Tue. May 25, 2021

Room-A

Invited lectures

A08-A09 Invited lectures

Chair:Jun Haneda(Chiyoda Corp.)
1:00 PM - 1:50 PM Room-A (online-a)

[A08] Work style and diversity promotion in the new normal era

〇Michiyo Terakami[1] （1. Executive Officer (Public Relations, Corporate Sustainability) and General Manager, Corporate Sustainability Dept., Idemitsu Kosan Co., Ltd.）

1:00 PM - 1:25 PM

[A09] Upgrade refineries by introducing digital technology

〇Yuichi Tanaka[1] （1. Engineering &Capita Planning Dept., ENEOS Corp.）

1:25 PM - 1:50 PM

Invited lectures

A10-A11 Invited lectures

Chair:Yoshihiro Kubota(Yokohama National Univ.)
2:00 PM - 2:50 PM Room-A (online-a)

[A10] DX revolution for the process industries

〇Shun Toyokawa[1], Motoki Irikura[2], Keisuke Suesada[2], Junichiro Kaji[2], Kazuya Furuichi[2] （1. Digital Transformation Div., Chiyoda Corp., Deputy DIvision Director, 2. Digital Transformation Div., Chiyoda Corp.）

2:00 PM - 2:25 PM

[A11] Upgrading of unconventional crude and heavy fraction in supercritical fluids

〇Jaehoon Kim[1], Kashif Khan[1] （1. Sungkyunkwan University）

2:25 PM - 2:50 PM

General presentations Room-A

A01-A03

Chair:Kohsuke Mori(Osaka Univ.)
9:45 AM - 10:30 AM Room-A (online-a)

[A01] Isopentane dehydrogenation over PtSn/$MgAl_2O_4$ catalysts in the presence of steam

〇Guan Yanyang[1], Ukita Ryuichi[1], Hirahara Miru[1], Ogihara Hitoshi[1], Hideki Kurokawa[1] （1. Saitama University, Graduate School of Science &Engineering）

9:45 AM - 10:00 AM

[A02] The true catalytically active structure over Mo-V based mixed oxide catalyst for selective oxidation of acrolein

〇Satoshi Ishikawa[1], Yudai Yamada[1], Naoki Kashio[1], Kosuke Shimoda[1], Nagisa Noda[1], Wataru Ueda[1] （1. Kanagawa University）

10:00 AM - 10:15 AM

[A03] oxidative coupling of methane using various potassium salt based catalysts

〇Shintaro Yoshida[1], Duanxing Li[1], Bhavin Siritanaratkul[1], Kazuhiro Takanabe[1] （1. The University of Tokyo）

10:15 AM - 10:30 AM

General presentations Room-A

A04-A06

Chair:Satoshi Ishikawa(Kanagawa University)
10:45 AM - 11:30 AM Room-A (online-a)

[A04] New Synthesis of Diethyl Carbonate (DEC) from CO_2 and alkoxysilanes using Zr catalysts

〇Wahyu Satpriyo Putro[1], Akira Ikeda[1], Shinji Shigeyasu[2], Satoshi Hamura[2], Seiji Matsumoto[2], Jun-Chul Choi[1], Norihisa Fukaya[1] （1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Tosoh Corporation）

10:45 AM - 11:00 AM

[A05] Low Temperature Synthesis of Supported High-Entropy Alloy Nanoparticle Catalyst and CO_2 Hydrogenation Activity

〇Kohsuke Mori[1,2], Naoki Hashimoto[1], Hiromi Yamashita[1,2] （1. Osaka University, 2. ESICB Kyoto University）

11:00 AM - 11:15 AM

[A06] Development of supported iridium catalysts for the synthesis of alkylamines from aqueous ammonia solution or urea

Han Yu[1], 〇Kenji Wada[2], Qi Feng[1] （1. Faculty of Engineering and Design, Kagawa University, 2. Faculty of Medicine, Kagawa University）

11:15 AM - 11:30 AM

General presentations Room-A

A07-Award lecture

Chair:Choji Fukuhara(Shizuoka Univ.)
11:30 AM - 12:00 PM Room-A (online-a)

[A07] Development of alloy catalysts highly efficient for deNO_x and alkane dehydorgenation

〇Shinya Furukawa[1] （1. Institute for Catalysis, Hokkaido University）

11:30 AM - 12:00 PM

General presentations Room-A

A12 Award lecture

Chair:Tomoo Mizugaki(Osaka Univ.)
3:00 PM - 3:30 PM Room-A (online-a)

[A12] Development of niobia-supported gold nanoparticle catalyst for air purification at room temperature

〇Toru Murayama[1] (1. Tokyo Metropolitan University)

3:00 PM - 3:30 PM

General presentations Room-A

A13 Award lecture

Chair:Atsushi Ishihara(Mie University)
3:45 PM - 4:15 PM Room-A (online-a)

[A13] Study on dehydrogenation of lower alkane with hydrogen sulfide

〇Ryo Watanabe[1] (1. Department of Engineering, Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University)

3:45 PM - 4:15 PM

General presentations Room-A

A14-A16

Chair:Atsushi Ishihara(Mie University)
4:15 PM - 5:00 PM Room-A (online-a)

[A14] Effect of co-feeding H_2S on reaction mechanism of propane dehydrogenation over iron sulfide-based catalyst

〇Ryo Watanabe[1], Yuta Yoda[1], Kohno Yoshiumi[1], Fukuhara Choji[1] (1. Department of Engineering, Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University)

4:15 PM - 4:30 PM

[A15] Structure-Activity Relationships in Methylcyclohexane Dehydrogenation over Alumina supported Pt-Sn Nanoparticles

Kazumasa Murata[1], Natsuki Kurimoto[1], Yuta Yamamoto[1], Akira Oda[1,2], Junya Ohyama[2,3], 〇Atsushi Satsuma[1,2] (1. Nagoya University, 2. ESICB Kyoto University, 3. Kumamoto University)

4:30 PM - 4:45 PM

[A16] Development of low temperature catalytic cracking process for *n*-hexane using zeolite encapsulated metal catalyst

〇Hiroyasu Fujitsuka[1], Mai Yamaji[1], Rikako Nakatani[1], Teruoki Tago[1] (1. Department of Chemical Science and Technology, Tokyo Institute of Technology)

4:45 PM - 5:00 PM

Room-B

General presentations Room-B

B01-B03

Chair:Nao Tsunoji(Hiroshima Univ.)
10:00 AM - 10:45 AM Room-B (online-b)

[B01] Molecular-sieving separation of para-xylene with metal-organic frameworks

〇Takanori Miyake[1], Akihiro Yonezawa[1], Naoki Tanaka[1], Yoshiki Hayase[1], Makoto Sano[1], Toshimitsu Suzuki[1] (1. Kansai University, Faculty of Environmental and Urban Engineering)

10:00 AM - 10:15 AM

[B02] Selective partial oxidation of methane to C1 and C2 compounds using Rh containing zeolites

〇Akira Oda[1,2], Mizuki Horie[1], Naoya Murata[1], Kyoichi Sawabe[1], Atsushi Satsuma[1,2] (1. Nagoya University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University)

10:15 AM - 10:30 AM

[B03] Ammonia combustion over Pd-Cu/CHA zeolite catalysts

〇Hiroki Muroyama[1], Ayaka Abe[1], Toshiaki Matsui[1], Koichi Eguchi[1] (1. Kyoto University)

10:30 AM - 10:45 AM

General presentations Room-B

B04-B07

Chair:Akira Oda(Nagoya Univ.)
11:00 AM - 12:00 PM Room-B (online-b)

[B04] Control of hydrocarbon oligomerization in phosphorus modified CHA zeolite and its prolonged catalytic lifetime in methanol-to-olefin reaction

〇Nao Tsunoji[1], Ryota Osuga[2], Toshiyuki Yokoi[2] (1. Hiroshima University, 2. Tokyo Institute of Technology)

11:00 AM - 11:15 AM

[B05] Control of Al distribution in CHA-type zeolite framework and evaluation of ion-exchange ability

〇Yoshiyasu Imanishi[1], Ting Xiao[1], Ryota Osuga[1], Mizuho Yabushita[1], Sachiko Maki[1], Kiyoshi Kanie[1], Toshiyuki Yokoi[2], Atsushi Muramatsu[1,3] (1. Tohoku University, 2. Tokyo Institute of Technology, 3. JST-CREST)

11:15 AM - 11:30 AM

[B06] Development of zeolite catalysts for CO2 conversion

Shuhei Yasuda[1], Takeshi Matsumoto[1], 〇Toshiyuki Yokoi[1] (1. Tokyo Institute of Technology)

11:30 AM - 11:45 AM

[B07] Study on the synthesis conditions for the TUN-type zeolite and its catalytic properties

Feiyu Qin[1], Yao Lu[1], Yong Wang[1], Junko N Kondo[1], ○Toshiyuki Yokoi[1] (1. Tokyo Institute of Technology)

11:45 AM - 12:00 PM

General presentations Room-B

B08-B11

Chair:Masayuki Shirai(Iwate Univ.)
3:00 PM - 4:00 PM Room-B (online-b)

[B08] Development of metal oxide catalysts for CO2-to-methanol hydrogenation

○Shohei Tada[1], Nagomu Ochiai[1], Hiroka Kinoshita[1], Kenta Iyoki[2], Noriko Yamauchi[1], Yoshio Kobayashi[1] (1. Department of Materials Sciences and Engineering, Ibaraki University, 2. Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo)

3:00 PM - 3:15 PM

[B09] Molybdenum sub-oxide nanosheet catalyst loaded with Pt for methanol synthesis from CO2

○Yasutaka Kuwahara[1,2,3], Akiya Jinda[1], Takashi Mihogi[1], Hiromi Yamashita[1,2] (1. Osaka University, 2. Kyoto University, ESICB, 3. JST PRESTO)

3:15 PM - 3:30 PM

[B10] **Fabrication of a CuZn-based catalyst using a polyethylene glycol surfactant and supercritical drying**

○Peipei Zhang[1], Xiaobo Peng[1], Guohui Yang[1], Noritatsu Tsubaki[1] (1. University of Toyama)

3:30 PM - 3:45 PM

[B11] Iron Catalysts Supported on Nitrogen Functionalized Carbon for Improved CO2 Hydrogenation Performance

○Rungtiwa Kosol[1], Guohui Yang[1], Noritatsu Tsubaki[1] (1. University of Toyama)

3:45 PM - 4:00 PM

General presentations Room-B

B12 Award lecture

Chair:Toshiyuki Yokoi(Tokyo Institute of Technology)
4:15 PM - 4:45 PM Room-B (online-b)

[B12] Development of functionally integrated nanoporous catalysts that enables adsorption and chemical conversion of carbon dioxide

○Yasutaka Kuwahara[1,2,3] (1. Osaka University, 2. Kyoto University, ESICB, 3. JST PRESTO)

4:15 PM - 4:45 PM

General presentations Room-B

B13-B14

Chair:Toshiyuki Yokoi(Tokyo Institute of Technology)
4:45 PM - 5:15 PM Room-B (online-b)

[B13] Thermodynamic advantage of methanation technology operating at room temperature, for transforming exhaust CO_2 gas

○Choji Fukuhara[1], Hiroshi Akama[1], Tomoya Taniguchi[1], Ryo Watanabe[1] (1. Shizuoka University)

4:45 PM - 5:00 PM

[B14] Ethanolysis of lignin model components in high-temperature ethanol aqueous solution

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

5:00 PM - 5:15 PM

Room-C

General presentations Room-C

C01 Award lecture

Chair:Teruoki Tago(Tokyo Inst. Tech.)
10:15 AM - 10:45 AM Room-C (online-c)

[C01] Core structure analysis of heavy oil components with Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry

○Shogo Teratani[1], Keita Katano[2], Ryuzo Tanaka[3], Tsutomu Nakamura[4], Hiroshi Inomata[5] (1. JGC Holdings Corp., 2. Japan Petroleum Energy Center, 3. Idemitsu Kosan Co., Ltd., 4. ENEOS Corp., 5. Tohoku University)

10:15 AM - 10:45 AM

General presentations Room-C

C02-C05

Chair:Koichi Matsushita(ENEOS Corp.)
11:00 AM - 12:00 PM Room-C (online-c)

[C02] Catalytic cracking of VGO by multi-layered hierarchical catalysts using the CPP method

○Naoki Matsuda[1], Shinya Matsuura[1,2], Hung Nguyen[1], Tadanori Hashimoto[1], Atsushi Ishihara Ishihara[1] (1. Graduate School of Engineering, Mie University, 2. Mie Prefecture Industrial Research Institute)

11:00 AM - 11:15 AM

[C03] Catalytic cracking of LDPE by ZSM-5 formed in

GSR-silica using the CPP method

〇Koudai Mizuno[1], Hung Nguyen[1], Shinya Matsuura[1,2], Tadanori Hashimoto[1], Atsushi Ishihara Ishihara[1] （1. Graduate School of Engineering, Mie University, 2. Mie Prefecture Industrial Research Institute）

11:15 AM - 11:30 AM

[C04] Enhancement of toluene yield in methylation of benzene with methane catalyzed by Co/MFI zeolite

〇Akiho Otsuka[1], Hitoshi Matsubara[1], Keigo Kanehara[1], Etsushi Tsuji[1], Satoshi Suganuma[1], Naonobu Katada[1] （1. Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University）

11:30 AM - 11:45 AM

[C05] Construction of estimation model for pressure drop in the naphtha hydrotreating reactor and application for commercial operation

〇Teruyo Namba[1], Kazuo Idei[1], Daisuke Usui[1], Kazuhito Sato[1], Nobumasa Nakajima[1] （1. petroleum refining process group research &development center, cosmo oil Co., Ltd.）

11:45 AM - 12:00 PM

General presentations Room-C

C06-C07 Award lecture

Chair:Kotohiro Nomura(Tokyo Metropolitan University)
3:00 PM - 4:00 PM Room-C (online-c)

[C06] Toward the establishment of sustainable separation and recycling technology for asphalt mixtures - Rejuvenating aging bitumen by hydropyrolysis-

〇Kengo Akatsu[1], Kanou Yousuke[1], Akiba Shouichi[1] （1. Dept. of Civil Eng., Faculty of Production Eng., Nihon University）

3:00 PM - 3:30 PM

[C07] Development of produced water treatment technology and oily waste reduction technology to meet local needs

〇Keisuke Kojima[1] （1. Institute of Technology, Shimizu Corp.）

3:30 PM - 4:00 PM

General presentations Room-C

C08-C11

Chair:Kazuyuki Komori(Cosmo Oil Co., Ltd.)
4:15 PM - 5:15 PM Room-C (online-c)

[C08] Selection system of removal chemical by HSP for fouling derived from heavy oil

〇Tomokazu Sekine[1], Manabu Sakurai[1] （1. EBARA Industrial Cleaning Co., Ltd.）

4:15 PM - 4:30 PM

[C09] A review on oil price, break-even cost, oil production, and remained recoverable reserves in the 21st century

〇Masaru Ihara[1] （1. JOGMEC Administration &Training Dept.）

4:30 PM - 4:45 PM

[C10] Creating a system for new business creation - Utilizing the technological assets in major energy companies-

〇Yasuaki Iwata[1] （1. Idemitsu Kosan Co.,Ltd）

4:45 PM - 5:00 PM

[C11] Business portfolio transition strategy

〇Tomoya Kurihara[1] （1. Idemitsu Kosan Co., Ltd.）

5:00 PM - 5:15 PM

Invited lectures

A08-A09 Invited lectures

Chair:Jun Haneda(Chiyoda Corp.)

Tue. May 25, 2021 1:00 PM - 1:50 PM Room-A (online-a)

[A08] Work style and diversity promotion in the new normal era

〇Michiyo Terakami[1] （1. Executive Officer (Public Relations, Corporate Sustainability) and General Manager, Corporate Sustainability Dept., Idemitsu Kosan Co., Ltd.）

1:00 PM - 1:25 PM

[A09] Upgrade refineries by introducing digital technology

〇Yuichi Tanaka[1] （1. Engineering &Capita Planning Dept., ENEOS Corp.）

1:25 PM - 1:50 PM

「ニューノーマル時代の働き方とダイバーシティ推進」

（出光興産株式会社
広報・サスティナビリティ戦略担当兼サスティナビリティ戦略室）
執行役員　寺上（てらかみ）　美智代（みちよ）

１．緒言

世界は今未曾有のコロナパンデミックの中にあります。出口の見えない状況の中でコロナ後のニューノーマルな世界を見出さなければなりません。最大のテーマはＳＤＧｓのゴールを目指すことですが、それに伴い人と企業はどうしていかなければならないか。企業はコロナ前とコロナ禍を検証し、コロナ後の世界を見据え、備えることを模索しています。

企業のサスティナビリティの取り組みからお話をさせて頂き、情報を共有していただければと考えております。短期的には、アフターコロナ禍の経済立て直しのスタートダッシュできる体制を整えられるのか。競争力が試され存在感を発揮できるかが問われる期間。長期的には、カーボンニュートラル達成に向けて、全世界あげての新産業革命時代の到来と想定。

コロナショックは過去の経済危機と大きく違い、国内外で人の流れが滞り、仕事の性質が変わり、人々の価値観に変化をもたらしました。コロナがあぶり出したニューノーマル時代の働き方とダイバーシティ推進を考えます。

２．考察

◆ニューノーマルの世界観

＜世界＞

○グローバリゼーションの動きにブレーキ
○直接的経済支援から「新しい仕事を生み出す」時期に重心が移る
○不平等は広がる
　世界は今後 2～3 年で極度の貧困へ逆行
○ビッグビジネスは、よりビッグに
○「ダボス会議」のテーマ「グレート・リセット」
○ＳＤＧｓと人権
　グローバルなバリューチェーンにおける労働者の人権尊重を。

＜日本＞

○少子高齢化の進展により労働人口減
　・日本の将来推計人口では、2050 年約１億人
　　ＧＤＰの大幅減から様々な歳出削減
　・女性の活躍を期待する待望論者
　・コロナ禍により「女性不況」が鮮明
○2030 年の労働市場予測
　・専門･技術（ＩＴ関連）は不足感
　・販売･サービス･事務･生産･建設は人材過剰感
○日本の産業に３つのプラス効果
　・事業構造転換が促進
　・需要の新しい芽、既存需要の変容
　・日本全体の産業の再編成
○観光業と外国人観光客
　・インバウンドは壊滅的な状況
　・日本を再訪したい外国人は 9 割近いが・・・

＜企業経営＞

○日本的経営と成果主義のせめぎ合い
○未曾有のコロナパンデミック
　・テレワークがもたらした余剰人員
　・消極的終身雇用社員が 44%
　・管理職の管理能力の有無
　・早期退職者の募集
○直接の接触を避けデジタル化が加速
○ＥＳＧ におけるＤ＆Ｉの課題
○企業・職場・労働組合間の役割の重要性

＜働き方とダイバーシティ推進＞

○自ら主体的に「キャリア形成する時代」
　・キャリアとは、これからを生きる羅針盤
　・一人ダイバーシティ
　・個人のブランドづくり
○多様性を組織の力に
　・ダイバーシティ 3 大テーマ推進はマスト
○ジョブ型雇用 vs メンバーシップ型雇用
○「遠心力」と「求心力」がセット

以　上

"Workstyle and Diversity Promotion in The New Normal Era"

Michiyo Terakami
Executive Officer of Public Relations Department and
General Manager of Corporate Sustainability Department
Idemitsu Kosan Co.,Ltd.

1. Introduction

The world is currently facing the unprecedented Covid-19. Although it is hard to predict when this pandemic will end, realizing the post-corona world (new normal life) is certainly a must.

The utmost achievement of mankind is creating a better world through SDGs. But, in this pandemic situation, what should people and companies do to achieve those goals? Companies visualize the pre and post-corona world and looking to prepare for them.

I would like talk and share some information regarding corporate sustainability initiatives. Is it possible to establish a system that can accelerate the post-corona economic recovery in a short term? In this kind of situation, as corporates, our competitiveness is tested and our presence in the society is questioned. It is not impossible that the world will finally reach the era of carbon-neutral industrial revolution in the long term.

Corona crisis is very different from the past economic crisis. The movement of people both domestically and internationally became stagnant, the nature of work changed, and people's values also changed. We need to consider workstyle transformation and diversity promotion in the new normal era that Corona has brought.

2. Discussion

◆ New normal world view

<World>

○ Globalization pause

○ The trend shifts from "being employed" to "creating new jobs"

○ Inequality spreads
The world goes back to extreme poverty in the next few years

○ Giant corporates become more powerful

○ "Great Reset", the theme of Davos Forum

○ SDGs and human rights
Respect the human rights of workers in the global value chain.

<Japan>

○ Declining working population due to falling birthrate and aging population
- The estimated future population of Japan is about 100 million in 2050.
  Various spending cuts due to a significant decrease in GDP
- Active role of women through women empowerment
- "Female recession" becomes apparent due to corona

○ Labor market forecast for 2030
- Lack of human resources in engineering and technology, especially IT related.
- Excessive human resources in sales, services, administration, production, and construction.

