenTech のソリューションポートフォリオ

実際の石油精製、石油化学などの工場では、月次、週次レベルでのオペレーション最適を行うために生産計画やスケジューリングなどを使用しているが、ここで解かれた最適目標値が実際の工場の運転の目標値なる際には過去の実績から多少の余裕代（マージン漏れ）を含んで（もしくは先に生産計画やスケジューリングの中の調整ファクターを介して）週、日毎に各製造現場に与えられている。多くのプランナーやスケジューラーはこの余裕代を減らす努力をしているが、これは生産計画やスケジューリングの正確性を上げることだけでは解決しない。何故ならば、プランナーやスケジューラーはリアルタイムで実際の工場の運転状況をみて最適解を計算し続けているわけではないため、どうしても過去の実績をから想定される余裕代を考慮する必要がある。また、そもそもの生産計画やスケジューリングなどで各 APC システムなどとリアルタイムでリンクして制約条件を反映できる仕組み自体が無い場合も多い。

Aspen GDOT（以下 GDOT）では、上記の問題を解決するために生産計画モデルと APC のダイナミックモデルを組み合わせ、かつ革新的なデータの処理方法を使用する事により、分刻みのリアルタイムで各運転装置にある複数の APC のダイナミック制御の部分を考慮しながら最適目標値を調整するといった工場全体の最適運転を可能にする。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

図 6　生産計画系と連携した全体最適 GDOT



GDOT の特徴として生産計画モデル（プロセスシミュレーターモデル内蔵も可能）と APC のダイナミックモデルを組み合わせた革新的なモデリングアプローチが挙げられる。これにより、工場全体でのユーティリティコスト削減だけでなく製造フローの連携最適も達成が可能になっている。例えば石油精製プラントやエチレンプラントの最適化の範囲には、工場全体での脱硫能力を鑑みての最終製品内のサルファー分最適化、アロマ製品の製造フローの最適化、各装置での負荷バランスの最適化（上流の装置で高純度にすることで、下流装置で使用するユーティリティを減らすなどの最適分配）が含まれる。

リアルタイムで工場の全体最適をするには、上記のモデリングの特徴だけでは達成はできない。なぜならば工場全体では上流装置と下流装置で製造フローの遅れや、中間タンクの存在、定常モデルでは表現できない部分などといった様々要因を考慮する必要があるためである。GDOT では上記の問題を克服するために、オンラインでのダイナミックデータを処理する独自のデータリコンシリエーション技術により、リアルタイムでの実装置の運転状況を監視しながらの閉ループ制御が可能になっている。

GDOT は 2018 年にアスペンテクノロジー社に買収される前からも多くのグローバル企業で既に使用されており、既に実証済みの技術である。多くのユーザー様でそのメリットを発表していただいている。例えば精製能力日量 22 万バレル相当の製油所では、GDOT により中間留出生成物の 10%増加などで全体として年間 1,000 万ドルの利益を達成している。利益の大部分は、複数の APC を調整する事で、カットポイント（蒸留点）の最適化、各脱硫装置への最適分配、ガソリンブレンドの最適化などを実現する事で達成された。またエチレンプラントにおいて、GDOT は各ナフサの性状ごとに個々の分解炉毎にシビアリティ、スチーム比、分解ガスコンプレッサーのサクション圧の最適目標値計算を行い、装置全体としてオレフィン製品最大化、ユーティリティ最適化を実現する事が可能になっている。またスケジューリングソフトウェアと連携する事でデコーキングスケジュールの向上などにも大きな効果が見込められる。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

ペトロリオミクス

[2C16-18] ペトロリオミクス 5

司会:中野 宏二(日揮触媒化成(株))

2020年11月13日(金) 16:15 〜 17:00 C会場 (3F・中会議室C1-2)