○ Three positive effects on Japanese industry
- Promotion of business structure transformation
- New kinds of demand, transformation of existing demand
- Reorganization of Japanese industry as a whole

○ Tourism and foreign visitors
- Inbound is a catastrophic situation
- Nearly 90% of foreign visitors want to visit Japan again, but …

〈Corporate management〉

○ Conflict between Japanese-style management and performance-based management

○ Unprecedented corona pandemic

・ Surplus personnel as a result of telework

・ The percentage of low-productivity employee is 44%

・ The presence or absence of manager's management ability

・ Recruitment of early retirees

○ Direct contact avoidance and digitization acceleration

○ D & I issues in ESG

○ Importance of roles between company, workplace, and labor union

〈Workstyle and diversity promotion〉

○ Era of independent career building

・ Career is the compass of our future lives

・ Multi-talented personality

・ Personal branding

○ Diversity as the power of the organization

・ Promotion of three major components of diversity is a must

○ Job-type employment vs. membership-type employment

○ "Centrifugal force" and "centripetal force" are set

デジタル技術導入による製油所高度化への取り組み

（ENEOS 株式会社　技術計画部）○田中祐一（たなかゆういち）

1. 背景と目的

低炭素化の推進や人口減少を要因とした国内石油需要の減退が見通される中、製油所においては一層の生産効率化が求められている。少子・高齢化に伴うベテラン人材の不足や、設備の高経年化によるトラブル増加も懸念されており、早急な対策も必要とされる。

世の中ではデジタル技術が急速に進展しており、技術的課題は多いものの、上述の諸問題を解決する策として大いに期待されている。当社では現在、石油精製分野においてもそうしたデジタル技術の導入・活用を検討しており、本発表ではそのいくつかの取り組み事例を紹介する。

2. 製油所業務におけるデジタル技術導入

石油の採掘、輸送、精製、販売までの長いサプライチェーンの中で、当社製造部門は特に製油所の業務を 3 領域に分類し、各領域の業務でデジタル技術導入を推進している。一つは需要予測に基づく生産計画の作成や装置運転監視・制御を行う「ボード業務」、二つ目は実際の装置設備の巡回点検やバルブ操作を伴う「フィールド業務」。三つ目は設備の健全性を維持し、必要に応じて補修する等の「設備管理業務」である。以上3つの業務におけるデジタル技術の導入検討事例を、以下で紹介する。

2. 1 ボード業務

効率的な装置運転を行うにあたって、販売需要予測に基づき、全社の生産計画を作成した後、各製油所では精密な日次操業計画を作成する必要があるが、現在ほぼ人の手によって行われている。特に突発的な需要変動やトラブルが発生した際などは、その更新に大きな労力と時間を要し、あるいは最適状態から外れた操業をしばし余儀なくされる可能性もある。製油所全体をシミュレートし、即座に日次操業計画を更新することで、最適操業状態に速やかに遷移させられるシステムの構築を試みている。

個々の装置は、APC(Advanced Process Control)等の半自動運転システムを導入済みのものも多いが、原料切替えや処理量変更等、大きな条件変更を伴う非定常運転では熟練運転員の技量に頼るところもある。過去の運転データを学習して最適運転を示唆する AI を構築し、非定常時を含む装置運転を自動化すれば、人はそれを監視しつつ人のやるべき事に注力できる。これについては現在(株)Preferred Networks 殿と共同開発を進めており、石化原料製造装置、常圧蒸留装置、さらには反応を伴う主要精製装置へと適用を拡大してゆく計画である。令和 2 年度は経済産業省の「産業保安高度化推進事業」のご支援をいただき、AI によるプラント自動運転の実証運転を実施することができた。

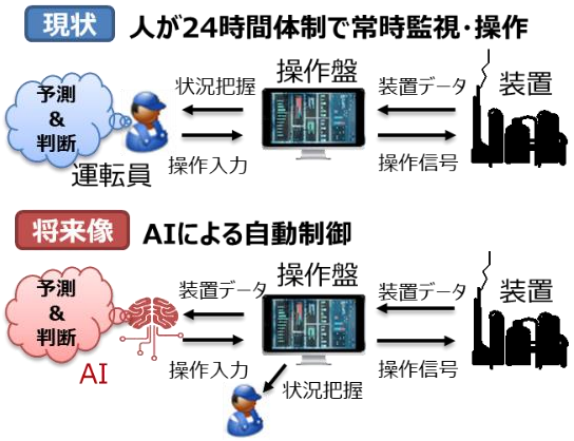


図1　AI によるプラント自動運転の将来像

突発的に発生するかのように見える装置トラブル

には、人の気づかない予兆が出ている場合がある。各運転パラメータはアラームに抵触していないのに、複数パラメータの相関が健全時とは異なる状態になっている場合等がそれであり、予兆をデータ解析によって早期に発見するのが異常予兆検知システムの仕組みである。いくつか提案されているツールを、装置全体、特定機器周辺、特定因子と、監視範囲によって 3 分類し、それぞれに有効なツールを試用・探索している。

2. 2 フィールド業務

装置の巡回点検は人の五感が頼りであり、特に運転員の練度が求められる業務である。この業務では近年発達したドローン技術、ロボット技術の適用を検討している。ドローンについてはすでに当社全製油所に機体と教育を受けた自社パイロットを配備し、目視点検の代替として活用し始めており、補修予定箇所の事前点検や、自然災害後の設備健全性確認などにその効力を発揮している。現在さらに、予め決められたルートを巡回点検する自動航行システムの適用や、目視点検を超える観察が可能になる画像解析技術の組み合わせ等を検討している。

図 2 ドローンや防爆ロボットを用いた巡回点検のイメージ

ドローンでは入り込めない、配管機器類の入り組んだプラントエリアの点検や、視覚に加え聴覚、嗅覚も代替させる目的においてはロボットが効力を発揮するが、鍵となるのは防爆化である。現在、三菱重工㈱殿と共同で、防爆ロボットの開発・活用へ向けた実証を進めている。またセンサー類の活用可能性等については、東京大学人工物工学研究センターより、共同研究を通じた助力をいただいている。

製油所の現場作業においては、運転員の作業負荷を低減し、および作業確実性を向上させるモバイルツールの導入を推進している。制御室と現場の意思疎通には今後、無線通信のみならずカメラ映像等の活用が考えられる。運転員による点検にあたっても、作業項目やデータ収集において、従来のように紙ではなく防爆モバイル端末の利用を推進しており、現場で確認・入力した運転値をリアルタイムにデータベースに反映することで、異常の早期発見につなげている。

2. 3 設備管理業務

製油所の安全安定操業には、日々の設備保全管理に加え、数年に一度の定期修理時に行われる点検、補修が不可欠である。これを的確に遂行するためには各設備、機器の経年劣化状況や補修履歴、材質、仕様、設計図面、運転要書などの諸情報を総合的に勘案し、適切なリスクアセスメントや点検補修計画の策定を遂行することが必要である。現在多くの情報はまちまちにデータサーバ内あるいは紙として保管され、人の手間が大きく掛かっている。デジタルツインは、コンピュータの中に点群データで描いたもう一つの仮想製油所をプラットフォームとするものである。そこに一元化したデータから的確に情報を収集し、さらにデジタル処理で検査・補修計画や報告の作成までも自動化するのが理想である。

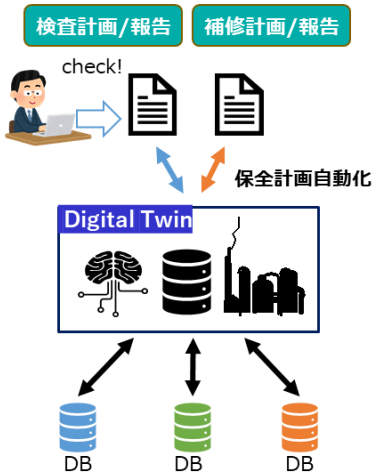


図 3 デジタルツイン活用イメージ

デジタルツインを着実に完成に近づけつつ、クイ

ックヒットとしての製油所内装置視覚化ツールの導入も進めている。360° カメラにより数メートル間隔の視点からの周辺画像を撮影し、日々の業務で必要となる設備の視覚情報を、都度現場に行かずに獲得、共有することが可能になる。

3. 取り組み促進における工夫

デジタル技術適用による効能は、冒頭示した課題の解決、生産効率化、省エネ、トラブル低減、省力化などであるが、先進的な技術である故に、技術開発を並行しながら適用可能性を検証してゆく場合も多い。実現性や費用対効果が不確実なものもアジャイルにトライすることが肝要な一方、検証しながら効果を次第に定量化する、可能性が見通せないものは早期に打ち切るなどの判断も必要となる。

これまでの人の判断を一部 AI 等に委ねる技術については、信用を得た前提で導入促進を図るために透明性の担保が欠かせない。ここは開発側と活用側の相互理解を、密なコミュニケーションで促進することが必要と考えられる。これについては、経済産業省「プラント保安分野 AI 信頼性評価ガイドライン」を活用し、設計段階から体系的に信頼性を担保しながらAI開発を行なってゆくことが有効である。

デジタル技術は、未確立なものや、導入実績が不十分なものも多いが、成熟を待っていると立ち遅れる懸念があるので、従来の設備投資等とは異なるスピード感を持って遂行する必要がある。また、これまで業界として不慣れであったデジタル技術分野の基礎的な知識も習熟して、理解を高める必要がある。こうした意識や理解度の向上を図るため、デジタル人材の育成が重要と考えている。e-ラーニングや資格等のしくみを用いた社員教育制度の拡充に加え、経済産業省の「第四次産業革命スキル習得講座」等も大いに活用している。

4. まとめ

冒頭示したように、国内石油精製は必ずしも成長産業ではなく、将来に向けてはその市場を縮小してゆくことは既定路線である。ただし、供給者としての安全安定操業の責任は継続的に果たすべきであり、労働人口の減少や感染症蔓延等のリスクには一層の積極的な対応が求められる。デジタル技術の活用・トライアルをスピーディ、かつ効果的に行うためには、長期的なビジョン、それに至るまでのロードマップ、適切な推進体制が重要であり、加えて挑戦する風土が不可欠である。

各先進的デジタル技術を、実証段階から実導入へ速やかに進め、製油所の信頼性向上(スマート保安)や競争力強化に確実に繋げていきたい。

Invited lectures

A10-A11 Invited lectures

Chair:Yoshihiro Kubota(Yokohama National Univ.)

Tue. May 25, 2021 2:00 PM - 2:50 PM Room-A (online-a)

[A10] DX revolution for the process industries

〇Shun Toyokawa[1], Motoki Irikura[2], Keisuke Suesada[2], Junichiro Kaji[2], Kazuya Furuichi[2] （1. Digital Transformation Div., Chiyoda Corp., Deputy DIvision Director, 2. Digital Transformation Div., Chiyoda Corp.）

2:00 PM - 2:25 PM

[A11] Upgrading of unconventional crude and heavy fraction in supercritical fluids

〇Jaehoon Kim[1], Kashif Khan[1] （1. Sungkyunkwan University）

2:25 PM - 2:50 PM

DX が切り拓くプロセス産業の未来

（千代田化工建設）○豊川 舜、入倉 基樹、末定 啓介、
加次 淳一郎、古市 和也

1. DX が切り拓くプロセス産業の未来

我が国のプロセス産業の未来像の一つに、プラントの自律操業がある。自律操業はプラント操業の最適化や安全･安定化につながるだけでなく、プロセス産業の発展を担ってきたベテランの大量退職や技術伝承の困難さに対する解の一つとなる。

千代田化工建設では、人工知能第 2 期と呼ばれる 1980 年代より、エキスパートシステムの開発、適用への取り組みを出発点として取り組んできた。近年では顧客が目指すプロセスプラントの自律操業を可能とするための、エンジニアリングと人工知能の融合を始めとする高度デジタル技術の開発を継続してきた。

当社はプラントの自律操業は早くても 2030 年台に実現するであろうとの認識を持っていた。しかし、近年のデジタル技術の急激な進展、当社が進める顧客プラント向けのデジタルソリューションの開発や導入の状況、そしてマーケットの動きから、自律操業の実現は従来予想よりかなり早まるのとの仮説を持つに至った。

プラントの自律操業には下記 4 点の技術が必要であると当社は考えている：

- 可視化:既設センサでとらえられないプロセスの可視化、およびそのデータを用いた運転の自動化、モデル化、最適化
- 動的挙動予測:従来技術では予想できないプロセスの動的挙動の予測による自動化、モデル化、最適化
- 運転と保全の融合:機器の状態が変化して運転への制約となり得ることを、高度な保全分析で可視化して把握し、高度な運転技術に融合させる
- 自動設計：継続的最適化、高経年化への対応など、変化し続ける設備に不可欠な連続的設計変更を実現する設計の自動化

当社では、顧客が目指すプラントの自律操業の実現を支援すべく、2019 年にデジタルトランスフォーメーション(DX)本部を立ち上げ、前記 4 点を担うデジタルソリューションを開発し、顧客プラントへの導入を進めてきた。

本稿では、上記 4 点の技術を具現化するデジタルソリューションの紹介を通じ、プラントの自律操業の可能性の高まりと、乗り越えるべき課題を論じたい。

2. FCC 最適運転 AI システム

FCC 最適運転 AI システム(FCC AI Optimizer: FCCAIO)は FCC（流動接触分解）装置の運転最適化支援デジタルソリューションである。深層学習を活用して過去の運転データとエンジニアリングノウハウを反映したデータを学習した AI により、(1)FCC 装置の反応状態の見える化、(2)触媒再生塔におけるアフターバーニング現象の予測、が可能である。

(1) FCC 反応状態見える化の AI は、FCC 装置の過去の運転データやそれらを基にした各種計算値と、FCC 反応状態との相関関係を学習したことにより、反応状態を提示する機能を有する（Fig.1）。また FCC 反応モデルの知見や当社の高度解析技術を応用することで予測精度向上が図れた。同機能により、従来は困難であったリアルタイムの触媒活性状況の把握が可能になり、目標とする反応状態・製品収率により近い運転が可能になる。

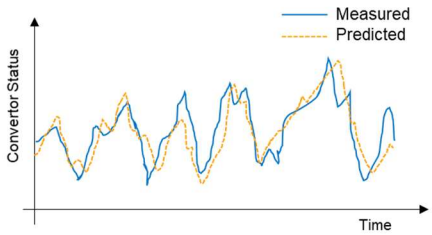


Fig. 1　AI による FCC 反応状態の予測

また、今後は高度制御と上記 AI システムを連携させ、自律運転に近づける開発を計画している。

(2) アフターバーニング予測の AI は、過去の運転データや各種計算値とアフターバーニング(以後、AB)の発生との相関関係を学習し、AB の発生を数十分前に予測することが可能（Fig.2）。また、各運転変数の AB への寄与度評価により AB 発生の要因を提示、あるいは AB の過酷度の遷移を二軸のグラフ上にマッピングし遷移の方向性をリアルタイムに示す

ことができる。これらの機能により、AB を改善するための運転ガイドを提供可能である。

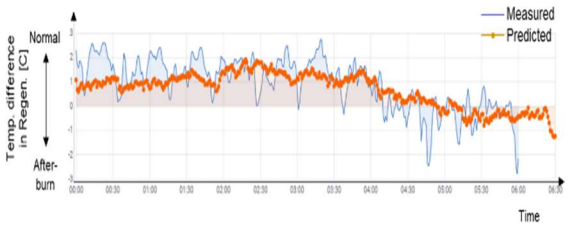


Fig. 2　AI によるアフターバーニング事前予測

3.　油種切替操作最適運転

原油輸入国である我が国の製油所では、頻繁に、原油性状に合わせた多数の運転設定値の変更操作が必要となる。この油種切替操作には、以下の課題がある。

(1) 製品及び運転時間ロス：製品品質維持、軽油を重油にダウングレードしながらの調整が必要
(2) 技術伝承：原油毎の収率ほか、広範な影響を勘案する操作には熟練技術が要求される

これらの課題を解決するのが、油種切替 AI システム：CDU Optima である。CDU Optima は、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、より良い解となるように AI が自ら学習を繰り返し、精度を高める手法である。この手法を活用した CDU Optima は、油種切替操作時の運転制約の中で、製品ロス最小化、省エネ、早期切替完了などの総合的な観点からリアルタイムに運転パラメータを提供する。

CDU Optima は、上記の最適化に加え、以下の特徴を有している。

- AI による重要計器指示値の将来予測および製品品質データのリアルタイム予測と可視化
- 「良い運転」を定量化した運転評価指標により、過去の運転との定量的な比較や操作教育への応用

4.　運転、保全連携での高経年設備信頼性維持向上

我が国の石油精製プラント設備は建設時から半世紀が経過するものもあり、高経年化により漏洩を含む設備トラブル件数が上昇傾向にある。更に、運転環境も変化する中、今後も想定外のトラブルが生じるリスクが高くなると予想され、設備損傷状態と運転状態を連携させることでの、より厳密な運転監視と効率的、且つ、的確な検査計画立案が求められる。

このような課題に対し、当社では、加熱炉を対象に運転監視強化/保全計画高精度化・効率化を支援する F-Dr.s（エフ・ドクターズ）の提供を開始する。F-Dr.s は、これまでに当社で培ってきた加熱炉の設計、診断、トラブル解析等の知見をルールベースで実装し、以下の機能を Web 上で提供する。

① 短期運転診断機能

1 か月間の運転データを入力として、チューブの損傷速度上昇に影響し得る危険イベントを抽出し、運転是正・確認・保全対応レコメンドを提示する。

短期運転診断結果を運転担当/保全担当間で共有することで、加熱炉の専門家観点での危険イベントが認知され、保全での検査漏れや損傷進展前の運転是正が図られることが期待できる。

② 長期設備診断機能

半年程度以上の長期間の運転履歴と過去の検査結果を入力として、診断時点でのトラブルが生じる危険度を定量評価するとともに、損傷モード毎にチューブ損傷度を推定し、検査対応の優先度についてレコメンドを提示する。

長期設備診断機能を利用することで、危険度に基づく保全対策優先度の高い加熱炉のスクリーニングや検査漏れの防止が図られ、検査計画の高精度化・効率化の実現が期待できる。危険度とはトラブルを生ずる PoF（Probability of Failure）を、設備の信頼性・運転状態の 2 軸の概念で半定量的に評価する当社独自の指標であり、製油所の加熱炉を対象として 15 年、300 基以上の実績がある当社の加熱炉診断技術が基となっている。

以上のような F-Dr.s の提供を通して、当社では高経年化設備の信頼性維持向上と生産性向上の両立を目指す製油所の安定・安全操業に貢献していきたい。

5.　エンジニアリング視点からの操業改善への挑戦

製油所に限らず、石化、化学、ガスなど各種生産設備において、数百以上ある機器、数千以上ある計器について網羅的に健全性を把握して保全計画に反映することが理想である。一方、健全性を測定する指標について大型の重要機

器以外は明確に決まっていないケースもみられる。

　これらの課題を解決するために、当社は設計時に考慮する各種指標をベースとして、プラント操業時に機器や計器毎にリアルタイムに現状運転の過酷度合いの評価システムを提供する。 このシステムを導入することで、当社独自の指標を加味することで運転過酷度が高くストレスが蓄積しているであろう機器を定期修理期間に重点的に確認することができ、保全管理の PDCA サイクルを継続的に改善していくことが可能となる。これにより運転状態・運転負荷蓄積に応じた保全計画策定の高精度化が図れ、プラントの計画外の停止や追加修理を防ぐことに貢献する。

今回ご紹介したデジタルソリューションは当社プラントエンジニアリングで培った技術やノウハウに AI を活用し開発した AI ソリューションであり、従来のモデル予測制御等では対処困難であった様々な課題を解決する機能の実現を可能にした。これらの課題は、将来の自律操業を実現するために解決する必要があり、私たちはあえてこれら運転上の課題解決に優先して取り組んでいる。

Upgrading of unconventional crude and heavy fraction in supercritical fluids

(Sungkyunkwan University) Jaehoon Kim*, Kashif Khan

1. Introduction

Supercritical fluids have unique physicochemical properties such as gas-like viscosity, liquid-like density, zero surface tension, and reactivity, which can be controlled by adjusting temperatures and pressures. These factors make supercritical fluids particularly suitable to upgrade unconventional crude and heavy fractions. In this communication, the use of supercritical water (scH_2O) and supercritical methanol (scMeOH) in the upgrading of unconventional crude oil and heavy fraction is presented. The beneficial reactions associated with supercritical fluids such as cracking, hydrolysis, and esterification resulted in reducing the acidity of high acid crudes and in increasing the light fractions.

2. Experimental

Three unconventional crude oils, Laguna (Venezuela), Rubiales (Colombia) and Bachquero-13 (Venezuela) were provided by SK innovation (South Korea). The conversion of rag layer in scMeOH, sub- and scH2O was performed in a custom-built, SUS 316 batch reactor with an inner volume of 140 ml

3. Results and Discussion

Pyrolytic, scH_2O and scMeOH, and upgrading techniques were compared at 400 °C for 1 h using Laguna as a feedstock (Fig. 1). Pyrolysis resulted in a low oil yield (74.5 wt %) and a high coke yield (22.7 wt %). During the pyrolysis, asphaltenes and resins underwent coking under hydrogen-deficient conditions, and the asphaltene content of pyrolytically produced oil marginally decreased from 12.9 to 10.1 wt%. ScH_2O upgrading of Laguna at 30 MPa increased the oil yield to 89.2 wt% with effectively suppressing the formation of coke (4.9 wt%). The use of scH_2O was not effective in reducing the asphaltene content of upgraded oil (8.8 wt %). Contrarily, the use of scMeOH resulted in complete removal of asphaltene and a substantial increase of saturate + aromatic content. Therefore, scMeOH could stabilize the aliphatic hydrocarbon radicals produced by C–C bond scission of polyaromatic centers. The highly reactive aromatic cores of asphlatenes fused together to form coke.

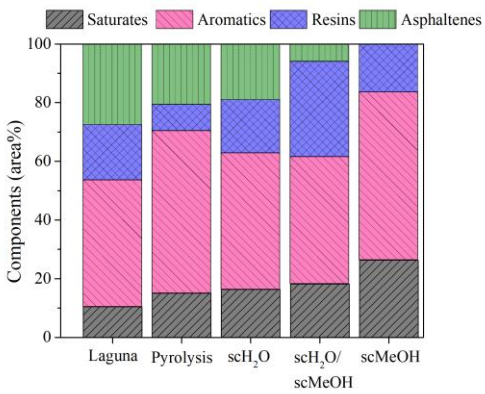


Fig. 1. Upgrading of heavy crude oil in supercritical fluids

General presentations Room-A

A01-A03

Chair:Kohsuke Mori(Osaka Univ.)

Tue. May 25, 2021 9:45 AM - 10:30 AM Room-A (online-a)

[A01] Isopentane dehydrogenation over PtSn/$MgAl_2O_4$ catalysts in the presence of steam

〇Guan Yanyang[1], Ukita Ryuichi[1], Hirahara Miru[1], Ogihara Hitoshi[1], Hideki Kurokawa[1] （1. Saitama University, Graduate School of Science &Engineering）

9:45 AM - 10:00 AM

[A02] The true catalytically active structure over Mo-V based mixed oxide catalyst for selective oxidation of acrolein

〇Satoshi Ishikawa[1], Yudai Yamada[1], Naoki Kashio[1], Kosuke Shimoda[1], Nagisa Noda[1], Wataru Ueda[1] （1. Kanagawa University）

10:00 AM - 10:15 AM

[A03] oxidative coupling of methane using various potassium salt based catalysts

〇Shintaro Yoshida[1], Duanxing Li[1], Bhavin Siritanaratkul[1], Kazuhiro Takanabe[1] （1. The University of Tokyo）

10:15 AM - 10:30 AM

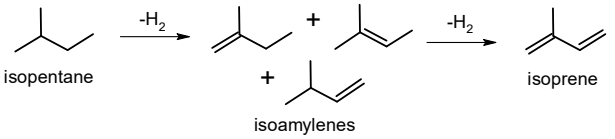
PtSn/$MgAl_2O_4$ 触媒によるスチーム共存下でのイソペンタン脱水素反応

（埼玉大院）○関 艶陽・浮田 龍一・平原 実留・荻原 仁志・黒川 秀樹

【緒言】

イソプレンは、現在、全世界で年間約 60 万 t が消費され、主にポリイソプレン、スチレンーイソプレン共重合体、ブチルゴムに用いられている。[1)]

当研究室では、Scheme 1 に示す二段階脱水素反応によるイソペンタンからのイソプレン製造を検討しており、現在、第一段階の反応を効果的に促進する触媒の開発を中心に研究している。本研究では、$H_2 + H_2O$ 雰囲気において、PtSn/$MgAl_2O_4$ 触媒をベースに、Sn/Pt 比の最適化および CaO の添加効果を検討した。



Scheme 1 Isopentane から Isoprene への脱水素反応

【実験方法】

$MgAl_2O_4$ 担体 (Mg/Al = 0.5) は、γ-Al_2O_3 (20 - 60 mesh) を $Mg(NO_3)_2$ 水溶液に含浸後、溶媒除去、130 ℃で一晩乾燥後、800 ℃で 4 h 焼成して調製した。

$MgAl_2O_4$ 担体に所定量の $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ 水溶液を加えて、含浸、一晩乾燥、130 ℃ で 30min、550 ℃ で 3h 焼成後、所定量の Na_2SnO_3•$3H_2O$ 水溶液に Pt/$MgAl_2O_4$ を加えて、含浸、一晩乾燥、130 ℃ で 30min、550 ℃ で 3h 焼成を行った。その後、残留する Na^+を 80 ℃で水洗除去し、130 ℃で一晩乾燥した。550 ℃ で 3 h 水素還元を行って PtSn/$MgAl_2O_4$ 触媒 (Pt = 1 wt%, Sn/Pt = 0, 2, 4, 6, 8)を調製した。

イソペンタン脱水素反応は、触媒量 0.50 g、反応温度 550 ℃、反応前処理として 550 ℃ で 1 h 水素還元して用いた。反応は全流速: 99 ml min^{-1} 、試料供給モル比は、イソペンタン: H_2 : He : H_2O = 1 : 1 : 7 : 2 とし、WHSV = 3.28 h^{-1} で行った。

【結果と考察】

PtSn/$MgAl_2O_4$ 触媒の最適な Sn/Pt 比を調査するため、Sn/Pt = 0, 2, 4, 6, 8 の PtSn/$MgAl_2O_4$ 触媒を用いてイソペンタン脱水素反応を行った。Table 1 には転化率および生成物の選択率を示す。Sn を第二金属として添加すると、反応開始後 20 min におけるイソペンタン転化率は 34.1 (Sn/Pt = 0) → 60.4 % (Sn/Pt = 4) 、C5 選択率は 16.1 (Sn/Pt = 0) → 95.8 % (Sn/Pt = 4) のように大幅に増加し、CO + CO_2 (コーク由来の生成物) 選択率は 50.3 (Sn/Pt = 0) → 0.9 % (Sn/Pt = 4)となり大幅に減少した。これは Sn の添加により Pt アンサンブルが破壊され、アルカン脱水素の活性が高い Pt_3Sn が効率的に形成されたためと考えられる。各々の Sn/Pt 比による反応結果を比較すると、Isoamylenes 選択率は Sn/Pt = 4, 6 > 8 > 2 >> 0、C5 収率は Sn/Pt = 4 > 6 > 8 > 2 >> 0 であった。

Table 1 PtSn/$MgAl_2O_4$ 触媒を用いたイソペンタン脱水素反応

Sn/Pt	TOS/min	i-C5H12 Conversion/%	Selectivity% CO+CO2	CH4	C2-C4	Isoamylenes	Isoprene
0	20	34.1	50.3	20.7	12.9	15.5	0.6
	360	19.9	36.6	22.5	8.4	26.7	5.8
2	20	59.9	1.8	0.5	4.2	78.4	15.1
	360	34.6	0.7	0.4	1.9	79.4	17.6
4	20	60.4	0.9	0.3	3.0	83.1	12.7
	360	41.1	0.7	0.3	1.9	82.1	15.1
6	20	55.7	0.8	0.3	2.5	83.4	13.1
	360	38.7	0.3	0.2	1.6	82.8	15.1
8	20	53.7	0.7	0.3	2.6	80.8	15.6
	360	36.3	0.3	0.3	1.7	79.6	18.2

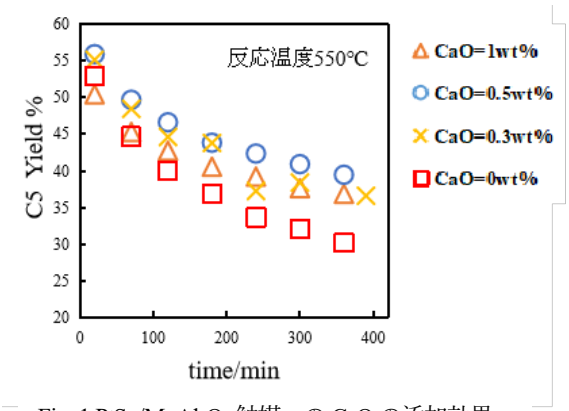


Fig. 1 PtSn/$MgAl_2O_4$ 触媒への CaO の添加効果

Fig 1 は CaO を添加したときの C5 収率の経時変化を示す。CaO を添加した場合、C5 収率は無添加の PtSn/$MgAl_2O_4$ 触媒より増加した。失活率【（転化率(20 min)—転化率(360 min)）/転化率(20 min)】は 0 wt %で 44 %, 0.3 wt%で 34 %, 0.5 wt%で 30 wt%, 1 wt%で 29 % となり、CaO 添加量の増加に伴い活性劣化が抑制された。しかし添加量 1 wt%では、初期の C5 収率が無添加の触媒よりやや低下した。これは過剰な CaO 添加によって活性点が被覆されたためと考えられる。また、無添加触媒の反応後のコーク堆積量は 2.1 wt%であり、CaO 添加量 0.5 wt%の触媒のコーク堆積量は 1.1 wt%であったため、CaO 添加により反応中のコーク堆積量が減少し、活性劣化が抑制されたことが分かった。

1) 石油学会編 『石油化学プロセス』p79, 講談社, 2001.

多元系 Mo-V 複合酸化物を用いたアクロレイン選択酸化反応における触媒活性構造

（神奈川大学）○石川（いしかわ） 理史（さとし）・山田（やまだ） 雄大（ゆうだい）・樫尾（かしお） 直樹（なおき）・下田（しもだ） 光佑（こうすけ）・野田（のだ） 渚紗（なぎさ）・上田（うえだ） 渉（わたる）

1. 緒 言

多元系 Mo-V 系複合酸化物触媒（Ind-MoVMO）はアクロレイン（ACR）選択酸化反応に対し極めて高い触媒活性を示すことで知られており、現在では工業触媒として使用されている。しかしその高い触媒活性の根源は未だ解明されていない。触媒が他成分系かつ多結晶系であるため、触媒活性構造の解析が困難であったためである。それでも Andruskevich らは Mo_3VO_{11} の組成を有し、金属酸素八面体の積層で形成する相が触媒活性構造であると指摘している [1]。我々はこれまでに $\{Mo_6O_{21}\}^{6-}$ 5 員環ユニット（PU）と $\{MO_6\}$ 酸素八面体（M = Mo，V）の配列で構築する結晶性 $Mo_3VO_{11.2}$（MoVO）の合成に成功し、MoVO 結晶構造中に形成する 7 員環組織近傍で本反応が進行することを明らかにした。一方、工業触媒は Mo、V を主元素とし、これに W や Cu が導入された多元系複合酸化物を形成する。これら金属元素の導入を考慮した先に、真の触媒活性構造があるはずである。本研究では三方晶 MoVO 構造を維持したまま構造中に W と Cu を導入できた（Tri-MoVWCuO）。結晶構造と触媒活性の関係を検討することで、これら添加金属の触媒作用を明確化した。特許を参考に調製した Ind-MoVMO が Tri-MoVWCuO と同様の物性を示し、かつ同様の局所構造を有していたことから、Tri-MoVWCuO が本反応の真の触媒活性構造と結論した。

2. 実 験

Tri-MoVO は既報に従い合成した [2]。Tri-MoVWO は $(CH_3CH_2NH_3)_2Mo_3O_{10}$（Mo: 50 mmol）と $VOSO_4 \cdot nH_2O$（V: 12.5 mmol）を 240 mL の超純水に溶解し，モル比が W/(Mo+V)=0.01~0.15 となるように $(NH_4)_6[H_2W_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ を加えた後、175 °C で 48 h 水熱合成を行い、その後シュウ酸による純相化処理を行うことで得た。Tri-MoVWCuO は Tri-MoVWO 合成時における W/(Mo+V) = 0.10 の時、Cu/(Mo+V)=0.02 となるように $Cu(NH_4)_2Cl_4 \cdot 2H_2O$ を加え、175 °C で 20 h 水熱合成を行い、シュウ酸による純相化処理を行うことで得た。ACR 選択酸化は固定床流通式反応器を用い、大気圧下、触媒量 0.15 g、反応温度 200~250 °C、反応ガス流速 $ACR/O_2/(N_2+He)/H_2O$=1.3/4/32/13 mL min^{-1} で行った．水分圧変化の実験は全流速を一定とし、反応温度 250 °C、反応ガス流速 $ACR/O_2/(N_2+He)/H_2O$=1.3/4/45~55/13~3 mL min^{-1} で行った．

3. 結果と考察

Tri-MoVWO について、ICP、XRD、IR、Raman、HAADF-STEM の結果から、W は結晶構造中の PU に位置していることが分かった。Tri-MoVO と Tri-MoVWO を用いて ACR 酸化反応を行ったところ、構造中の W 量の増加に伴い、水分圧低下時にみられる ACR 転化率減少の程度が穏やかになった。これは W の導入により水の解離吸着が促進されたことで、ACR 吸着や反応中間体の脱離に関わる表面水酸基の形成が促進されたことに起因する。続いて Tri-MoVWO に Cu を導入した。Cu は 7 員環に隣接した、酸素八面体の頂点共有酸素の軸長間に位置していた。Cu の導入によりアクリル酸（AA）選択率は 90%~93%から 97%程度へと増大した。Cu の導入により酸素分子の活性化が穏やかとなり、副反応が抑制されたことに起因する。Tri-MoVWCuO においても水分圧減少時における活性減少の程度は穏やかであった。W と Cu の双方の触媒作用が見て取れる。Tri-MoVWCuO は特許を参考に調製した ACR 酸化反応の工業モデル触媒としての MoVWCuSbO（Ind-MoVWCuSbO）と同様の物性を有していた。HAADF-STEM 測定から、Ind-MoVWCuSbO は Tri-MoVWCuO と同じく PU の配列で構築し、構造中に 7 員環組織が形成していることが分かった。以上の結果を鑑み、Tri-MoVWCuO が本反応における工業触媒の触媒活性構造と結論した（Figure）。

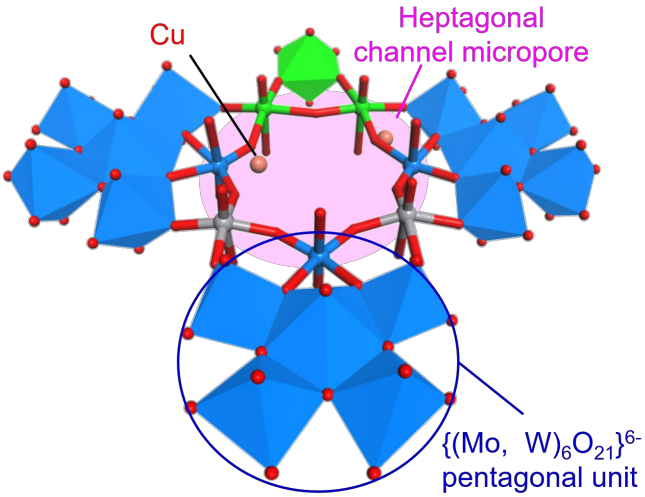


Figure. Image of the true catalytically active structure of Ind-MoVMO for selective oxidation of ACR.

1) T. V. Andrushkevich, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **35**, 213 (1993)
2) C. Chen, W. Ueda, *et al*, *ChemCatChem.*, **5**, 2869 (2013)

様々なカリウム塩系触媒を用いたメタン酸化カップリング反応

(東京大学)○吉田新太郎(よしだしんたろう)、リ・ドゥアンシン、シリタナラットクル・パヴィン、高鍋和広(たかなべかずひろ)

1. 背景

CH_4とO_2からC_2炭化水素を得るメタン酸化カップリング(OCM)反応は、メタンからの直接転換プロセスでC-C結合を形成できるため、合成ガス経由の間接転換に比べて大幅に運用コストが低減できることが期待されている。一方でOCM反応条件下では炭化水素の燃焼反応によるCO、CO_2の生成も同時に進行するため、高転化率においてもC_2炭化水素の選択性を維持することが課題になっている。

本反応において、Na_2WO_4を用いた触媒は高温でH_2OとO_2からOHラジカルを形成し、C_2選択性を向上させると報告されている[2]。この挙動が他のアルカリ金属塩触媒で見られるかをK_2WO_4/SiO_2を用いて詳細に検証した。

2. 実験方法

本反応で用いた5 wt% K_2WO_4/SiO_2などのカリウム塩系触媒は、H_2Oを用いた含侵法により担持を行った。活性評価には固定床常圧流通式反応器を用いて行い、CH_4、O_2、希釈用Arをボンベから供給して混合することにより分圧・流量を制御した。また、H_2Oの供給には温度調節されたバブラーを用いた。反応後のガスはGC-TCDで定量を行った。

3. 結果と考察

まず、K_2WO_4/SiO_2触媒上でのOCM反応でH_2Oの添加効果の検証を行った結果、H_2Oを添加していないdry条件に比べてH_2Oを添加したwet条件では反応速度、C_2選択率双方で向上が観測され、K_2WO_4担持触媒はNa_2WO_4担持触媒と同様のH_2O添加によるOCM促進効果が発現することが見出された。

Na_2WO_4担持触媒上で、OHラジカルは以下の反応(1)により生成すると報告され、これが擬平衡でCH_4と反応する(2)が成り立つと反応速度式は(3)式のように示される。

$$2H_2O + O_2 \rightleftarrows 4OH \quad (1)$$

$$CH_4 + OH\cdot \rightarrow CH_3\cdot + H_2O \quad (2)$$

$$r'' = k''P_{CH4}P_{O2}^{0.25}P_{H2O}^{0.5} \quad (3)$$

そこでO_2とH_2Oの分圧依存性を速度論解析から行った。反応速度にはdry条件からwet条件にした時の速度の増加分を適用した。その結果、O_2とH_2Oの分圧依存性は(3)における反応次数と一致しており(図1)、OHラジカル由来の反応の促進が示唆された。また、温度依存性の測定から得られたOHラジカルによるCH_4の活性化エネルギーは13±11 kJ mol^{-1}と見積もられ非常に低く、既報のOHラジカルの結果と一致した。

K塩のアニオン種を様々変えて測定した結果、K_2WO_4が最も良い性能を示し、アニオン種により異なる結果が示された(図2)。一方で、測定したすべての触媒でH_2O添加効果が見られたことから、OHラジカル由来の反応の発現にはKの存在が寄与していると考察した。

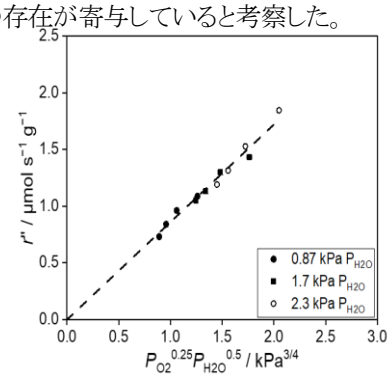


図1. 5 wt% K_2WO_4/SiO_2触媒におけるOHラジカル由来の反応速度(0.05 g, 850 °C, 流量30 – 150 mL min^{-1}, CH_4 10 kPa, O_2 0.83 – 3.3 kPa, H_2O 0 – 2.3 kPa)

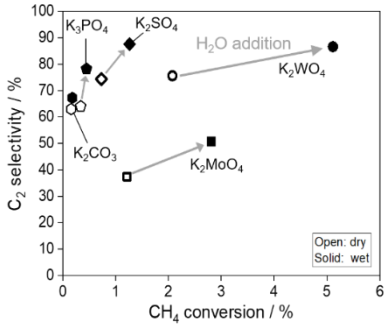


図2. 様々なカリウム塩系触媒におけるOCM活性試験結果(0.2 g, 850 °C, 流量60 mL min^{-1}, CH_4 10 kPa, O_2 1.7 kPa, H_2O 0 or 1.7 kPa)

参考文献

[1] J. A. Labinger,; K. C. Ott, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 2682 – 2684.

[2] K. Takanabe, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10403-10407.

General presentations Room-A

A04-A06

Chair:Satoshi Ishikawa(Kanagawa University)

Tue. May 25, 2021 10:45 AM - 11:30 AM Room-A (online-a)

[A04] New Synthesis of Diethyl Carbonate (DEC) from CO_2 and alkoxysilanes using Zr catalysts

〇Wahyu Satpriyo Putro[1], Akira Ikeda[1], Shinji Shigeyasu[2], Satoshi Hamura[2], Seiji Matsumoto[2], Jun-Chul Choi[1], Norihisa Fukaya[1] （1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Tosoh Corporation）

10:45 AM - 11:00 AM

[A05] Low Temperature Synthesis of Supported High-Entropy Alloy Nanoparticle Catalyst and CO_2 Hydrogenation Activity

〇Kohsuke Mori[1,2], Naoki Hashimoto[1], Hiromi Yamashita[1,2] （1. Osaka University, 2. ESICB Kyoto University）

11:00 AM - 11:15 AM

[A06] Development of supported iridium catalysts for the synthesis of alkylamines from aqueous ammonia solution or urea

Han Yu[1], 〇Kenji Wada[2], Qi Feng[1] （1. Faculty of Engineering and Design, Kagawa University, 2. Faculty of Medicine, Kagawa University）

11:15 AM - 11:30 AM

New Synthesis of Diethyl Carbonate (DEC) from CO_2 and alkoxysilanes using Zr catalysts

(AIST*, Tosoh Company**) ○ Wahyu S. Putro*, Akira Ikeda*, Shinji Shigeyasu**, Satoshi Hamura**, Seiji Matsumoto**, Jun-Chul Choi*, Norihisa Fukaya*

1. Introduction

DEC, the second homologue of the dialkyl carbonate family, shows a promising candidate to be a fuel additive replacing methyl *tert*-butyl ether (MTBE), because DEC has high oxygen content (40.6%), and the addition of 5 wt% DEC in fuel can reduce particulate emission by up to 50%.[1] Various methods have been developed to substitute the traditional phosgenation method, such as oxidative carbonylation, alcoholysis of urea and ethyl nitrite route.[2] Direct route from alcohol and CO_2 seems promising, but this route is remarkably limited by chemical equilibrium (due to the water byproduct). Accordingly, an effective combination of catalyst and dehydrating agent is crucial to counteract the limitation. Herein, we report a new reaction route where water species is not generated, which the DEC is synthesized from CO_2 and alkoxysilane compounds using $Zr(OEt)_4$ catalysts. The substrate of alkoxysilanes is regenerable from the disiloxane byproducts allowing the realization of catalytic sustainability for DEC synthesis.

2. Experimental

DEC Synthesis. Alkoxysilane substrate and $Zr(OEt)_4$ catalyst were loaded into an autoclave, and pressurized with 5 MPa CO_2 at room temperature. The autoclave was then heated to 180 °C. After reaction, mesitylene was added for gas chromatography (GC) analysis.

TEOS regeneration. The disiloxane, KOH catalyst and ethanol were added to the autoclave. Molecular sieve 3 A was added to the joint and connected with the autoclave and condenser so that the reaction mixture can be circulated. The autoclave was subsequently heated to 240 °C for 3 h. After reaction, mesitylene was added to the liquid phase for GC analysis.

3. Results and Discussion

From the reaction of tetraethyl orthosilicate (TEOS) and CO_2, 51% yield of DEC was obtained at 180 °C, 24-h reaction with 0.3 g of $Zr(OEt)_4$ (Table 1, entry 1), and the TON number achieved to 43 (Entry 2). This is the highest TON for DEC synthesis ever reported in the literature. The large-scale experiment using 200-mL reactor indicated that 58% yield of DEC was achieved with TON of 3.8 (Entry 3). This result indicates the possibility of TEOS regeneration from the disiloxane byproduct. In the presence of KOH as a catalyst and excess ethanol, the disiloxane was converted to TEOS with 74% yield at 240 ºC in 3 h (Scheme (B)). The combination of these cyclic protocols offers a new promising direction for the development of waste-free synthesis of DEC (Scheme (C)).