[2C16] 極性レジンの FT-ICR MS測定における GPCによる包括性向上

○片野 恵太[1]、鈴木 昭雄[1]、加藤 洋[1] （1. 一般財団法人　石油エネルギー技術センター）

16:15 〜　16:30

[2C17] Ir/Al_2O_3を触媒とする高圧水素中でのデカリン開環反応

○金治 弘樹[1]、菅沼 学史[1]、辻?? 悦司[1]、片田 直伸[1] （1. 鳥取大学GSCセンター）

16:30 〜　16:45

[2C18] 実減圧軽油中のアルキル多環芳香族の脱アルキル化活性に対するアルミナ担持シリカモノレイヤー触媒の担体の影響

○胡摩 智英[1]、中野 史哉[1]、菅沼 学史[1]、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）

16:45 〜　17:00

©公益社団法人 石油学会

極性レジンの FT-ICR MS 測定における GPC による包括性向上

（JPEC*）○片野 恵太*・鈴木 昭雄*・加藤 洋*

1． 緒言

重質油中には極性の低い芳香族成分や硫黄化合物が主成分として含まれており、大気圧光イオン化(APPI)法 [1]はこれらの成分を効率的にイオン化することができる。従って、APPI 法を高極性成分が多く含まれるレジンやアスファルテンの分析に適用した場合、イオン化効率の高い低極性芳香族成分が優先して検出されると予想されるが、定量的に検討した報告はこれまで無かった。そこで、本検討では、常圧残油の分画物の１つである極性レジン(Po)について GPC 分離することにより、APPI 法を用いた FT-ICR MS 測定で検出される成分数に与える影響について検討を行った。

2．実験

常圧残油を溶媒抽出とカラムクロマトグラフィーで分離して得た Po を GPC で分画した。得られた 4 つの分画物は分子量の小さい方から順に GPC 分画物 1～4 とし、APPI 法でイオン化して FT-ICR MS 測定を行った(solariX 12T, ブルカージャパン社製)。分子式の帰属は Composer (Sierra Analytics 社製) を用いた。

3．結果及び考察

各試料の MS スペクトルを図 1 に示す。GPC 分画前の常圧残油 Po では m/z 600 付近に中心を持つ分子量分布が観測されたが、GPC 分画物では m/z 480、590、730、850 に分布の中心が観測された。GPC 分画前は 12447 個の分子式が同定されたが、GPC 分画物 1～4 では 6402、10471、7154、3942 個の分子式を同定できた。さらに、GPC 分画物 1～4 の重複分子を除いたところ、GPC 分画物全体で 19953 個の独立した分子式が同定でき、APPI 法を用いた FT-ICR MS 測定において包括性の向上が確認された。