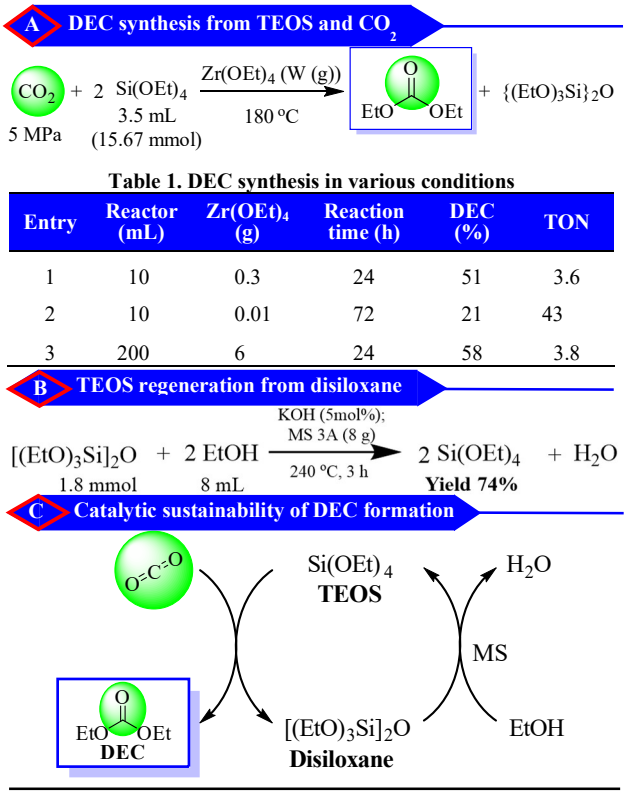


Table 1. DEC synthesis in various conditions

Entry	Reactor (mL)	$Zr(OEt)_4$ (g)	Reaction time (h)	DEC (%)	TON
1	10	0.3	24	51	3.6
2	10	0.01	72	21	43
3	200	6	24	58	3.8

1) B. Dunn, C. Guenneau, *Energy Fuels*, **16**, 177 (2002)
2) K. Shukla, *RSC Adv.*, **6**, 32624 (2016)

ハイエントロピー合金ナノ粒子担持触媒の低温合成と CO_2 水素化活性

(阪大院工*・京大 ESICB**) ○森（もり） 浩亮（こうすけ）*,**・橋本（はしもと） 直樹（なおき）・山下（やました） 弘巳（ひろみ）*,**

1. 緒言

ハイエントロピー合金(HEA)は 2004 年に提唱された新規材料であり、5 種類以上の元素がほぼ等原子組成比(5–35 wt%)で含まれ、単相の固溶体を形成する材料のことを指す。これは「多量の主成分元素に少量の添加元素を加える」という従来の合金設計とは本質的に異なる概念である。それ故に従来の合金では成しえない特異的な比強度や腐食耐性・高温安定性の発現が報告されている。さらに HEA は従来の金属材料と比較して高い配置のエントロピーをもつため、high entropy effect, severe lattice distortion, sluggish diffusion, cocktail effect などの特異な性質を示し、触媒材料としても非常に注目されている。しかし、現在までに報告されている HEA ナノ粒子の合成法は、超高温雰囲気や急速昇温など苛烈な合成条件を要求しているため、より簡便な合成法の開発が望まれている。

本研究では二酸化チタン(TiO_2)上での水素スピルオーバーを還元駆動力とすることで[2,3]、低温で還元電位の異なる5種類の金属元素が同時に還元しHEAナノ粒子が合成可能なことを見出した。また、HEAナノ粒子 CO_2 水素化触媒として利用したところ極めて高い耐久性が発現することを見出した。

2. 実験

触媒担体である TiO_2 上に湿式含浸法を用いて5種類の金属イオン(Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Ru^{3+}, Pd^{2+})を担持し、400 ºC で水素還元を行うことで HEA ナノ粒子担持 TiO_2(CoCuNiPdRu/TiO_2)を調製した。触媒活性は CO_2 水素化による CO と CH_4 の生成反応により評価した。反応は常圧下で固定床流通反応系を用いて行い、ガスクロマトグラフを用いて生成物の定量を行った。

3. 結果と考察

HAADF-STEM、EDX マッピング観察により平均粒子系 1.9 nm で 5 種類の金属元素が粒子内に均一に分散している合金ナノ粒子が確認された(Fig. 1A)。また、*in situ* XRD 測定より合金ナノ粒子は単一の固相から成ることが判明した(Fig. 1B)。さらに、*in situ* XAFS 測定より、いずれの元素も金属状態で存在しているが、その金属-金属結合由来のピークは単一金属のものと異なり、HEA ナノ粒子の生成が支持された。H_2-TPR 測定の結果より TiO_2 上に担持した 5 種類の金属前駆体は 170 ºC 付近で同時かつ急速に還元した。このような急速還元は水素スピルオーバー能の高い TiO_2 上でのみ発現し、MgO や Al_2O_3 担体では観測されない。

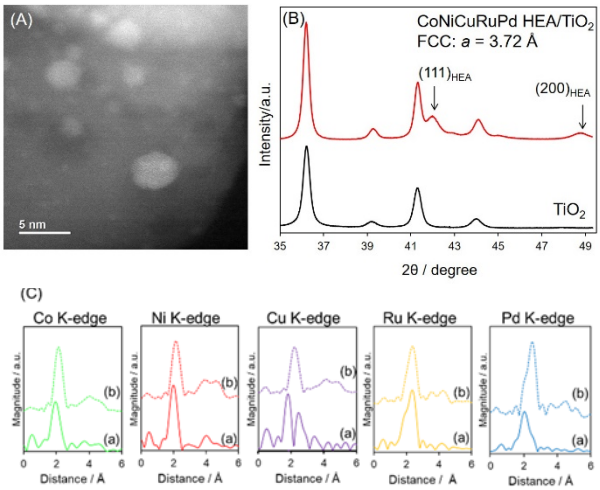


Fig. 1 (A) STEM image and (B) XRD pattern of HEA/TiO_2, and (C) In situ FT-EXAFS spectra at the Co, Ni, Cu, Ru, and Pd K-edge of (a) CoNiCuRuPd/TiO_2 acquired during reduction under H_2 at 500 ºC and (b) the corresponding foil references.

触媒活性評価として大気圧下 400 ºC での CO_2 水素化反応を行った。HEA/TiO_2 を触媒として用いた際には、Pd/TiO_2 を用いた際に比べて異なる CO_2 転化率や CH_4 選択性が得られた。これはナノ粒子の HEA 化によって表面状態が変化し、中間体である CO の吸着力に変化が生じたためである。また、Pd/TiO_2 は時間経過とともに触媒活性が大きく低下したのに対して、HEA/TiO_2 では 72 時間後もほぼ初期活性を維持し高い耐久性が示された。さらに *in situ* TEM により電子線照射による knock-on ダメージに対しても安定であることが見出された。

[1] K. Mori, K. Miyawaki, H. Yamashita, *ACS Catal.*, **2016**, 6, 3128-3135.

[2] S. Masuda, K. Shun, K. Mori, Y. Kuwahara, H. Yamashita, *Chem. Sci.*, **2020,** 11, 4194-4203.

アンモニア水および尿素を窒素源とする アルキルアミン合成に有効な担持イリジウム触媒の開発

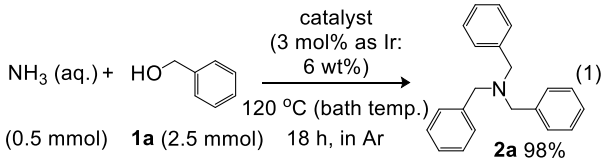
（香川大院工*・香川大医**）余涵（ゆはん）*・○和田健司（わだけんじ）**・馮旗（ひょうき）*

１．緒言

有機合成プロセスの環境負荷低減は，現代化学の重要な課題の一つである。我々はベンゾイミダゾール等の種々の含窒素有機化合物の脱水素型および水素移動型合成反応に有効な，担体イリジウム触媒を開発した[1)]。一方，アルキルアミン類は製薬や農薬および化学産業における重要な原材料であり，アンモニアや尿素等のN-アルキル化反応に有効な種々の均一系および不均一系触媒が開発されている[2)]。本研究では，第一級および第二級アルコールとアンモニア水あるいは尿素間の反応によるアルキルアミン合成に対して，優れた活性を有する酸化チタン担持イリジウム触媒を見出したので，報告する。

２．実験方法

酸化チタン担持触媒は，$[Ir(cod)Cl]_2$ (cod; 1,5-cyclooctadiene)の THF 溶液に，触媒学会参照触媒（JRC）TIO-10 を含浸・乾燥後，水素気流中 500°C で 30 分間還元して調製した。触媒反応には Pyrex 製 Schlenk 管（内容積 20 mL）を用いた。所定量の Ir 触媒，28%アンモニア水，およびアルコールを加え，大気圧のアルゴン雰囲気下あるいは空気中，冷却還流装置を備えたホットスターラーを用いて所定時間反応させた。生成物の定性および定量分析は NMR， GC-MS, GC を用いて行った。



３．実験結果および考察

種々の金属酸化物担持イリジウム触媒存在下，28%アンモニア水とベンジルアルコール（**1a**）間の反応を検討した。特に酸化チタン担持イリジウム触媒が高活性を示し，例えば JRC-TIO-10 担持触媒(3 mol% as Ir, 6 wt%, 50 mg)存在下，バス温 120℃，18 時間の反応で，目的生成物であるトリベンジルアミン（**2a**）が収率 98%で選択的に得られた（式１）。図 1 にはバス温 140℃における経時変化を示したが，反応はアルゴン雰囲気下，空気中いずれでも円滑に進行し，6 時間以内にほぼ定量的に **2a** が生成した。本触媒は顕著な活性低下を伴うことなく少なくとも 5 サイクルの再生利用が可能であった。なお，ICP-AES 分析の結果からイリジウム種の反応溶液への溶出は認められず，熱時ろ過試験の結果から本触媒は不均一系触媒として機能していることが示された。TEM 観察の結果から，直径 2 nm 未満の高度に分散したイリジウム種が，優れた触媒活性をもたらしていると推察される。

なお、本触媒は尿素を窒素源とするアルキルアミン合成反応に対しても優れた活性を示した。

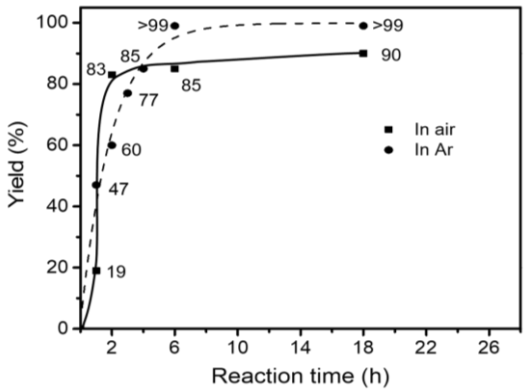


Figure 1. Time-course profiles of the yields of **2a** at 140 °C (bath temp). Conditions of the reaction in air: NH_3 (2 mmol, 28% aqueous solution), **1a** (10 mmol), Ir/TIO-10 catalyst (3 mol% as Ir, 6 wt%, 200 mg): In Ar: NH_3 (0.5 mmol, 28% aqueous solution), **1a** (2.5 mmol), Ir/TIO-10 catalyst (3 mol% as Ir, 6 wt%, 50 mg).

1) For example, K. Wada, H. Yu, Q. Feng, Chinese Chem. Lett. 31, 605 (2020); H. Yu, K. Wada, T. Fukutake, Q. Feng, S. Uemura, K. Isoda, T. Hirai, S. Iwamoto, Catal. Today (2020), 10.1016/j.cattod.2020.02.014.

2) R. Kawahara, K.I. Fujita, R. Yamaguchi, J. Am. Chem. Soc. 132, 15108 (2010); K.I. Shimizu, S. Kanno, K. Kon, S.M.A. Hakim Siddiki, H. Tanaka, Y. Sakata, Catal. Today. 232, 134 (2014); J. He, J.W. Kim, K. Yamaguchi, N. Mizuno, Angew. Chem. Int. Ed. 48, 9888 (2009).

General presentations Room-A

A07-Award lecture

Chair:Choji Fukuhara(Shizuoka Univ.)

Tue. May 25, 2021 11:30 AM - 12:00 PM Room-A (online-a)

[A07] Development of alloy catalysts highly efficient for deNO_x and alkane dehydorgenation

○Shinya Furukawa[1] （1. Institute for Catalysis, Hokkaido University）

11:30 AM - 12:00 PM

新規合金材料を基盤とした高効率 NO_x 還元およびアルカン脱水素触媒の開発

（北海道大）○古川（ふるかわ） 森也（しんや）

1. 緒 言

合金化は金属触媒の触媒性能を変化させる手段の一つであり、従来より様々な固溶体合金や金属間化合物が有用な触媒として見出されてきた。[1] 一方で近年の研究により、2 種類の金属を混ぜ合わせることで出来ることには限界があることも浮き彫りになってきた。[2] この様な背景から我々は、3 種類の金属元素を適切な設計指針により配置することにより、従来の 2 元系合金を大幅に上回る極めて高性能な触媒を調製できることを見出してきた。[2] 本発表では近年世界的に需要が高まっているアルカン類の脱水素および NO_x 還元反応を対象反応とし、有効な金属表面反応場の設計コンセプトとその触媒性能について紹介する。

2. 触媒設計のコンセプト

2.1. 擬二元系合金

擬二元系合金は、二元型の規則性合金を構成する元素の片方を一部、新たな第三元素で置換したものであり、結晶構造を変化させることなく、金属組成とそれに伴う触媒特性を連続的に変化させることが出来る。また第三金属に特異な触媒性能を有するものを導入することで、反応場に新たな機能を付与することもできる（図 1 上）。

2.2. 金属間化合物の表面修飾

触媒反応は固体表面でのみ起こるため、合金のバルク構造自体を変えなくても、表面のみを修飾すれば反応場としての設計は可能になる。この様な発想から、金属間化合物の表面修飾のコンセプトを着想した。例えば 2 種類の活性サイトがある金属表面において、片方の活性サイトのみを機能させたい場合に（例えばもう一方が副反応を起こすような場合）、第三の金属で表面を修飾することでそれが可能になる場合がある（図 1 下）

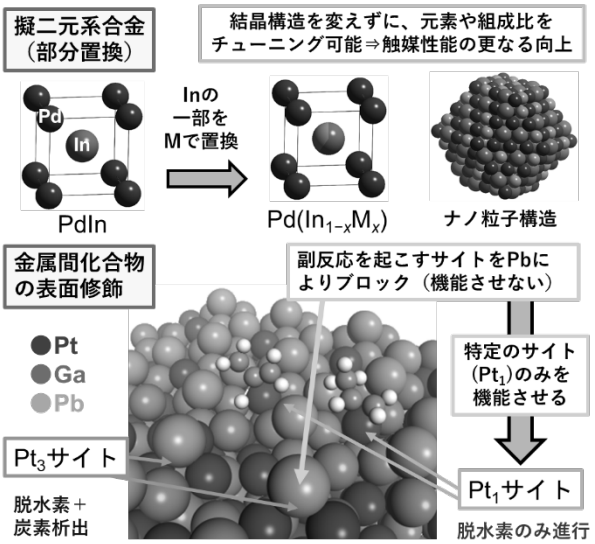


図 1　金属間化合物を基盤とした発展的触媒設計による触媒機能の大幅な拡張。

3. 設計触媒の性能

3.1. 高選択的 NO_x 還元

Pd は近年、高い酸化能力などから自動車排ガス触媒としての需要が高まっている一方、NO_x の還元においては様々な課題を有する。特に、200℃以下の低温領域においては地球温暖化係数が極めて高い N_2O の副生が顕著であり、低温領域で NO を高選択的に N_2 へと還元できる触媒の開発が望まれている。これに対し我々は、金属間化合物 PdIn が NO+CO 反応（NO_x 還元素反応の一つ）において 200℃で N_2 選択率 100%を示すことを見出していた。[3] しかしながら、NO 転化率は In との合金化により大幅に低下するという問題があり、NO_x 除去の観点からは N_2 選択率を低下させることなく NO 還元活性そのものを向上させる抜本的な性能改善が求められていた。

これに対し我々は、In の一部を Cu で置換した

$Pd(In_{0.33}Cu_{0.67})/Al_2O_3$ 触媒（図 2a, b）が、高い N_2 選択率を維持したまま低温領域における NO 還元活性を大幅に向上させることを見出した（図 2c）。また本触媒は、反応条件を最適化することにより 200℃において NO を 100%N_2 に変換できる（転化率、選択率ともに 100%）ことも分かっており、擬二元系合金を適用することで大幅な性能改善を実現できることが明らかにされた。擬二元系合金構造の形成は、HAADF-STEM-EDS および EXAFS から示唆された。また性能向上における In および Cu の効果は、速度論解析、DFT 計算を用いた包括的なメカニズム研究より明らかにされた。[3)]

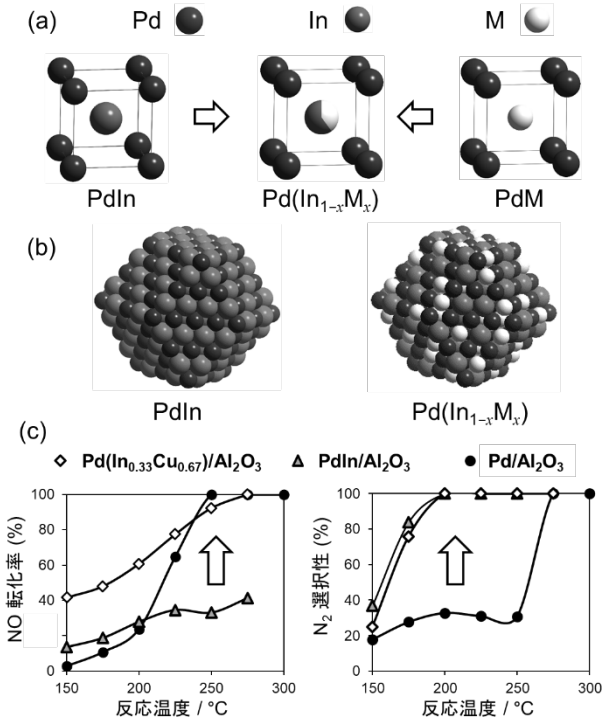


図 2 $Pd(In_{1-x}M_x)$の(a)結晶構造と(b)ナノ粒子の構造。$Pd(In_{0.33}Cu_{0.67})/Al_2O_3$ 触媒の NO-CO 反応における触媒性能。

3.2. メチルシクロヘキサン脱水素

メチルシクロヘキサン(MCH)—トルエン系に代表される有機ハイドライドは、高い水素含有量、低い毒性、さらには既存石油インフラが使用可能であるといった利点から、水素キャリアとして有望視されている。MCH から水素を取り出すプロセスには現在 Pt 触媒が用いられているが、社会実装を進めていく上で更なる触媒の改良とそれによるプロセスのコストダウンが求められている。

我々は種々の二元系 Pt 合金 Pt_3M/SiO_2 を用いて MCH 脱水素性能を試験したところ、Pt_3Fe が Pt_3Sn を含む従来触媒に比べ高い活性（TOF）、耐久性を示すことを見出した（図 3c）。さらに Fe の一部を第三金属で置換した擬二元系合金触媒を試験した結果、Zn を用いた $Pt_3(Fe_{0.75}Zn_{0.25})/SiO_2$ (図 3a, b) が本反応に極めて高い活性（TOF: Pt の 3 倍）、選択性(>99.9%)、耐久性を示すことを見出した（図 3c）。特に耐久性に関しては、400℃という厳しい条件においても大きな活性低下は見られず、また通常の運転温度（320℃）においては少なくとも 50 h の間は活性低下が見られず、99%以上の高い MCH 転化率を維持することが判明した。[4)]

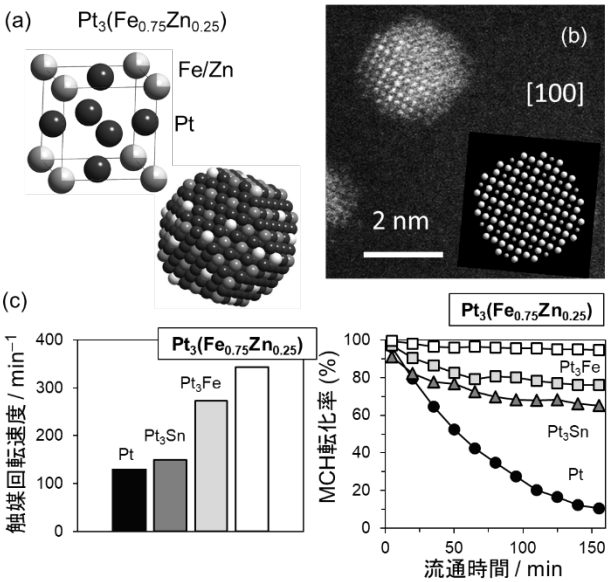


図 3 $Pt_3(Fe_{0.75}Zn_{0.25})/SiO_2$ の(a)結晶構造と(b)ナノ粒子の HAADF-STEM 像、および MCH 脱水素における触媒性能。

3.3. プロパン脱水素

近年安価なシェールガス由来のエタンに由来するエチレンの製造が増大しており、相対的にプロピレンの生産が不足している。そのためプロパン脱水素によるプロピレンの製造が注目を増している。プロパン脱水素は吸熱反応であり、高転

化率を得るには600℃以上の高い反応温度が必要であるため、副反応である炭素析出による触媒劣化が著しく、安定的なプロピレンの供給には定期的な触媒の再生処理が不可欠であった。

本研究ではユニークな性質と構造を有するPtGa金属間化合物に着目し、プロパン脱水素に高い耐久性を示す触媒の開発を目指した。PtGaは熱安定性が高く、高温でも構造が変化しないという利点を持つ。またそれだけでなく、3つのPt原子からなる「Pt_3サイト」と、1つのPt原子が複数のGa原子に囲まれ孤立した「Pt_1サイト」、という2種類の触媒活性点が表面に存在するという特徴がある。我々は触媒表面をPbで修飾することによりこのPt_3のみを選択的に被覆しPtサイトのみが機能するように調整した（図4）。

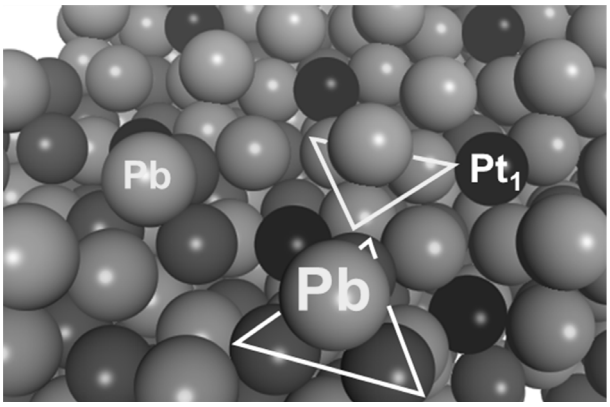


図 4　PtGa(111)表面における原子配列と表面修飾の様子。黒で示したPt_1サイトと△で示したPt_3サイト（▽はGa_3サイト）の2種類のPt活性サイトが存在し、適量のPb修飾によりPt_3サイトのみを被覆することができる。

その結果PtGa–Pb/SiO_2触媒は従来最も高耐久、選択性的とされていたPt_3Sn触媒よりも600℃において圧倒的に高い耐久性を示し（図5）、その後も96 hは活性低下が見られなかった（図6）。またDFT計算の結果、Pt_1サイトはプロパンからプロピレンまでのC–H活性化には活性を示す一方、プロピレンの分解にはほとんど活性を示さないことが示された。[5)]

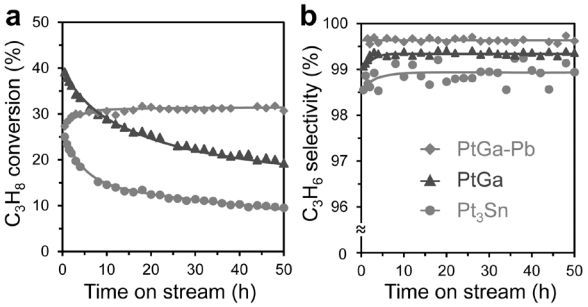


図 5　600℃でのプロパン脱水素における各触媒の性能比較：**a** プロパン転化率の経時変化、**b** プロピレン選択率の経時変化。

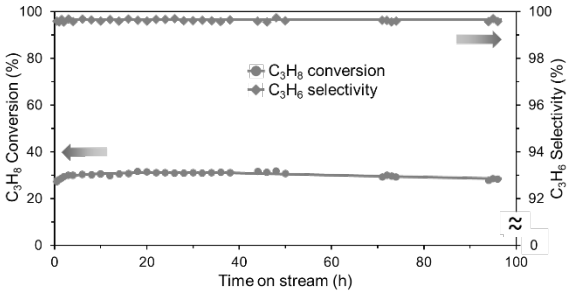


図 6　PtGa–Pb/SiO_2触媒を用いた600℃でのプロパン脱水素における長時間耐久性試験の結果。

4.　結言

以上の様に、合金ナノ粒子の構造をバルク・表面の両面において適切にデザインすることにより、難易度の高い反応においても触媒性能を大幅にチューニングすることが可能になり、それにより劇的な高性能化が可能になる。金属触媒の化学は今後も合金材料の多様化・先進化によりますます発展していくものと期待される。

参考文献

1) S. Furukawa, T. Komatsu, *ACS Catal.*, 7, 735-765 (2017).
2) S. Furukawa, T. Komatsu, K. Shimizu, *J. Mater. Chem. A*, 8, 15620-15645 (2020).
3) J. Jeon, K. Kon, T. Toyao, K. Shimizu, S. Furukawa, *Chem. Sci.,* 10, 4148 (2019).
4) Y. Nakaya, M. Miyazaki, S. Yamazoe, K. Shimizu, S. Furukawa, *ACS Catal.*, 10, 5163 (2020).
5) Y. Nakaya, J. Hirayama, S. Yamazoe, K. Shimizu, S. Furukawa, *Nat. Commun.*, 11, 2838 (2020).

General presentations Room-A

A12 Award lecture

Chair:Tomoo Mizugaki(Osaka Univ.)

Tue. May 25, 2021 3:00 PM - 3:30 PM Room-A (online-a)

[A12] Development of niobia-supported gold nanoparticle catalyst for air purification at room temperature

〇Toru Murayama[1] （1. Tokyo Metropolitan University）

3:00 PM - 3:30 PM

低温空気浄化のための酸化ニオブ担持金ナノ粒子触媒の開発

（東京都立大）　○村山（むらやま）　徹（とおる）

1. 緒言

金はナノ粒子として担体に担持すると高い触媒能を示すことが知られている．最も重要なのは，担持金属触媒としての利用であり，金の粒径を5 nm以下にし，酸化物担体との接合界面を大きくすることが必要とされる．金ナノ粒子は，酸化物担体の種類によって触媒特性が異なるため，あらゆる酸化物に金ナノ粒子を担持することが求められている[1)].

金ナノ粒子触媒の調製に広く用いられる手法は，塩化金酸水溶液を前駆体に用いた析出沈殿法である．しかしながら，析出沈殿方法を用いると，固体酸に分類される等電点の低い遷移金属酸化物上に，金を5 nm以下のナノ粒子として担持することは困難である．これは，塩化金酸水溶液のpH調整によって得られる$Au(OH)_4^-$と担体表面が電気的に反発し，金前駆体と担体表面との相互作用が十分でないからである．そのため，金ナノ粒子触媒の開発において，等電点の低い遷移金属酸化物への金ナノ粒子担持は困難であり，未知の領域であった[2)].

本研究では，酸性担体の代表例として酸化ニオブ(Nb_2O_5)や酸化タンタル(Ta_2O_5)を用い，金をコロイド固定化法によって，ナノ粒子として担持した．コロイド固定化法では，トルエンなどの有機溶媒中でナノ粒子触媒の合成が可能であるため，金コロイドの有機配位子と固体酸性質を有する担体との親和性を利用して効率良く5 nm以下の金ナノ粒子を担持できる．金ナノ粒子触媒は，担体により大きく触媒性能が変化するため，酸性担体上に金ナノ粒子を担持できれば，新しい触媒材料を切り開くと考えられる[3-5)].

2. 実験

Nb_2O_5 および Ta_2O_5 は，水熱合成法により調製した[6)]. $NH_4\{NbO(C_2O_4)_2(H_2O)\}\cdot nH_2O$(Nb: 6 mmol) または $Ta_2O_5\cdot nH_2O$ を 40 mL の水に溶解し，175℃にて 24 h 水熱合成を行った．得られた固体を吸引ろ過した後，80℃にて乾燥し，400℃にて 2h 熱処理し Nb_2O_5 および Ta_2O_5 を得た．Au/MO_x は，コロイド固定化法によって調製した．MO_x とドデカンチオール保護金ナノ粒子をトルエン中で 1 h 撹拌した後，トルエンを減圧留去した．得られた粉末試料を空気下 300ºC で 2 h 焼成し，目的の 1 wt% Au/MO_x を得た．

3. 結果および考察

Fig. 1 に，コロイド固定化法によって調製した Au/Nb_2O_5 の TEM 像を示した．Au/Nb_2O_5 の金の平均粒子径は 2.8 nm であった．比較として従来の調製法である析出沈殿法(DP)および析出還元法(DR)を用いると，金の粒子サイズはそれぞれ 7.0 nm，4.9 nm であった．このため，コロイド固定化

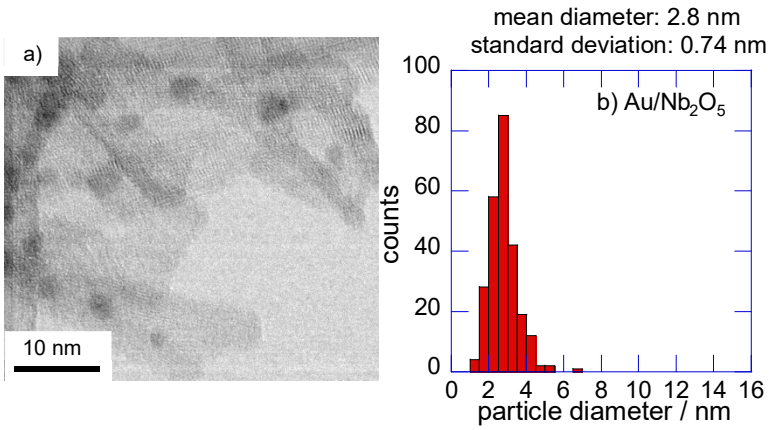


Figure 1. TEM image (a) and particle size distribution of gold (b) of Au/Nb_2O_5 prepared by sol immobilization method.

法によってより小さな金ナノ粒子が，担持できることが分かった．同様にコロイド固定化法により Au/Ta_2O_5 を調製したところ，金の平均粒子径は 2.8 nm であった．

調製した触媒を用いて，モデル反応である CO 酸化反応を行った結果を Fig. 2 に示す．コロイド固定化法によって調製した Au/Nb_2O_5 は，-50℃付近から反応温度の上昇に伴い活性が向上し，50%転化率を示す温度(T_{50})が-7℃であり，室温付近でほぼ 100%の高い転化率を示した．これは，金ナノ粒子触媒の代表とされる Au/TiO_2(T_{50}= ca. 5℃)や Au/Fe_2O_3(T_{50}= ca. 30℃)触媒と同等の高い活性に分類される．一方，DR および DP 法によって調製した Au/Nb_2O_5 は，コロイド固定化法によって調製した Au/Nb_2O_5 よりも活性が低かった．また，コロイド固定化法によって調製した Au/Ta_2O_5 も，Au/Nb_2O_5 と同様に高い活性を示し，T_{50}= -11℃であった．

我々は，担体の金属-酸素結合エネルギーと CO 酸化活性の相関の知見から，Nb_2O_5 や Ta_2O_5 担体を用いた金ナノ粒子触媒の高い触媒活性を予見しおり [7]，実際に高い CO 酸化活性を有する Au/Nb_2O_5，Au/Ta_2O_5 を見出すことができた．このように，金ナノ粒子触媒において等電点の低い遷移金属酸化物を担体に用いる新たな選択肢を広げた．

近年，プラント排気処理において異臭物質の原因の一つであるアンモニアの分解が課題となっている．アンモニア等の臭気物質や有害物質を除去する理想的な方法として選択触媒酸化が挙げられる．しかしながら，既報の酸化物触媒は 300℃以上の反応温度を要し，また貴金属触媒は窒素への選択率が十分でなく，副生物として窒素酸化物(主に N_2O)が生成される．また，省エネルギーの観点から反応の低温化が必要とされている．

本研究では，開発した Au/Nb_2O_5 触媒がアンモニアの選択酸化反応に用いることができることを示した [8,9]．Fig. 3 は，反応温度 150℃における種々の金ナノ粒子触媒の担体のスクリーニングの結果を示す． CeO_2 や Fe_2O_3 等の金属酸化物を金ナノ粒子の担体として用いると，転化率が高いものの N_2O が主成分として得られた．一方，Au/Nb_2O_5 は，非常に高い選択率を示した．Au/Nb_2O_5 触媒は，50 ppm アンモニアに対し，室温付近でも約 20%の転化率を示し，かつ N_2 への選択率がほぼ 100%であることを見出した．これまで報告されたアンモニアを酸化する触媒は，反応温度が 200℃以上を有し，かつ N_2O を副生する問題があるため，Au/Nb_2O_5 触媒は非常に有用である

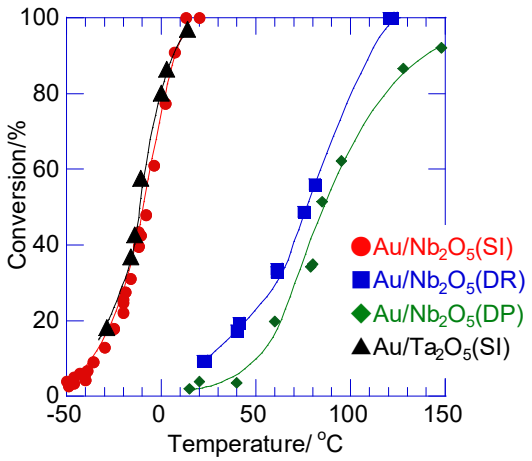


Figure 2. Effects of the deposition method on catalytic activity over Au/Nb_2O_5 and Au/Ta_2O_5(loading weight of gold, 1 wt%; cat., 0.15 g; 1 vol% CO in air at a flow rate of 50 mL min^{-1}).

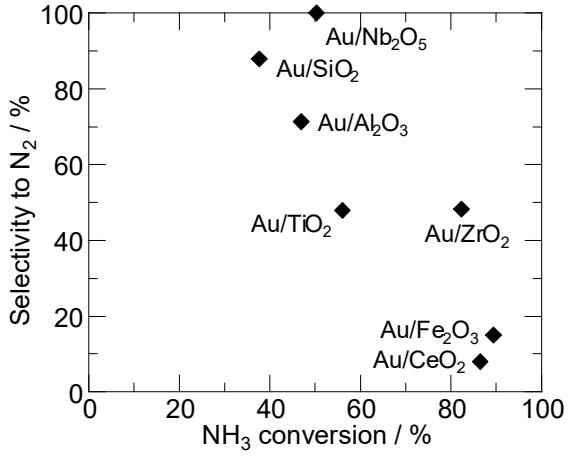


Figure 3. NH_3 conversions and N_2 selectivities over Au/MOx at 150°C. The gold loading amount was 1 wt%. Reaction conditions: catalyst, 0.15 g; 50 ppm NH_3 and 20% O_2 balanced with Ar; space velocity, 40000 mL h^{-1} g_{cat}^{-1}.

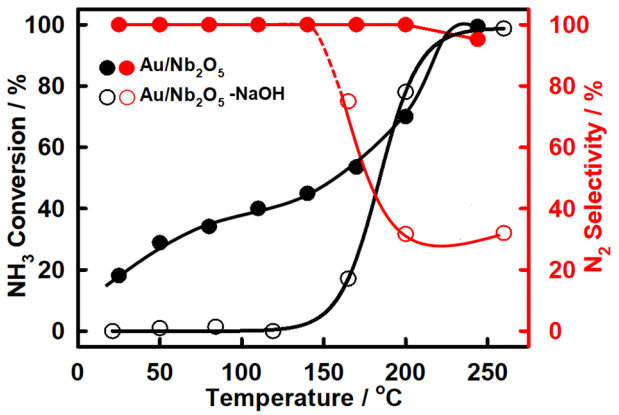


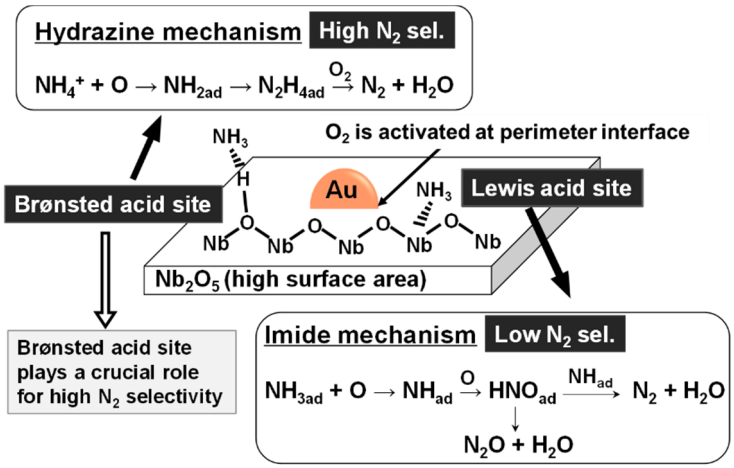
Figure 4. Comparison of NH_3 conversions and N_2 selectivities on Au/Nb_2O_5 and Au/Nb_2O_5-NaOH.

と考えられる．

アンモニアの選択酸化反応において担体の役割を明らかにするために，アンモニアの吸着サイトと考えられる担体のブレンステッド酸点及びルイス酸点に着目した．NaOH によって Au/Nb_2O_5 を処理し，ブレンステッド酸点を中和した触媒を用いてアンモニア酸化反応を行った結果を Fig. 4 に示す．NaOH 処理前後では，酸点以外の触媒の性質はほとんど変化が無く，NaOH によって Au/Nb_2O_5 はブレンステッド酸性が弱まり，ルイス酸性が維持されていることを確認した．NaOH で処理する前の Au/Nb_2O_5 は，上記の通り室温付近から活性を示し，反応温度の上昇に伴い，活性が向上した．反応温度 245℃でほぼ 100%の転化率を示し，このときの N_2 への選択率は 95%であった．一方，NaOH で処理した Au/Nb_2O_5 は，反応温度 150℃以下では活性を示さず，150℃以上にて転化率が反応温度と共に向上した．しかし，N_2 への選択率が低く，主として N_2O が生成した．以上の結果から，Nb_2O_5 上のブレンステッド酸点がアンモニアの選択酸化に重要な役割を示すことが考えられる．

さらに，in situ FT-IR により詳細に分析を行い，金ナノ粒子触媒を用いたアンモニア酸化反応における中間体の観測を行った．その結果，ブレンステッド酸点を有する Au/Nb_2O_5 では，ヒドラジン種中間体の生成を確認したのに対し，ルイス酸点のみを有する Au/Nb_2O_5 では，イミド種中間体の生成を確認した．以上より，ブレンステッド酸点機構とルイス酸点機構を下記の通り提案した．ブレンステッド酸点機構では，中間体として生成したヒドラジン種が酸素と反応し選択的に N_2 を与える．対してルイス酸点機構では，イミド種が触媒上に多量に蓄積するとイミド種同士の反応により N_2O が副生し，N_2 への選択性を下げてしまうと推察した(Scheme 1).

以上の通り，金を酸性担体である Nb_2O_5 や Ta_2O_5 にナノ粒子として担持する方法を見出し，その高い活性を CO 酸化反応によって示した．さらに，Au/Nb_2O_5 では，室温付近の低温でアンモニアを除去できる触媒を初めて報告し，高い窒素への選択率が担体のブレンステッド酸点に基づくことを提案した．これら触媒は，低温で作用する空気浄化用途への応用に期待ができる．



Scheme 1. Proposed reaction mechanism of selective catalytic oxidation of NH_3 on Au/Nb_2O_5.

1) T. Ishida, et al., *Chem. Rev.*, 2020, 120, 2, 464.
2) M. Haruta, *Chem. Rec.*, 3, 75 (2003)
3) T. Murayama, et al., *ChemCatChem*, 8 (2016), 2620.
4) M. Lin, et al., *J. Catal.*, 2020, 389 (2020) 9.
5) M. Lin, et al., *ACS Catal*, 2020, 10, 16, 9328.
6) T. Murayama, et al., *Catal. Sci. Technol.*, 2014, 4, 4250.
7) T. Fujita, et al., *Chinese J. Catal.*, 2016, 37: 1651.
8) M. Lin, et al., *ACS Catal.*, 2019, 9, pp 1753.
9) M. Lin, et al., *J. Catal.*, 2020, 389 (2020) 366.

General presentations Room-A

A13 Award lecture

Chair:Atsushi Ishihara(Mie University)

Tue. May 25, 2021 3:45 PM - 4:15 PM Room-A (online-a)

[A13] Study on dehydrogenation of lower alkane with hydrogen sulfide

〇Ryo Watanabe[1] （1. Department of Engineering, Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University）

3:45 PM - 4:15 PM

硫化水素を活用した低級アルカン脱水素反応に関する研究

（静岡大）○渡部（わたなべ） 綾（りょう）

1. 緒言

アルカン脱水素プロセスの一つであるプロパンやブタンの脱水素反応は，石油化学製品として利用価値の低いアルカンから高選択的にプロピレンやブタジエンを製造できる。遷移金属系触媒の中では，クロム成分を含む触媒が特に脱水素に有効とされている[1)]。現在，工業的に稼動している脱水素プロセスでは，アルミナ担持クロム触媒が用いられ，短時間の反応の後に再生処理を施すサイクリックな再生方式が採用されている[2)]。その際，反応-再生サイクルの繰り返しによる不可逆的な触媒劣化が進行することから，連続的にプロピレンを製造できる新規な触媒や代替触媒プロセスが望まれている。

このような背景から，本研究ではプロパン脱水素の新規触媒の開発を行ない，硫酸イオンで修飾した遷移金属系触媒がプロパン脱水素を高選択的に進行させることを明らかにした[3)]。また，触媒表層の格子硫黄(S^{2-})が活性種として機能することを発見し[4)]，同時に格子 S^{2-}の損失による触媒失活も見出した。さらに，硫化物触媒の格子 S^{2-}に着目し，アルカン（プロパンやブタンなど）の脱水素反応場に高濃度の硫化水素(H_2S)が共存することで，連続的に格子 S^{2-}を復元する新規な脱水素プロセスを開拓した[5)]。

2. 遷移金属系触媒に及ぼす硫酸イオン修飾の効果

はじめに，硫酸処理を施した遷移金属酸化物触媒によるプロパン脱水素の反応特性を評価した。触媒担体のアルミナは，ゾル-ゲル法で調製し，アルミニウムゾルの調製後に硫酸アンモニウムを加え，焼成したものを担体として用いた（SO_4^{2-}/Al_2O_3 と略記する）。触媒成分である遷移金属(Fe, Co, Cr, Ni, Cu, Mn)は，含浸法で 20 wt%を担持した（$M/SO_4^{2-}/Al_2O_3$ と略記する）。Fig. 1 は，M/Al_2O_3 触媒と $M/SO_4^{2-}/Al_2O_3$ 触媒 (M: Fe, Co, Cr, Ni, Cu, Mn)における反応開始後 200 min の生成物収率である。Fe/Al_2O_3 触媒や Co/Al_2O_3 触媒は，高い反応性を示したが，プロピレンはごく僅かしか生成せず，メタンが主生成物であった。これは，プロパンの分解反応が進行したためと考えられる。Fe, Co 以外の遷移金属酸化物触媒は，プロピレンの生成が見られるものの，反応性が低い。一方，$M/SO_4^{2-}/Al_2O_3$ 触媒は，M/Al_2O_3 触媒に比べて高い選択率でプロピレンを生成した。特に $Fe/SO_4^{2-}/Al_2O_3$ 触媒や $Co/SO_4^{2-}/Al_2O_3$ 触媒は 10%以上の高いプロピレン収率を示し，脱水素性能が大幅に向上している。一般に，クロム成分を除く遷移金属種は脱水素に有効ではないとされるが，SO_4^{2-}担持による簡便な手法で不活性触媒を活性化できることは，触媒開発において新たな方向性を拓く重要な知見である。

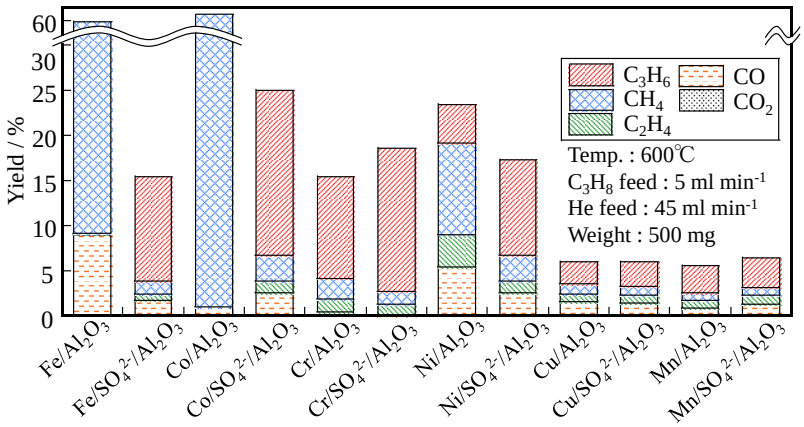


Fig.1 Effect of sulfation treatment on dehydrogenation performance of transition metal oxide catalyst.

Fig. 2 に，$Co/SO_4^{2-}/Al_2O_3$ 触媒におけるプロピレン収率の経時変化と反応後の触媒における S_{2p} XPS スペクトルを示す。プロピレン収率は，反応開始から徐々に増加しており，反応中に活性点が形成されたことが推測できる。XPS スペクトルから，SO_4^{2-}に由来する 6 価の S 種と，-2 価の S 種に帰属されるピークが観測され，反応後は格子 S^{2-}と金属カチオンからなる硫化物が形成された

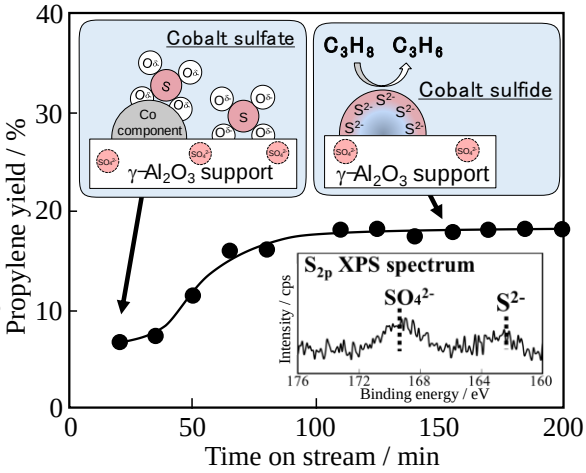


Fig.2 Propylene yield with reaction time and S_{2p} XPS spectrum of $Co/SO_4^{2-}/Al_2O_3$ catalyst.