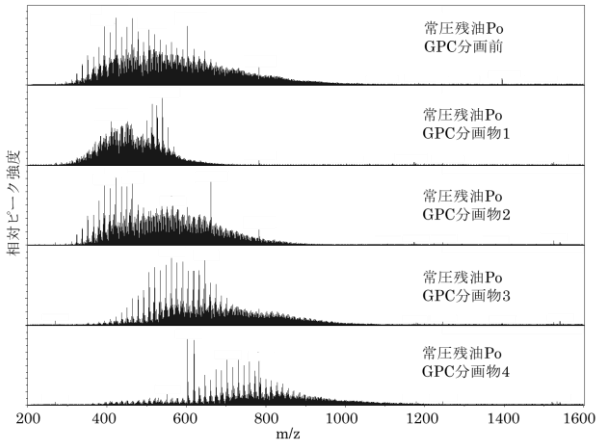


図 1　常圧残油 Po と GPC 分画物の MS スペクトル

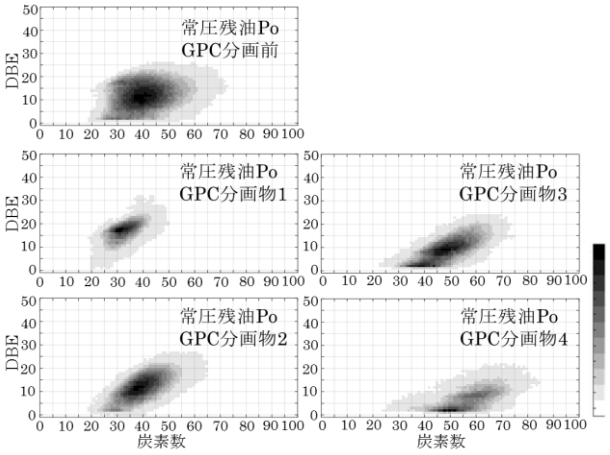


図 2　常圧残油 Po と GPC 分画物の DBE プロット

GPC 分画前の Po と GPC 分画物で観測された分子分布を図 2 に示す。図 2 の横軸は分子の炭素数、縦軸は分子の不飽和度 (Double Bond Equivalence : DBE) である。GPC 分画前は炭素数 30～55、不飽和度 5～20 の範囲に多くの分子が分布しているが、GPC 分画物の分子分布はいずれも低 DBE 低炭素数から高 DBE 高炭素数の範囲に分布している。また、GPC 分画物の分子量が大きくなるに従い、分子分布は高炭素数側にシフトしている。GPC 分画前の分子分布は分画物 2・3 を合せた分布に近く、分画物 4 の領域が GPC 分画により APPI 法にて検出しやすくなった。また、GPC 分画物 3・4 では、高極性化合物によく見られるプロトン付加したイオンが GPC 分画前や GPC 分画物 1・2 と比較して多く観測された。プロトン付加した分子としては含酸素分子が多く検出された。これより、Po 分画の GPC 分離により、GPC 分画 4 に代表される高分子量側領域と高極性分子の包括性向上が確認できた。今後は多環レジンやアスファルテンに関しても包括性向上の効果が見られるかを検討する。

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「石油精製高付加価値化等技術開発事業」の一環として実施された。ここに記し、謝意を表する。

1) Purcell, M. et al., *Anal. Chem.,* 78, 5906–5912 (2006)

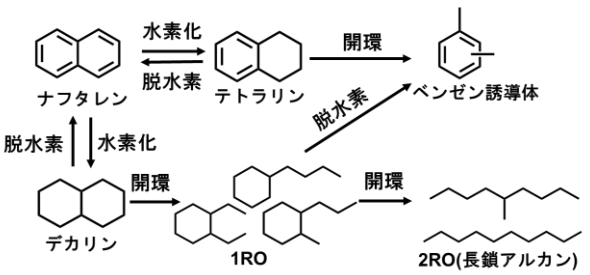
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

Ir/Al_2O_3を触媒とする高圧水素中でのデカリン開環反応

かなじひろき　すがぬまさとし　つじえつし　かただなおのぶ
(鳥取大) ○金治弘樹，菅沼学史，辻悦司，片田直伸

１．緒言

減圧軽油の流動接触分解ではガソリンが生産されるが，多量のLCO (分解軽油)が併産される[1]. LCOからディーゼル燃料や潤滑油を製造できれば石油の有効利用率が向上する．LCOに多く含まれる多環芳香族のナフタレンは部分水素化でデカリンへ転換できる．デカリンが一度開環 (Ring Opening：RO) するとナフテン系炭化水素 (1RO) が生成し，二度開環すると長鎖アルカン (2RO) が生成する．1ROはナフテン環を脱水素してベンゼン誘導体へ変換し化成品原料として，2ROの長鎖アルカンはディーゼル燃料として利用できる (Scheme 1)．我々はデカリン開環に対してアルミナに各種貴金属の中でIr/Al_2O_3が最も高い1RO+2RO収率を示すことを報告した[2]．今回は触媒調製や反応の条件が触媒活性に与える影響を明らかにした．



Scheme 1. デカリンの開環

２．実験

70 ºCで1 gのAl_2O_3 (触媒学会参照触媒ALO-6)上にIr担持量1.8 wt%に相当するH_2IrCl_6を含む0.91 cm^3の水溶液を滴下し，110 ºCで一晩乾燥し，2% O_2/He流中350-550 ºCで3 h焼成した．BEL-SORP max (マイクロトラック・ベル)で300 ºCで還元処理した後に50 ºCでCOの化学吸着量を測定した．デカリン変換反応では固定床流通式ステンレス反応管に触媒0.2 gを詰め，H_2 0.442 mol h^{-1}中350 ºCで1 h前処理後，水素圧5 MPa，300 ºCで13 wt%デカリン/ヘプタン混合溶液1.2 g h^{-1}をH_2 0.442 mol h^{-1}と共に供給した．回収した液体生成物はキャピラリーカラム (InertCap 1)と水素炎イオン化型検出器を備えたガスクロマトグラフで分析した．