ことを見出した。触媒調製後に SO_4^{2-}として担持されていた硫酸種が反応中に還元され，活性点となる硫化物が形成されることで選択的な脱水素能が発現する新しい知見を得た。

金属硫化物の有効性を明らかにしたため，硫化コバルト(Co-S)を調製して，その触媒性能を評価した。Fig. 3 は，Co-S 触媒におけるプロパン転化率の経時変化である。なお，目的生成物のプロピレン選択率は 90%以上であり，Co-S 触媒上では高選択的に反応が進行する。図より，反応初期から高いプロパン転化率が得られ，格子 S^{2-}の有効性を確認したが，触媒劣化が進行することもわかった。劣化後に H_2S を供給すると活性が一部回復したため，格子 S^{2-}の損失により劣化が進行するが，H_2S により格子 S^{2-}が再生され，反応性が回復することが推測された。

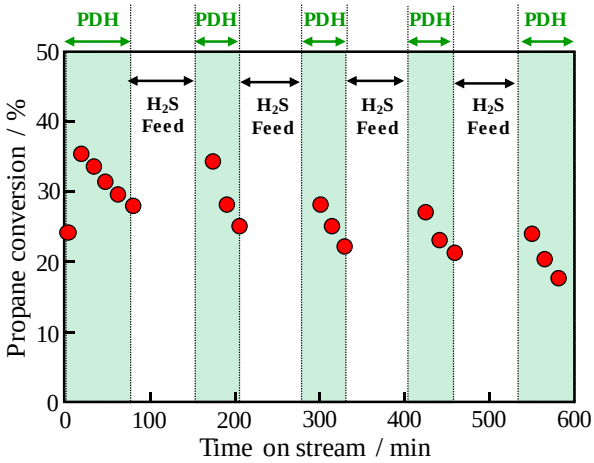


Fig.3 Effect of H_2S feeding after deactivation of Co sulfide catalyst for propane dehydrogenation.

3. 格子 S^{2-}の再生を促進したアルカンの脱水素

金属硫化物における格子 S^{2-}の放出が触媒機能を損失し，また格子 S^{2-}の再生が触媒機能の安定化に強く関与することから，反応原料中に H_2S を共存して連続的に格子 S^{2-}を放出・再生する新たな触媒プロセスを考案した。

Fig. 4 は，SiO_2 に担持した Fe 系触媒(Fe/SiO_2 と略記)による H_2S 共存下のプロパン脱水素特性である。Fe/SiO_2 触媒において 90%以上の高選択率でプロピレンが生成し，高選択的に反応が進行した。また，劣化は緩やかに進行するものの，反応終了時まで高い活性を維持した。Cr/Al_2O_3 触媒の性能と比較すると，Fe/SiO_2 触媒は遜色のない性能を示し，特に安定性の面では優れており，選択的かつ連続的なプロパン脱水素が H_2S 共存で実現した。本知見を H_2S が共存するブタンの脱水素に展開した結果，硫化物触媒の高活性と高選択性がかなりの長時間で維持できることも明らかとなった。

物理化学的特性評価から，共存する H_2S は硫黄欠陥（Vs）を連続的に再生（$H_2S + Vs \rightarrow H_2 + S^{2-}$）し，円滑なレドックスサイクルの進行により優れた安定性を発揮することを明らかにしている（図 5 はその概要）。今回開拓した反応システムは，急速な触媒失活により触媒再生を必要とする従来の脱水素プロセスを刷新する，新しい触媒プロセスの開拓につながるものと考えられる。

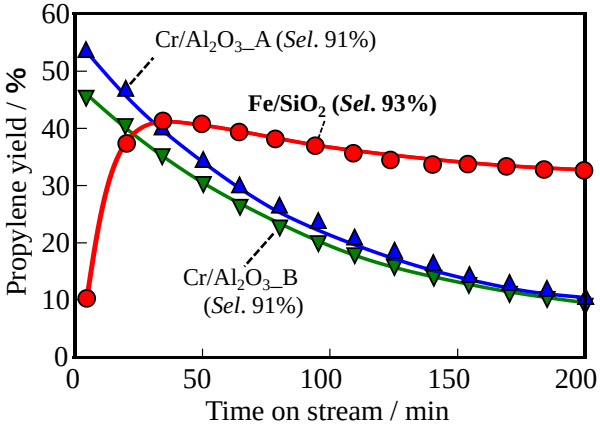


Fig.4 Effect of H_2S co-feeding on performance of Fe/SiO_2 and Cr/Al_2O_3 catalysts for propane dehydrogenation.

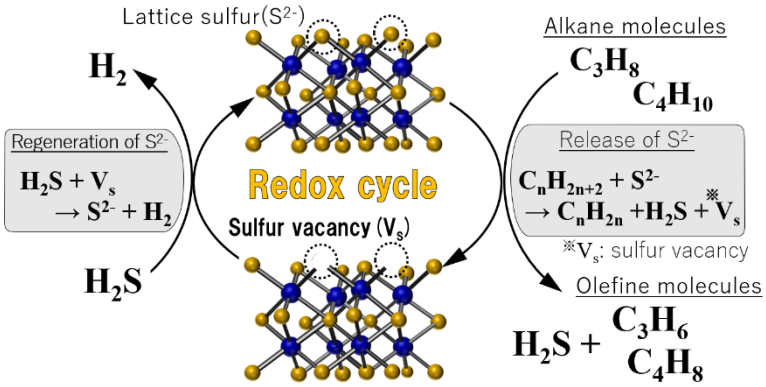


Fig.5 Redox mechanism of metal sulfides induced by H_2S co-feeding.

1) M.S. Kumar, N. Hammer, M. Rønning, A. Holmen, D. Chen, J.C. Walmsley, G. Øye, *Journal of Catalysis*, 261(1) (2009) 116-128.
2) S. De Rossi, G. Ferraris, S. Fremiotti, A. Cimino, V. Indovina, *Applied Catalysis A: General*, 81(1) (1992) 113-132.
3) R. Watanabe, N. Hirata, C. Fukuhara, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 60(5) (2017) 223-231.
4) R. Watanabe, N. Hirata, K. Miura, Y. Yoda, Y. Fushimi, C. Fukuhara, *Applied Catalysis A: General*, 587 (2019) 117238.
5) R. Watanabe, N. Hirata, Y. Yoda, Y. Fushimi, C. Fukuhara, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 63(4) (2020) 228-237.

General presentations Room-A

A14-A16

Chair:Atsushi Ishihara(Mie University)

Tue. May 25, 2021 4:15 PM - 5:00 PM Room-A (online-a)

[A14] Effect of co-feeding H_2S on reaction mechanism of propane dehydrogenation over iron sulfide-based catalyst

〇Ryo Watanabe[1], Yuta Yoda[1], Kohno Yoshiumi[1], Fukuhara Choji[1] （1. Department of Engineering, Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University）

4:15 PM - 4:30 PM

[A15] Structure-Activity Relationships in Methylcyclohexane Dehydrogenation over Alumina supported Pt-Sn Nanoparticles

Kazumasa Murata[1], Natsuki Kurimoto[1], Yuta Yamamoto[1], Akira Oda[1,2], Junya Ohyama[2,3], 〇Atsushi Satsuma[1,2] （1. Nagoya University, 2. ESICB Kyoto University, 3. Kumamoto University）

4:30 PM - 4:45 PM

[A16] Development of low temperature catalytic cracking process for *n*-hexane using zeolite encapsulated metal catalyst

〇Hiroyasu Fujitsuka[1], Mai Yamaji[1], Rikako Nakatani[1], Teruoki Tago[1] （1. Department of Chemical Science and Technology, Tokyo Institute of Technology）

4:45 PM - 5:00 PM

鉄硫化物系触媒によるプロパン脱水素機構に及ぼす共存 H_2S の影響

（静岡大）○渡部（わたなべ） 綾（りょう）・依田（よだ）裕太（ゆうた）・河野（こうの）芳海（よしうみ）・福原（ふくはら）長寿（ちょうじ）

1. 緒言

低級アルカンの脱水素は，高選択的にオレフィンを製造できる反応として現在注目されている。当研究室ではこれまでに，SiO_2 に担持した鉄系硫化物触媒(Fe/SiO_2)が，プロパン脱水素反応に対して高い活性を示すことを報告している [1]。また，硫化水素(H_2S)の共存により Fe/SiO_2 の高い活性が長時間維持されることを見出している [2]。

本研究では，Fe/SiO_2 触媒において高耐久性が発現する理由を明らかにするために，プロパンと H_2S の供給を交互に繰り返す周期パルス測定を行ない，反応機構を検討した。また，推定した反応機構を検証するために，密度汎関数理論 (DFT)を用い，Nudged Elastic Band (NEB)法により素反応過程の活性化エネルギーを導出した。

2. 実験方法

周期パルス試験は，常圧固定床流通式反応器を用い，その反応器出口に四重極質量分析計(QMS)を接続して生成物を検出した。触媒 250 mg を反応器中央に設置し，H_2 と H_2S の混合ガスを供給して硫化前処理を施した。その後，脱水素活性が定常になるまで H_2S 共存のプロパン脱水素を行ない，続いてプロパンと H_2S を交互に供給した。

NEB 計算は，反応の始状態と終状態を仮定し，その反応障壁を見積もる方法である。計算には Quantum ESPRESSO および Advance/NanoLabo を用い，擬ポテンシャル法による平面波基底関数を採用し，交換相関汎関数として GGA-PBE を用いた。なお，計算のパラメータである波動関数/電荷密度のカットオフエネルギー，k 点サンプリングは，最適化して計算した。

3. 結果と考察

Fig. 1 は Fe/SiO_2 触媒における周期パルス試験の結果である。脱水素活性が定常に至った後に，反応ガスをパージしてプロパンのみを供給すると（①域），プロピレンの生成と H_2S の生成が確認された。また，プロパン供給開始の直後はプロピレンと H_2S の生成流量は一致していた。この結果は，鉄系硫化物におけるプロパン脱水素反応が，触媒上の格子 S^{2-} 種を消費する酸化的脱水素（$C_3H_8 + S^{2-} \rightarrow C_3H_6 + H_2S + V_S$, V_S: 格子欠陥）により進行していることを示唆する。格子 S^{2-} 種の放出に伴う H_2S の生成速度の低下でプロピレンの生成速度も低下していることから，格子 S^{2-} 種の消費が活性低下の原因であると推測される。続いて反応ガスをパージした後，H_2S を供給すると H_2 が生成した（②域）。このことは，消費された格子 S^{2-} 種の再生（$H_2S + V_S \rightarrow S^{2-} + H_2$）の進行を示唆する。その後，再びプロパンを供給すると，活性が回復し，この挙動は繰り返した（③～⑤域）。

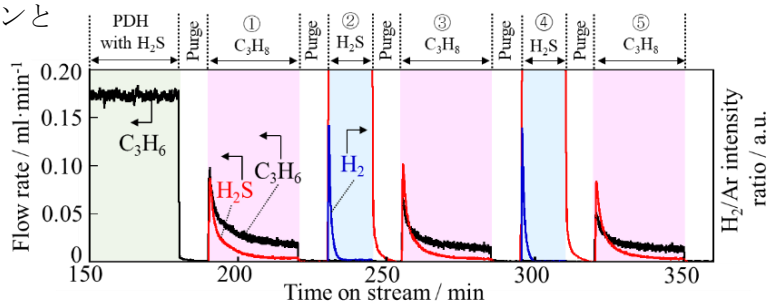


Fig. 1 Periodic pulse test over Fe/SiO_2 catalyst.

各素過程の模式図と活性化エネルギーの値を Fig. 2 に示す。プロパンからの水素引き抜きの活性化エネルギーは，59.7 kJ·mol^{-1} (1st H)と 81.3 kJ·mol^{-1} (2nd H)と小さく，貴金属に匹敵する値を示した。また，格子硫黄(S^{2-})の放出は 77.9 kJ·mol^{-1} であり，再生は 80.8 kJ·mol^{-1} と比較的小さかった。先に示した周期パルス試験の結果から，Fe/SiO_2 触媒におけるプロパン脱水素がレドックス型機構で進行することが示唆され，Fig. 2 の結果と考え合わせると，格子 S^{2-} の連続的な再生が高耐久性の発現に寄与すると考えられた。一方，プロピレンの脱離に要する活性化エネルギーは 118.3 kJ·mol^{-1} と比較的大きな値を示し，本反応系における律速段階と考えられた。

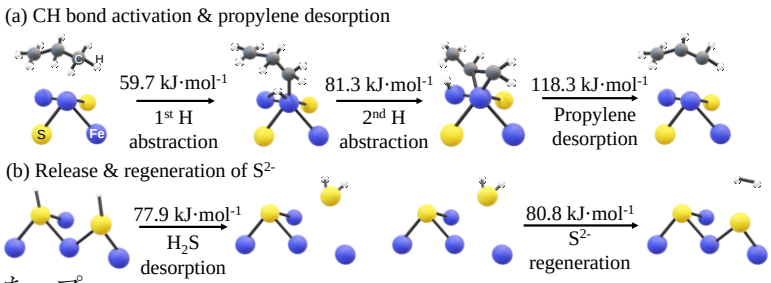


Fig. 2 Activation energy of elementary step.

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.

メチルシクロヘキサン脱水素におけるアルミナ担持 Pt−Sn ナノ粒子の構造−活性相関

(名古屋大[*1]・京都大-ESICB[*2]・熊本大[*3]) 村田和優[*1]・栗本奈月[*1]・山本悠太[*1]・織田晃[*1,2]・大山順也[*2,3]・○薩摩篤[*1,2]

1. 緒言

水素の貯蔵・運搬のためのキャリアとしてメチルシクロヘキサン(MCH)などの有機ハイドライドが注目されている. MCH 脱水素反応は, C−H 結合の活性化に優れる担持 Pt 触媒を用いて常圧下 300～400 ℃で行われ, トルエンと 3 等量の水素が得られるが, コークの生成による急速な失活が問題である. このため第二金属として Sn がしばしば添加され, Sn/Pt 比, 粒子サイズ, 電子的な効果などが議論されてきた.[1] しかしながら, Pt−Sn ナノ粒子の局所構造と活性の相関に関する知見は十分でない. 本研究では, Sn/Pt 比= 0～3 の Pt−Sn/Al_2O_3 触媒の構造を STEM, XRD, XAFS, CO-IR により系統的に調査し, MCH 脱水素における構造活性相関を議論する.

2. 実験

Pt−Sn/Al_2O_3 触媒は $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ の水溶液を Al_2O_3 (Sasol, PURAL)に共含浸し, 500℃, 3 時間焼成することにより得た. 表記は例えば Sn/Pt 比=2 のものを Pt−Sn(2)とする. MCH 脱水素反応には常圧固定床流反応装置を使用した. U 字型石英管に充填した触媒(10 mg)を, 600℃, 30 分間, 10%H_2/Ar 気流中で前処理した後, 300℃, 1.6%MCH/Ar 気流中(100 mL min^{-1}, GHSV= 600,000 mL g^{-1} h^{-1}),にて MCH 脱水素化試験を行った.生成物はオンライン BID-GC(Shimazu NexisGC-2030)により分析した.

3. 結果および考察

XRD, STEM, EXAFS による構造解析から, Pt−Sn 粒子は Sn/Pt 比の増加に伴い担持種は Pt クラスター(Sn/Pt =0), Pt−Sn クラスター(Sn/Pt=1/5～1/3), Pt_3Sn 粒子(Sn/Pt=1～2), PtSn 粒子(Sn/Pt=3)へと変化していた. Sn 比が高いほど粒子サイズは大きくなり, CO パルス吸着によって見積もった Pt 分散度は 63.0%から 11.9%の範囲で低下した. また XANES, CO-IR によると, Sn の添加により Pt の電子密度は増加し, Pt-Pt アンサンブルの減少した.

Fig 1 に MCH 転化率の時間変化を示す. 初期 MCH 転化率は Pt/Al_2O_3 で最も高いが、Pt/Al_2O_3 はコーク生成に起因する失活により反応 65 分でほぼ活性がなくなった. Sn/Pt 比の増加に伴って初期活性は低下したが, 時間にともなう転化率の低下は抑えられた. 結果として, Pt−Sn(2)/Al_2O_3 が 125 分において最も高い脱水素活性を示した. MCH 転化率の時間変化の一次近似により算出した触媒の失活速度は, Sn/Pt 比の増加に伴い 0.69 から 0.02 % min^{-1} まで減少した. 構造変化との関係をプロットしたところ、Pt−Pt のアンサンブルを反映するブリッジ型の吸着 CO(CO-IR より)が少ないほど、また Pt 電子密度(XANES より)が増加するほど失活が抑えられていた(Fig. 2). Pt−Sn ナノ粒子の表面 Pt のアンサンブルと電子状態が Pt−Sn 上での MCH 脱水素における脱水素性能の制御因子であると結論した。

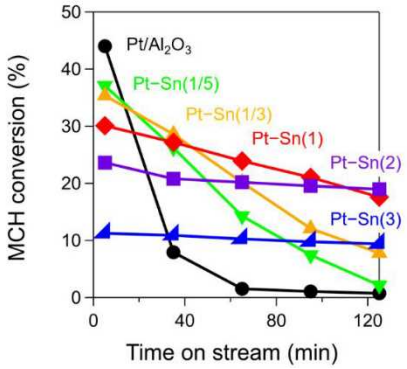


Fig. 1. Time on stream of MCH conversion over Pt−Sn/Al_2O_3.

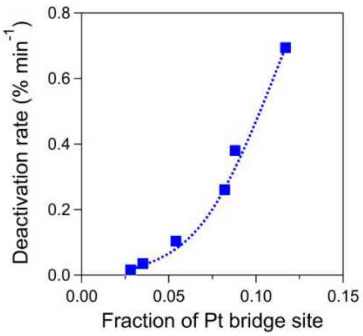


Fig. 2. Dependence of deactivation rate on fraction of Pt bridge site.

1) J.J. Sattler, et al., Chem. Rev. 114, 10613 (2014); L. Shi, et al., Angew. Chem. Int. Ed. 54, 13994 (2015); H. N. Pham, et al., ACS Catal. 6, 2257 (2016); L. Liu, et al., Nat. Catal. 3, 628 (2020); Y. Nakaya, et al., ACS Catal. 10, 5163 (2020).

金属微粒子内包ゼオライト触媒を用いた *n*-ヘキサン低温接触分解反応系の構築

（東工大）○藤墳 大裕・山地 真愛・中谷 理佳子・多湖 輝興

１．緒言

石油化学における基幹プロセスの一つであるナフサ分解プロセスは，熱分解法では 800 °C，固体酸触媒を用いた接触分解法では 650 °C 以上の高温が必要なエネルギー多消費プロセスである．そのため，ナフサ分解プロセスの低温化は，石油化学プロセスの省エネルギー化において大きい役割を果たす．

われわれは，ナフサに含まれるパラフィン類について，金属触媒上での脱水素反応による反応性の高い長鎖オレフィン類への転換と，固体酸触媒上での長鎖オレフィン類の接触分解反応を組み合わせることで，ナフサ接触分解を低温で実施する二元機能触媒反応系を着想した．これまでに，ナフサモデル物質として *n*-ヘキサンを用い，400 °C において接触分解反応を実施し，Rh 微粒子内包 ZSM-5 触媒(Rh@ZSM-5)は ZSM-5 触媒の約 3 倍の低級オレフィン収率が得られることを見出した [1]．本発表では，*n*-ヘキサン低温接触分解反応用 Rh@ZSM-5 触媒のさらなる活性向上のため，同触媒上での *n*-ヘキサン接触分解反応の反応速度解析に基づく反応機構の解明と触媒活性点量の調整を行った．

２．実験

Rh@ZSM-5 触媒は油中水滴型マイクロエマルション場で合成した [2]．ポリオキシエチレン(15)セチルルエーテルとシクロヘキサンからなる界面活性剤/有機溶剤混合溶液に $RhCl_3$ 溶液とヒドラジン水溶液を滴下し，テトラエチルオルトケイ酸，アンモニア水溶液を加え，Rh 超微粒子をアモルファスシリカで包接した．次に，$Al(NO_3)_3$，NaCl，および構造規定剤であるテトラプロピルアンモニウムヒドロキシドの混合溶液を加え，110 °C，72 時間水熱合成処理を行った．得られた沈殿物は遠心沈降，洗浄，乾燥ののち，550 °C で 12 時間焼成した．Rh 担持量は 0.1～0.5 wt%，Si/Al 比は 100 とした．

反応試験は常圧固定床流通式反応器を用いた．予熱器で気化した *n*-ヘキサンを N_2 ガス同伴のもと，所定量の Rh@ZSM-5 を充填した反応器に供給した．供給ガス中の *n*-ヘキサン分圧は 4.9 kPa，接触時間は W/F = 1.0 (g-cat· h)/g-*n*-ヘキサン，反応温度は 400～500 °C とした．反応器出口ガスはオンライン GC を用いて分析した．

３．結果および考察

0.3 wt% Rh 担持 Rh@ZSM-5 触媒を用い，400, 450, 500 °C における *n*-ヘキサン接触分解反応の反応初期(30 min)における *n*-ヘキサン転化率は，それぞれ 4.6, 9.6, 25.6 C-mol%となった．*n*-ヘキサン分解反応速度を *n*-ヘキサン分圧に対して 1 次反応と仮定して求めた反応速度定数を **Fig. 1** に示す．見かけの活性化エネルギーは 82 kJ/mol と求まり，貴金属触媒上での脱水素反応の文献値(70–80 kJ/mol[3])と合致した．これは，パラフィン脱水素反応が律速段階であることを示唆している．

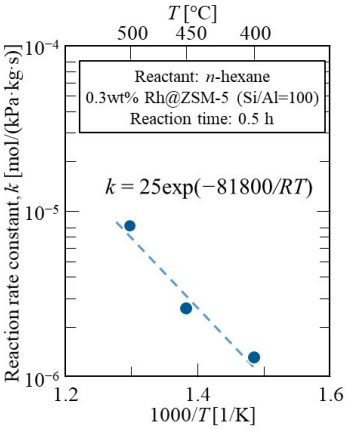


Fig. 1 *n*-ヘキサン接触分解反応の反応速度定数 (0.3wt% Rh@ZSM-5, 400～500 °C, 0.5 h)

そこで，異なる Rh 担持量の Rh@ZSM-5 触媒を用い 450 °C において *n*-ヘキサン接触分解を実施した(**Fig. 2**)．Rh 担持量の増加に伴い律速段階であるパラフィン脱水素反応の活性点が増加し，*n*-ヘキサン転化率の増加につながった．

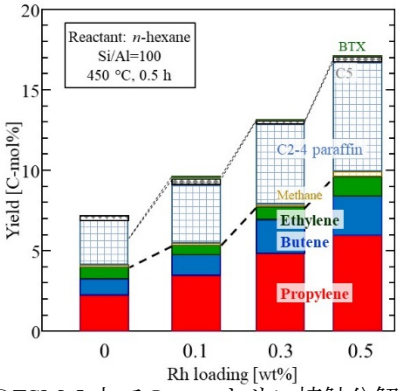


Fig. 2 Rh@ZSM-5 上での *n*-ヘキサン接触分解反応の Rh 担持量の影響 (Si/Al=100, 450 °C, 0.5 h)

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

1) 藤墳ら，第 50 回石油・石油化学討論会，熊本，2020，2E01.
2) Fujitsuka, H. *et al.*, *Catal. Today*, in press.
3) Padmavathi, G., *et al.*, *Chem. Eng. Sci.*, **60**, 4119 (2005).

General presentations Room-B

B01-B03

Chair:Nao Tsunoji(Hiroshima Univ.)

Tue. May 25, 2021 10:00 AM - 10:45 AM Room-B (online-b)

[B01] Molecular-sieving separation of para-xylene with metal-organic frameworks

○Takanori Miyake[1], Akihiro Yonezawa[1], Naoki Tanaka[1], Yoshiki Hayase[1], Makoto Sano[1], Toshimitsu Suzuki[1] （1. Kansai University, Faculty of Environmental and Urban Engineering）

10:00 AM - 10:15 AM

[B02] Selective partial oxidation of methane to C1 and C2 compounds using Rh containing zeolites

○Akira Oda[1,2], Mizuki Horie[1], Naoya Murata[1], Kyoichi Sawabe[1], Atsushi Satsuma[1,2] （1. Nagoya University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University）

10:15 AM - 10:30 AM

[B03] Ammonia combustion over Pd-Cu/CHA zeolite catalysts

○Hiroki Muroyama[1], Ayaka Abe[1], Toshiaki Matsui[1], Koichi Eguchi[1] （1. Kyoto University）

10:30 AM - 10:45 AM

金属有機構造体を用いた分子ふるい作用によるパラキシレン分離

（関西大）○三宅 孝典、米澤 彰広、田中 直樹、早瀬 吉希、佐野 誠、鈴木 俊光

1．緒言

キシレン混合物からの *p*-キシレン分離は、ゼオライトによる吸着、あるいは、低温での *p*-キシレンの析出により行われている。複雑な操作を必要としたり、エネルギーを要するプロセスのため、プロセスの改良が求められている。本研究では、種々の金属イオンと有機リンカーを組合せて金属有機構造体 MOF を調製し、得られた MOF をクロマトグラフィによるキシレン混合物からの *p*-キシレン分離用の充填剤として評価した。有機リンカーのサイズにより、分子ふるい作用による *p*-キシレン分離の可能性が示唆された。

2．実験

種々の金属塩、種々の有機リンカーをジメチルフォルムアミド等の溶媒に加え、水熱あるいはソルボサーマル処理して MOF を調製した。得られた MOF 50 mg を GC のガラスカラムに充填し、ここにキシレンを単独で、または、混合物として 0.2 μL パルス注入し、TCD により吸着・分離挙動を調べた。

3. 結果と考察

3.1 有機リンカーの影響 （図省略）

小さい分子サイズの有機リンカーを用いた MOF、あるいは、窒素が吸着できない小さい細孔を有する MOF では、全てのキシレンが粒子間の空隙を通過し速やかに溶出した。芳香環やナフタレン環を有する大きい有機リンカーを用いた MOF では細孔径が大きくなり、キシレン類は細孔内を拡散して溶出した。MOF との相互作用により溶出の順番が異なるものも見られたが、基本的に、分子運動直径の小さいキシレンが先に溶出した。これに対し、フマル酸と Zr^{4+} からなる MOF-801 (FMA-Zr) では、*o*-, *m*-キシレンが粒子間隙を通過し速やかに溶出したのに対し、*p*-キシレンはミクロ細孔内を拡散して遅れて溶出した。

3.2 カラム温度の影響 （Fig. 1）

カラム温度 100 ℃ でキシレン類をパルスすると、全てのキシレンが短時間の同じ時間に溶出した (Fig. 1 (A))。一方、カラム温度を 200 ℃ にすると、*p*-キシレンに加え *m*-キシレンのピークが小さくなり、高温では分子径の大きな *m*-キシレンが細孔内に入れるようになることが分かった (Fig. 1 (C))。140 ℃ では *p*-キシレンのみが細孔内に拡散したことが分かった (Fig. 1 (B))。従って、MOF の構造がリジッドではなく、適切な条件を選べば *p*-キシレンのみを MOF の分子ふるい作用で分離できることが示唆された[1]。

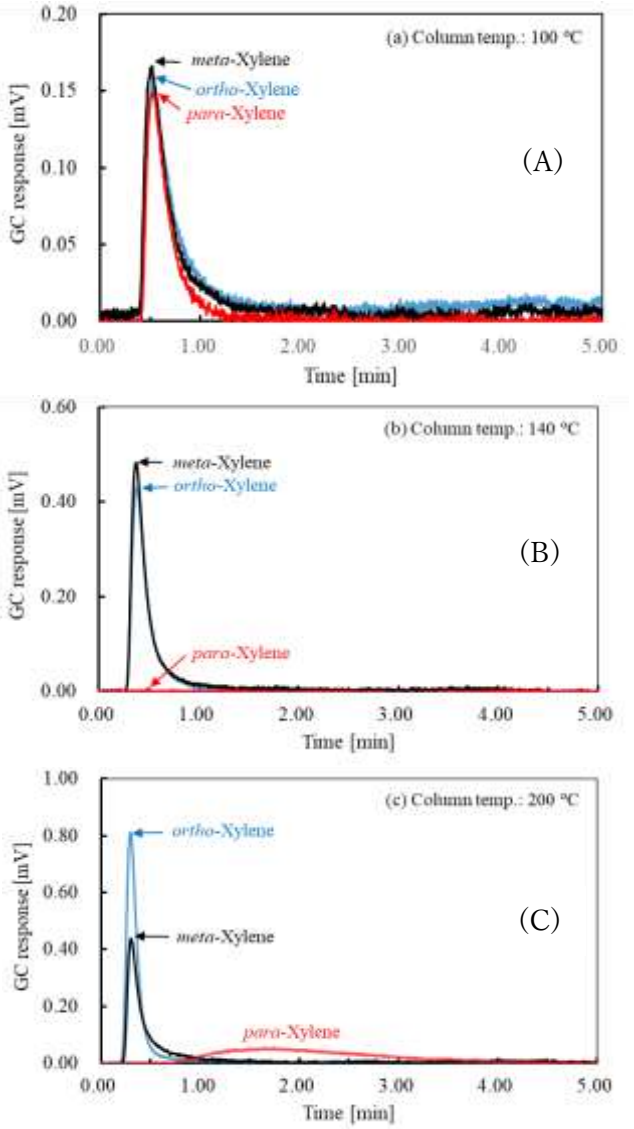


Fig. 1 Influence of temperature on separation of xylenes with FMA-Zr at (A) 100 ℃, (B) 140 ℃ and (C) 200 ℃
Injection: 0.20 μL

4. まとめ

適切な細孔径の MOF を用いることで、キシレン混合物から *p*-キシレンを分子ふるい作用で分離できることが示唆された。

1) A. Yonezawa et al., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, in press.

Rh 含有ゼオライトを用いたメタンから C1, C2 化合物への選択的部分酸化

（名大院工 [A], 京都大 ESICB[B]）○織田晃[A,B]・堀江瑞希[A]・村田直哉[A]・沢邊恭一[A]・薩摩篤[A,B]

1. 緒言

埋蔵量が豊富で安価なメタンを様々な化学原料・エネルギーとして利用でき、且つ輸送・貯蔵に適したメタノールなどの付加価値の高い物質へ高効率で転換する技術の開発が求められている。しかし、メタンの強固な C–H 結合を解離し、修飾するプロセスは極めて困難であり、特にメタノールへの選択酸化は夢の反応として称されている。ごく最近、貴金属カルボニル錯体を内包したゼオライト触媒が低温でメタンを酢酸に高効率で転換できる事実が報告された。[1-3] わずかながらメタノールも副生する。メタンから C1、C2 ケミカルへの変換に関して新たな触媒設計指針が得られつつある。本研究では、メタンから酢酸やメタノール、ギ酸それぞれへ高選択的に転換する Rh 含有ゼオライト触媒の設計を目指した。Rh 添加方法や第二添加金属の最適化によって C1、C2 選択率制御が可能であることを見出した。

2. 実験

H^+-MFI あるいは NH_4^+-MFI （ともに Si/Al=20)をゼオライト担体として用いて Rh ゼオライト触媒を調製した。含侵法と固相イオン交換法を用い、Rh 修飾を施した。Rh 前駆体として $RhCl_3$ あるいは $Rh(NO_3)_3$ を用いた。Rh 担持量は約 0.5 wt%とした。異種金属の添加は含侵法によって行った。金属修飾過程では N_2 あるいは H_2 ガスを用いて試料を焼成した。活性試験の条件は Shan らの報告[1]を基礎として設定した。試料中の活性点の解析は CO を分子プローブとして用いた IR (CO-IR) により行った。

3. 結果および考察

$RhCl_3$ 溶融塩を用いた固相イオン交換法により、既報の活性を凌駕する触媒活性が発現した（図 1)。酢酸生成量は 3625 μ mol g^{-1} h^{-1} であり、選択率は 82%であった。単純な含侵法で調製した試料ではギ酸生成が主であった。つまり、Rh 修飾方法によって C1、C2 反応経路を制御できる。CO-IR 測定の結果から、固相イオン交換法で調製された試料では原子状の Rh^+および Rh^{2+}状態が主に存在するのに対し、含侵法で調製された試料では Rh^0 クラスターあるいはナノ粒子が主であることがわかった。これら活性点の違いが触媒性能の差異の要因であると考えられる。

Rh と Cu を共含侵することでメタノール選択率を制御できた(図 2)。既報のメタノール生成量は～500 μ mol g^{-1} h^{-1} 程度であったが[1]、わずか 0.25 wt%の Cu を共担持するのみで 2958 μ mol g^{-1} h^{-1} のメタノール生成が可能となった。Cu 担持量が増加するにつれてメタノール選択率は増加するが、Rh が共担持されていない場合ではメタノールが全く生成しなかった。CO-IR の結果から Rh と Cu はともに原子状の一価状態で試料中に存在することがわかった。従って、ゼオライト細孔内に Rh^+と Cu^+を適切に配置することでメタンからメタノールへの選択酸化経路を開拓できると考える。

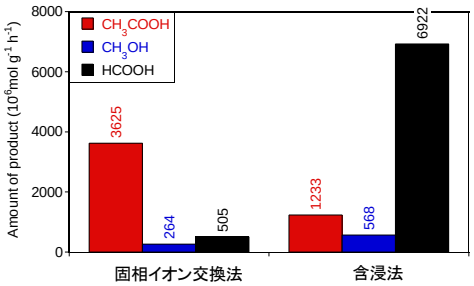


図 1. 固相イオン交換法あるいは含侵法で調製した Rh/MFI の触媒活性。

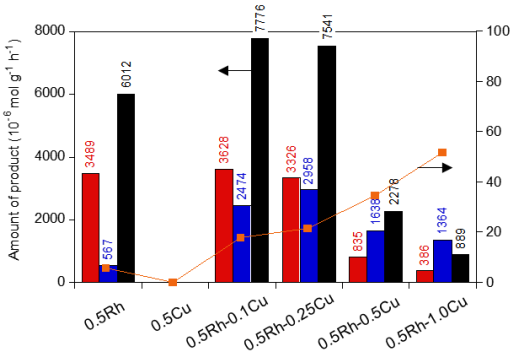


図 2. Rh-Cu/MFI の触媒活性。各元素前の数字は担持量（wt%)を意味している。

[1] J. Shan et al., *Nature.* **2017,** *551*, 605.
[2] Y. Tang et al., *Nat. Commun*. **2018,** *9*, 1231.
[3] T. Moteki et al., *ChemCatChem* **2020,** *12*, 2957.

CHA ゼオライト担持 Pd-Cu 触媒を用いたアンモニア燃焼

（京大院工）○室山 広樹・阿部 朱夏・松井 敏明・江口 浩一

1. 緒言

燃焼ガスに炭素成分を含まず貯蔵・運搬の容易さから、近年化石資源に代わるエネルギー源としてアンモニアが注目を集めている。しかし、燃焼時に窒素酸化物（NO_x）を副生する問題があり、実用化に向けてはより窒素選択性の高い触媒の開発が必要である。本研究では、高い窒素選択性を示す Chabazite 型ゼオライト担持 Pd–Cu 触媒について、反応における各成分の役割を明らかにし、NO_x 生成の要因を検討した。

2. 実験

触媒は含浸法により調製した。$[Pd(NO_2)_2(NH_3)_2]$硝酸溶液、$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$、Chabazite zeolite (SSZ–13、Si/Al = 20)を出発源とし、空気中 400 ºC で 1 時間焼成することで触媒を得た。触媒の組成は 1.0wt.%Pd–4.2wt.%Cu/SSZ–13 および 1.0wt.%Pd–6.0wt.%Cu/SSZ–13 とした。また Pd、Cu の一方を担持した 1.3wt.%Pd/SSZ–13、4.0wt.%Cu/SSZ–13 も調製した。アンモニア燃焼反応活性試験には固定床常圧流通式反応装置を用い、2.0% NH_3–3.0% O_2–95.0% Ar を 100 mL min^{-1} で流通させ、昇温過程での触媒活性を評価した。活性試験前には前処理として 50% H_2/Ar を 400 ºC で 15 分間流通させた。

3. 結果および考察

Fig. 1 に 1.0wt.%Pd–4.2wt.%Cu/SSZ–13 を用いたアンモニア燃焼反応活性試験における出口ガス中の NO_x および N_2 生成濃度の温度依存性を示す。アンモニアの燃焼反応は 180 ºC から開始し、転化率が 100%に達する 200 ºC 以降、N_2 生成濃度は 0.95%以上の高い値で推移した。N_2O 生成は 180–270 ºC の低温域と 270–500 ºC の高温域に確認され、各温度域における N_2O 生成要因が異なることが示唆された。一方、NO 及び NO_2 の生成は 500 ºC 以下でほぼ見られず、N_2 選択性の向上のためには N_2O の生成抑制が重要であることが明らかとなった。

各温度域での反応および成分の役割を明らかにするため、Pd 担持量及び Cu 担持量を変化させて活性試験を行った。その際の NH_3 転化率および N_2 選択率を Fig. 2 に示す。Pd を担持した触媒は、無担持の触媒に比べて 150 ºC 以上低温で NH_3 転化率が 100%に達したことから、Pd は NH_3 燃焼に寄与することが確認できた。Pd/SSZ–13 触媒では NO や NO_2、N_2O の生成が見られ、N_2 選択率は低い値を推移した。一方、Cu/SSZ–13 触媒では NO や NO_2 の生成はほぼ見られず、主に N_2O と N_2 が生成し、98%以上の N_2 選択率を示した。したがって、Cu が N_2O 分解反応や NO、NO_2 を還元する SCR 反応に寄与していることが示された。担持 Pd–Cu 触媒において、Cu 担持量を増加させると 270–500 ºC での N_2 選択性が向上したことからも、高温域での N_2O 生成抑制には活性 Cu 種の寄与が重要であると考えられる。以上の結果より、担持 Pd–Cu 触媒の活性試験において高温域の N_2O 生成は、Pd により NH_3 酸化が促進されて多量に NH_3 を消費した結果、N_2O 分解を促進するのに必要な NH_3 が不足したことに起因すると考えられる。一方、低温域での低い N_2 選択率は、燃焼開始温度が低い Pd を含む触媒で得られたことから、この温度域では N_2O 分解反応が進行しにくいことが要因であることが示唆された。

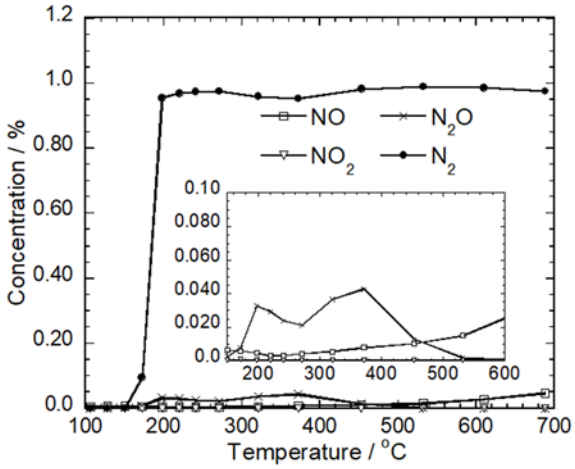


Fig. 1 Temperature dependence of NO_x and N_2 concentration for NH_3 oxidation reaction over 1.0wt.%Pd–4.2wt.%Cu/SSZ–13 during heating process. Reaction condition: Catalyst weight = 100 mg, 2.0% NH_3–3.0% O_2–95.0% Ar, S.V. = 60,000 L kg^{-1} h^{-1}.

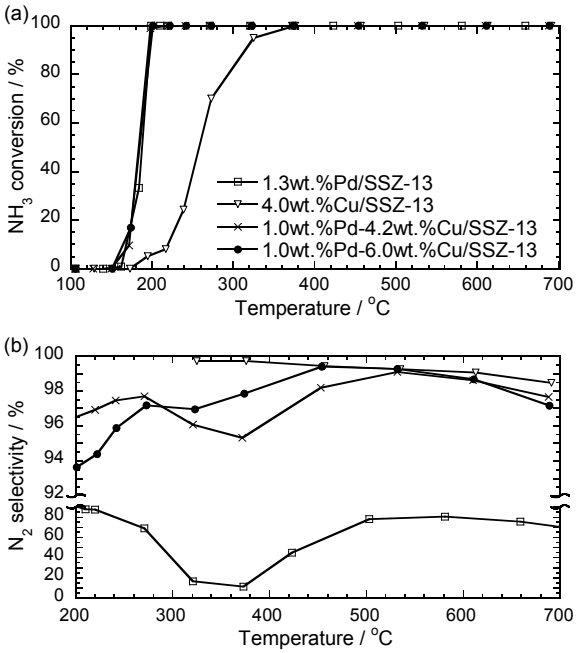


Fig. 2 Temperature dependence of (a) NH_3 conversion and (b) N_2 selectivity for NH_3 oxidation reaction over Pd/SSZ–13, Cu/SSZ–13, and Pd–Cu/SSZ–13. Reaction condition: Catalyst weight = 100 mg, 2.0% NH_3–3.0% O_2–95.0% Ar, S.V. = 60,000 L kg^{-1} h^{-1}.

General presentations Room-B

B04-B07

Chair:Akira Oda(Nagoya Univ.)

Tue. May 25, 2021 11:00 AM - 12:00 PM Room-B (online-b)

[B04] Control of hydrocarbon oligomerization in phosphorus modified CHA zeolite and its prolonged catalytic lifetime in methanol-to-olefin reaction

〇Nao Tsunoji[1], Ryota Osuga[2], Toshiyuki Yokoi[2] （1. Hiroshima University, 2. Tokyo Institute of Technology）

11:00 AM - 11:15 AM

[B05] Control of Al distribution in CHA-type zeolite framework and evaluation of ion-exchange ability

〇Yoshiyasu Imanishi[1], Ting Xiao[1], Ryota Osuga[1], Mizuho Yabushita[1], Sachiko Maki[1], Kiyoshi Kanie[1], Toshiyuki Yokoi[2], Atsushi Muramatsu[1,3] （1. Tohoku University, 2. Tokyo Institute of Technology, 3. JST-CREST）

11:15 AM - 11:30 AM

[B06] Development of zeolite catalysts for CO2 conversion

Shuhei Yasuda[1], Takeshi Matsumoto[1], 〇Toshiyuki Yokoi[1] （1. Tokyo Institute of Technology）

11:30 AM - 11:45 AM

[B07] Study on the synthesis conditions for the TUN-type zeolite and its catalytic properties

Feiyu Qin[1], Yao Lu[1], Yong Wang[1], Junko N Kondo[1], 〇Toshiyuki Yokoi[1] （1. Tokyo Institute of Technology）

11:45 AM - 12:00 PM

リン修飾 CHA ゼオライトによる炭化水素オリゴマー化の制御と MTO 反応における触媒寿命の延長

(広島大*・東工大)○津野地直・大須賀遼太・横井俊之

1. 緒言

非石油炭素資源からのオレフィン製造手段として、Methanol to olefin（MTO）反応およびその触媒開発に注目が集まっている。比較的小さな細孔を持つ小細孔ゼオライト（CHA、AEI 等）は、本反応に対して優れた低級オレフィン選択性を示すが、一方で、炭素析出による触媒劣化を要因として、その触媒寿命は短い。リン酸による修飾はゼオライトの酸性質を制御すると共に、コーク析出を抑制する手段として認知されているが、小細孔ゼオライトはその小さな細孔による拡散制限のために、一般的な含侵によるリン修飾が不可能であった。

本研究では、当研究で開発したテトラエチルホスホニウムを用いた直接リン修飾[1,2]によって、リン修飾 CHA ゼオライトを合成し、その MTO 触媒特性を評価した。合成に用いるアルキルホスホニウムは細孔内に残存すると共に、焼成によってリン酸化物種へと変化し、ゼオライト骨格を直接修飾する役割を担っている。合成したリン修飾度の異なる触媒の触媒反応前後の物性評価行うことで、MTO 反応における触媒寿命に及ぼすリン修飾の影響を調査した。

2. 実験項

既報[1,2]に従い、合成時に添加するテトラエチルホスホニウムの量を変化させて、リン修飾度の異なるゼオライト触媒（CHA、P-CHA(0.19)、P-CHA(0.44)、カッコ内は P/Al 比）を合成し、MTO 触媒特性を評価した。触媒の物性評価は、元素分析、XRD、窒素吸着、マジック角回転(MAS) NMR および NH_3-TPD 測定により行った。

3. 結果と考察

Figure 1 に得られたリン修飾および未修飾触媒の MTO 反応結果を示す。リン修飾度に依存しない比較的高いエテン、プロペン選択率（60–80 C-%）から、リン修飾は低級オレフィン選択性に大きな影響を及ぼしていないことが分かる。一方で、リン修飾度の上昇とともに、触媒寿命の延長が明確に確認された。NH_3-TPD 測定から、修飾されたリン種による強酸点の被覆が明らかとなり、さらに、触媒反応後の析出炭素種を ^{1}H および ^{13}C MAS NMR により分析したところ、リン修飾度の増加に伴って、触媒に析出した炭素成分の芳香族性が低下していることが判明した。以上から、リン修飾によってもたらされた酸性質の変化によって、炭化水素種の過度なオリゴマー化が抑制され、触媒寿命が延長されていることが明らかとなった。

1) Y. Yamasaki, N. Tsunoji, Y. Takamitsu, M. Sadakane, T. Sano, *Micropore. Mesopore. Mater.* **2016**, *223*, 129.
2) Y. Kakiuchi, T. Tanigawa, N. Tsunoji, Y. Takamitsu, M. Sadakane, T. Sano, *Appl. Catal. A* **2019**, *575*, 357.