３．結果および考察

図1に示すように，塩素残存量は焼成温度と共に減少した. CO化学吸着量 (CO/Ir mol比)はIr露出表面積を示すと考えられるため，400-450 ºCで焼成した触媒は高い表面積を持つIrを有すると推測される. 図2に示すように, デカリン転化率は焼成温度400-450 ºCで最大を示し，それより高温では低下した．350 ºCの焼成では残存した塩素が活性点を被覆しているが，焼成温度を上げると取り除かれるため活性が向上する．しかし，500 ºC以上ではIr粒子のシンタリングにより活性が低下したと考えられる．1ROと2ROの合計選択率は350-450 ºCで高かったが，高温では低下した．凝集したIr種は水素化分解活性が高く，気体が生成したためだと考えられる．

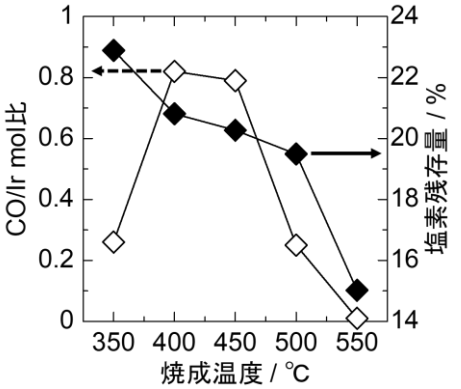


図1.　焼成温度がCO/Ir mol比（CO化学吸着量），塩素残存量に与える影響.

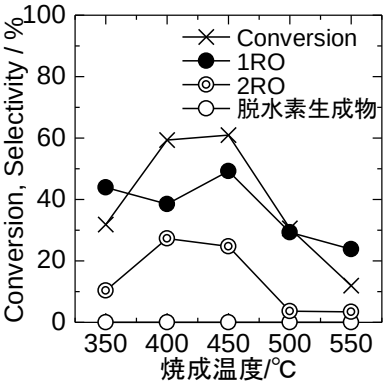


図2. 焼成温度がデカリン開環活性（流通時間3~5 hの平均転化率と選択率）に与える影響.

謝辞　本研究の一部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．また別の一部はJSPS科研費16H04568の助成を受けた．

1)　石油学会，石油精製プロセス，講談社，134 (2014).
2)　金治ら，第49回石油・石油化学討論会，1C04 (2019).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

実減圧軽油中のアルキル多環芳香族の脱アルキル化活性に対するアルミナ担持シリカモノレイヤー触媒の担体の影響

（鳥取大）○胡摩　智英・中野　史哉・菅沼　学史・辻　悦司・片田　直伸

1. 緒 言

重質油中に含まれるアルキル多環芳香族を脱アルキル化し，側鎖のない多環芳香族および鎖長を保ったアルカンを得ることができれば，前者は部分水素化・開環を経てベンゼン誘導体へ変換し化成品原料やガソリンに，後者はディーゼル燃料や潤滑油基剤として用いることができる．

アルキル多環芳香族の脱アルキル化はアルミナ担持シリカモノレイヤー触媒上で高収率・高選択率で進行することがわかっている [1]．その理由はシリカモノレイヤーの大きな細孔径か弱い酸強度のいずれかまたはその両方と考えられる．本研究では細孔径の異なるシリカモノレイヤー (以後 SMA と表記) を調製し，脱アルキル化活性および長鎖アルカン選択性に対する細孔特性の影響を調査した．

2. 実 験

SMA は細孔径の異なる γ-アルミナ (触媒学会 JRC-ALO-6，ALO-7，ALO-9 と富士フイルム和光純薬製) を担体として 8 原子 nm^{-2} の Si を化学蒸着して調製した [1]．細孔特性は 77 K での N_2 吸着，酸性質は NH_3 IRMS-TPD 法 [2]によって解析した．脱アルキル化の原料には中東産原油を 1008 K まで減圧蒸留した減圧軽油 (VGO) を用い，既報に従う処理をした [1,3]．固定床流通式装置に触媒 0.11 g を詰め，723 K で H_2 50 mL min^{-1} および反応溶液 1.2 g h^{-1} を供給し，背圧弁で系内を 1 MPa に保ち，氷温で液体生成物を補集し，2 次元ガスクロマトグラフで分析した．

3. 結果と考察

担体とほぼ同じ 6.2-33 nm の細孔直径最頻値を持つ SMA が得られ，酸性質はあまり差がなかった．

図 1 に反応前後における炭化水素の組成変化を示す．SMA は N_2 吸着測定から得られた細孔直径最頻値の値を用いて，以後図中のように表記する．原料の大部分は 2-4 環アルキル芳香族 (32%) (炭素の物質量を基準とする) と≧C10 アルカン (59%) だった．脱アルキル化によって 2-4 環アルキル芳香族が減少し，≧C10 アルカンと多環芳香族が増加した．アルキルベンゼンは増減しなかった．細孔直径最頻値> 9 nm の SMA では 2-4 環アルキル芳香族減少量，≧C10 の長鎖アルカン増加量ともに細孔径によらず同程度であった．一方 6.2 nm では他の SMA と比較して 2-4 環アルキル芳香族がわずかに減少したが，長鎖アルカンは減少し，< C10 短鎖アルカン (気体生成物含む) が増えた．

図 2 に反応後に残存するアルキル 2 環芳香族のアルキル基中の炭素原子数の組成を示す．SMA-6.2 では他の SMA と比較して≧C5 の長いアルキル基を有する 2 環芳香族が少なく，≦C4 が多く残っていた．

6.2 nm の細孔内ではアルキル多環芳香族のアルキル鎖やいったん生成した長鎖アルカンが分解 (過分解) されるため，短鎖アルカンや C4 以下のアルキル基を有する多環芳香族が増えたと考えられる．以上から SMA の高い選択性は大きな細孔径に由来し，細孔直径 9 nm 程度以上ならばアルキル鎖やアルカンの過分解が抑制され，アルキル多環芳香族の脱アルキル化が選択的に進行することがわかった．

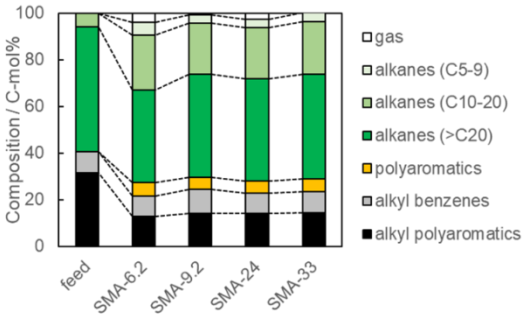


図 1 反応前後における各生成物回収量の組成変化．反応後の組成は流通時間 2-8 h の平均．

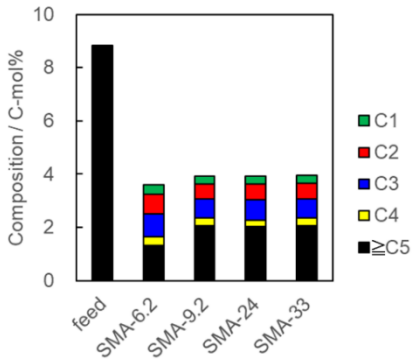


図 2 反応後に残存するアルキル 2 環芳香族のアルキル基の炭素数の組成．反応後の組成は流通時間 2-8 h の平均．

謝辞　本研究の一部は経済産業省・資源エネルギー庁の委託事業の一環として実施された．また別の一部は JSPS 科研費 16H04568 の助成を受けた．

1) K. Kinugasa et al., *J. Jpn Petrol. Inst.*, **61**, 294 (2018).
2) N. Katada, *Mol. Catal.*, **458**, 116 (2018).
3) S. Suganuma et al., *Fuel.*, **266**, 117055 (2020).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.