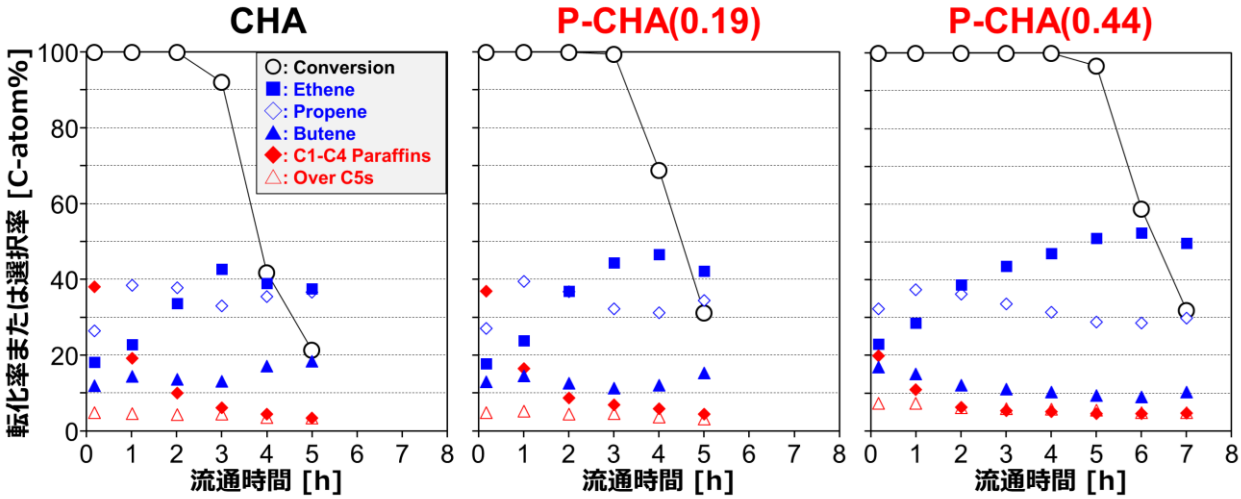


Figure 1. Changes in the methanol conversion and the product selectivities as a function of time-on-stream over the CHA zeolite catalysts containing different degrees of phosphorus modification. Reaction conditions: $P_{(MeOH)}$, 5 kPa; W/F = 34 g h mol^{-1}; reaction temp., 623 K. ○: Conversion, ■: ethene, ◇: propene, ▲: butene, ◆: C_1–C_4 paraffin, △: over C_5.

骨格内 Al 原子の分布を制御した CHA 型ゼオライト合成法の開発

（東北大*・東工大**・JST-CREST***）○今西 佳保*・肖 婷*・大須賀 遼太*・藪下 瑞帆*・真木 祥千子*・蟹江 澄志*・横井 俊之**・村松 淳司*,***

1. 緒言

ゼオライト骨格構造は、SiO_4 正四面体をユニットとしたネットワークにより構成される。骨格中の Si 原子を Al などの 3 価の原子により同型置換して、イオン交換能や固体酸性質を制御する研究が盛んである [1]。本研究ではゼオライトの部分構造 $Si(OSi)_{4-n}(OAl)_n$（以下、$Q^4(nAl)$と表記する）において、図 1 に示す $Q^4(2Al)$構造を持つ試料の合成を試みた。$Q^4(2Al)$構造の一部の Al 原子は対になっており（Al ペアサイト）、2 価カチオン交換能を持つ吸着剤等としての応用が期待されている。合成に際して、水熱処理の原料の構造がゼオライト骨格中に転写されることに着目し [2, 3]、まず、原子分布が均一な複合酸化物の合成が可能な錯体重合法 [4]により $Q^4(2Al)$構造を多く含む非晶質シリカ-アルミナ(SA)を調製した。次にその非晶質 SA を水熱合成し、$Q^4(2Al)$構造を含む **CHA** 型ゼオライトを合成した。

2. 実験

ゼオライトの原料として用いる非晶質 SA は、プロピレングリコール修飾シラン [5]、エチレングリコール、クエン酸、硝酸アルミニウム九水和物を加熱・撹拌して炭素-非晶質 SA 複合体を調製した後、800 °C で 12 時間焼成して得た。非晶質 SA の Si/Al 比は 2.5 となった。次に、テフロン製容器に脱イオン水、NaOH aq.、*N*,*N*,*N*-トリメチル-1-アダマンチルアンモニウムヒドロキシド (TMAdaOH) aq.、SiO_2 (Carplex)を加え室温で 48 時間撹拌した。室温での撹拌中に、任意の時点で非晶質 SA を加えた。ゼオライト中の $Q^4(2Al)$ 構造の構築には、非晶質 SA 中の $Q^4(2Al)$構造の保持状態を最適化する必要があるが、ここでは、強塩基性水溶液中での撹拌時間の制御によって非晶質 SA 中の $Q^4(2Al)$構造の保持状態の制御を試みた。その後、ゼオライトの種結晶を加え、テフロン容器をオートクレーブに入れ、40 rpm で回転させながら 170 °C で 5 日間水熱合成した。以降は、得られた試料を **CHA**_*X*h (*X* =0, 3, 6, 9, 12, 24 は、非晶質 SA を加えてから撹拌した時間) と表記する。

3. 結果および考察

CHA_*X*h は、XRD パターンから、すべて **CHA** 型ゼオライトであると同定した。また、ICP-AES 測定により算出した各試料の Si/Al 比は、5.7–5.8 でほぼ一定であった。図 2 に、^{29}Si MAS NMR スペクトルのピーク面積比から求めた、**CHA**_*X*h の $Q^4(2Al)$と $Q^4(1Al)$の割合を示す。$Q^4(2Al)$の割合は $X = 9$ までは X の増加に伴い増加し、$X \geqq 12$ では一定となった。$X = 9$ までは、前駆体が分解・溶解して Si–O–Al ネットワークが再構築され、$Q^4(2Al)$構造同士が近接した状態にあり $X \geqq 12$ では、前駆体の分解・溶解が更に進み、$Q^4(2Al)$構造同士が分散した状態になったと考えられた。以上から、$Q^4(2Al)$構造を多く含む非晶質 SA 中の $Q^4(2Al)$構造の保持状態の制御により、ゼオライト骨格内の Al 原子分布を制御できることが明らかとなった。

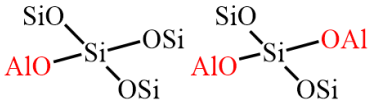


図 1. $Q^4(1Al)$構造および $Q^4(2Al)$構造

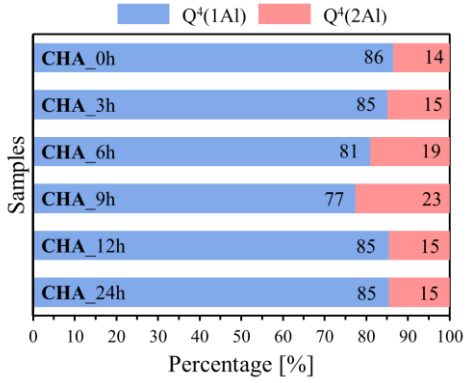


図 2. 各サンプル中の $Q^4(1Al)$と $Q^4(2Al)$比率

1) J. R. Di Iorio, R. Gounder, *Chem. Mater.* **28**, 2236–2247 (2016).
2) T. Nishitoba, N. Yoshida, J. N. Kondo, T. Yokoi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **57**, 3914–3922 (2018).
3) K. Yamamoto, S. E. B. Garcia, F. Saito, A. Muramatsu, *Chem. Lett.* **35**, 570–571 (2006).
4) M. Kakihana, M. Yoshimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72**, 1427–1443 (1999).
5) K. Yoshizawa, H. Kato, M. Kakihana, *J. Mater. Chem.* **22**, 17272–17277 (2012).

二酸化炭素資源化用ゼオライト触媒の開発

（東京工業大学）

保田 修平・松本 剛・○横井 俊之

1. 緒言

CO_2を化石資源の代替炭素源として活用し、高付加価値な化成品原材料へと直接変換する触媒プロセスの開発は、脱炭素社会を実現させるための鍵技術の一つであり、様々な触媒材料・触媒反応の探索が盛んに検討されている[1)]。数ある触媒材料の中でも、化学的安定性と構造設計性の自由度に優れたゼオライト材料は有望な候補の一つであり、近年、金属含有ゼオライトを基盤としたCO_2変換触媒プロセスの開発に期待が寄せられている[2)]。

アルミノシリケート型ゼオライトは、細孔内にイオン交換サイトを有し、そこへ金属カチオンを配位させることにより、金属イオンまたは金属粒子の触媒特性を制御・変調することが可能である。当研究室ではこれまでに、ゼオライトに遷移金属に含浸担持することにより、金属を超微粒子として導入し得ることを見出し、さらにCH_4酸化反応に対する金属粒子サイズ効果を明らかにしている[3,4)]。これらの様な、ナノ細孔構造、組成、および Al 原子の分布を制御したゼオライトと各種金属を組み合わせた触媒設計の手法は、CO_2 変換触媒材料の開発にも有効であると期待される。

本研究では、CO_2の資源化に資する新しい触媒材料および触媒プロセスの創出を目的に、CO_2 変換によるカルボン酸合成を可能する金属含有ゼオライト触媒について報告する。

2. 実験

検討した触媒の一例を示す。ZSM-5（Si/Al＝50）に対して、$Ni(NO_3)_2$ の水溶液を含浸し、乾燥と焼成を経て Ni 含有ゼオライト触媒を得た(Ni/MFI)。得られた触媒は、粉末 X 線回折(XRD)測定、ICP 質量分析、SEM-EDX、および紫外可視(UV-vis.)吸収スペクトル測定により同定を行った。触媒の CO_2 との反応性の評価は、C_2H_4 および CO_2 の混合気流下における昇温反応(TPR: Temperature Programmed Reaction)法を用いて実施した。

3. 結果と考察

得られた金属含有ゼオライト(Ni/MFI)の XRD パターンは、MFI 型構造に由来する回折線が確認され、含浸担持による骨格構造の崩壊は起きていない。Ni/MFI の UV-vis スペクトルにおいては、NiO 種に帰属されるピークおよび Ni カチオン種に帰属されるピークが観察された。

Ni/MFI を用いて、C_2H_4 および CO_2 の 1:1 混合気流下における昇温反応を行った（Fig. 1）。550 および 650 K において m/e＝28 および 44 に対応するピーク強度が減少する一方で、m/e＝72 の強度増加が確認された事から、C_2H_4 と CO_2 からアクリル酸が形成している可能性が示唆された。また、m/e＝56, 58, および 74 のピーク強度増加も検出された事から、C–H 活性化および C–C 結合形成のみならず、アクロレイン、プロピオンアルデヒドおよびプロピオン酸を生成する水素移行を伴った反応機構の存在が同時に示唆された。

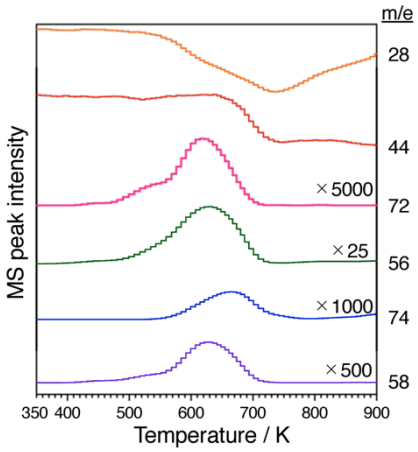


Fig. 1 TPR results using Ni/MFI catalyst under C_2H_4 and CO_2 (1:1) flow.

参考文献
1. X. Jin, R. V. Chaudhari, *et al.*, *J. CO_2 Util.* **2019**, *34*, 115.
2. W. Wang, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13567.
3. T. Yokoi, *et al.*, *Commun. Chem.* **2020**, *3*, 129.
4. T. Yokoi, *et al.*, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 5913.

TUN 型ゼオライトの合成条件の検討及び触媒特性

(東工大)
覃 飛宇・陸 遥・王 勇・野村 淳子・○横井 俊之*

1. Introduction

The **TUN**-type zeolite is a novel medium pore zeolite with a three-dimensional 10-ring channel system [1-2]. Its topology is similar to the ZSM-5 (MFI-type). Since its discovery [2], TNU-9, which is the first example of the TUN-type aluminosilicate zeolite ([Al]-TUN), has been expected to show many unique properties in the field of catalysis. In recent years, it has been investigated as a catalyst in various acid and redox reactions [3-5]. In this work, we report the synthesis of aluminoborosilicate **TUN**-type ([Al, B]-TUN) zeolites and their catalytic performance in the *n*-hexane cracking reaction. The replacement of Al with B and subsequent acidic properties were characterized by various techniques. The catalytic performance of [Al, B]-TUN zeolites for n-hexane cracking reaction was compared with [Al]-TUN, ZSM-5 and Beta zeolites.

2. Experimental

1,4-bis(*N*-mthylpyrrolidinium)butane (1,4-MPB) as the OSDA was synthesized and purified according to the literature [2]. 20Al ([Al]-TUN) and 150Al-30B ([Al, B]-TUN) were synthesized using the molar gel compositions 1Si: 0.6 Na: 1/20 Al: 0.15 OSDA: 20H_2O and 1Si: 0.68 Na: 1/150 Al: 0.08 OSDA: 19H_2O, respectively. The [Al,B]-TUN as seed crystals (5 wt%) was used in the synthesis of 150Al-30B. The mother gel was hydrothermally treated at 433 K for 14 days. The H-form of the products were obtained after NH_4^+ ion exchange and calcination.

3. Results and discussion

In addition to [Al]-TUN, the aluminoborosilicate **TUN**-type 150Al-30B was successfully synthesized by well tuning the amount of Na and OSDA in the synthesis gel. The Si/Al and Si/B ratios in the as-made form for 150Al-30B were found to be 28 and 39, respectively. In the FTIR spectrum of 150Al-30B, a specific band assigned to the "bridged" OH group of B-(OH)-Si was clearly observed at 3721 cm^{-1}. A strong band at 1380 cm^{-1} was also observed for [Al, B]-TUN, which is ascribed to the tri-coordinated boron in the zeolite framework. These results support the successful incorporation of the B atoms into the framework. The ^{27}Al and ^{11}B MAS NMR spectra also revealed that both Al and B atoms were successfully incorporated into the framework. The acidic properties were evaluated by NH_3-TPD and pyridine-adsorbed FTIR techniques. Compared with 20Al, 150Al-30B exhibits a lower amount of acid sites and a stronger Brönsted acidity.

In the *n*-hexane cracking reaction, 150Al-30B shows a higher durability than 20Al and Beta, while ZSM-5 has the highest durability. Regarding the products distribution, the P/E ratios (selectivity of propylene/ethylene) at TOS = 0.08 h for 150Al-30B and 20Al were calculated to be 3.6 and 3.1 respectively, and they were significantly higher than that for ZSM-5 (ca. 2.1) and Beta (ca. 1.9). The **TUN** structure has an advantage in selectively producing propylene most likely because of its unique shape selectivity effect.

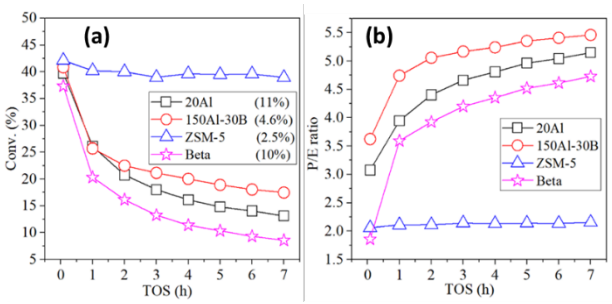


Figure 1 Catalytic cracking of *n*-hexane over 20Al, 150Al-30B, ZSM-5 and Beta. (a) conversion (coke wt.%), (b) selectivity ratio of propylene to ethylene (P/E ratio) as the function of time on stream (TOS). Reaction conditions: $P_{n\text{-hexane}}$ = 20 kPa; $W/F_{n\text{-hexane}}$ = 1.84-4.34 g-cat h $mol_{n\text{-hexane}}^{-1}$; 773 K.

References
1) F. Gramm, *et. al.*, Nature, 444 (2006) 79-81.
2) S. B. Hong *et. al.*, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 10870-10885.
3) K. Gora-Marek, *et. al.*, Micropor Mesopor Mat, 266 (2018) 90-101.
4) S. Al-Khattaf, *et al.*, Fuel, 167 (2016) 226-239.
5) C.W. Jones, *et al.*, Appl Catal. A , 459 (2013) 114-120.

General presentations Room-B

B08-B11

Chair:Masayuki Shirai(Iwate Univ.)

Tue. May 25, 2021 3:00 PM - 4:00 PM Room-B (online-b)

[B08] Development of metal oxide catalysts for CO2-to-methanol hydrogenation

〇Shohei Tada[1], Nagomu Ochiai[1], Hiroka Kinoshita[1], Kenta Iyoki[2], Noriko Yamauchi[1], Yoshio Kobayashi[1] （1. Department of Materials Sciences and Engineering, Ibaraki University, 2. Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo）

3:00 PM - 3:15 PM

[B09] Molybdenum sub-oxide nanosheet catalyst loaded with Pt for methanol synthesis from CO2

〇Yasutaka Kuwahara[1,2,3], Akiya Jinda[1], Takashi Mihogi[1], Hiromi Yamashita[1,2] （1. Osaka University, 2. Kyoto University, ESICB, 3. JST PRESTO）

3:15 PM - 3:30 PM

[B10] Fabrication of a CuZn-based catalyst using a polyethylene glycol surfactant and supercritical drying

〇Peipei Zhang[1], Xiaobo Peng[1], Guohui Yang[1], Noritatsu Tsubaki[1] （1. University of Toyama）

3:30 PM - 3:45 PM

[B11] Iron Catalysts Supported on Nitrogen Functionalized Carbon for Improved CO2 Hydrogenation Performance

〇Rungtiwa Kosol[1], Guohui Yang[1], Noritatsu Tsubaki[1] （1. University of Toyama）

3:45 PM - 4:00 PM

CO_2 水素化反応によるメタノール合成に特化した金属酸化物触媒の開発

(茨城大[*1]・東京大[*2]) ○多田昌平[*1]・落合和[*1]・木下泰嘉[*1]・伊與木健太[*2]・山内紀子[*1]・小林芳男[*1]

1. 緒言

「削減すべき CO_2」と「再生可能エネルギー由来の H_2」を原料としてメタノールを製造することができれば、持続可能な社会の実現に貢献できる。現在までは、Cu 触媒を用いたメタノール合成反応が多く検討されてきた[1)]。近年 300～400°Cの高温度域でメタノールを合成する $ZnZrO_x$ 複合酸化物触媒[2, 3)]が登場したことで、CO_2 からオレフィンなどへの有用物質をワンパスで合成する新プロセスの実現可能性が高まってきている。種々の金属酸化物 $MZrO_x$ (M = Al, Mn, Cu, Zn, Ga, In)の反応活性を評価したところ、300°C以上の高温域にて、$ZnZrO_x$ が最もメタノールを製造することが明らかとなった[3)]。有用物質の高効率製造を達成するためには、$ZnZrO_x$ 触媒の性能を向上させることが重要である。この触媒上では、ZnO が H_2 を活性化し、ZrO_2 が CO_2 を吸着し、ZnO と ZrO_2 の界面で CO_2 水素化反応が進行する。ZnO と ZrO_2 それぞれの機能を協奏的に活用することで高い活性が発現される。このため触媒性能を最大化する ZnO/ZrO_2 比が存在すると考えた。本研究では、より高い活性を持つ CO_2 水素化触媒の開発を目的として、$ZnZrO_x$ 触媒の ZnO/ZrO_2 比の検討を行った。

2. 実験

触媒は含浸法で調製した。硝酸 Zn 水和物（富士フィルム和光純薬）を純粋に溶解させ、金属前駆体水溶液を得た。非晶質 ZrO_2（第一稀元素化学工業）を調製した水溶液に含浸した。次に、試料を 110°Cで 12 時間乾燥し、500 °Cで 3 時間焼成した。本研究では、調製した触媒が ZnO/ZrO_2 になったと仮定し、それらの酸化物重量比を担持量と定義している。触媒の CO_2 水素化活性の評価は、固定床流通式反応器を使用した。1.18–1.7 mm に整粒した触媒 0.5 g を石英砂 1.0 g と混合し、反応管に導入した後、反応ガス（$CO_2/H_2/N_2$ = 1/3/1）を 30 mL(STP) min^{-1}、1 MPa で触媒層に供給した。反応試験は 250～350°Cで行い、25 °Cごとに触媒活性の評価を行った。

3. 結果および考察

ZnO 量の異なる $ZnZrO_x$ 触媒でのメタノール収量を図 1 に示す。ZnO 量の重量比が 20 wt%までの触媒は、概ねZnO 量の増加に伴いメタノール収量が向上した。ZnO 量が 30 wt%の触媒を使用した場合、20 wt%のものと比較して、収量が約 10 mL(STP) h^{-1} g_{cat} 程度低下した。ZnO 量が 30 wt%、50 wt%の触媒ではメタノール収量に大きな差はなかった。次に、CO 収量に着目する。ZnO 量が 1 wt%から 20wt%まで増大するに伴い、CO 収量が低下した。更に ZnO 量を増やすと、CO 収量は約 10 mL(STP) h^{-1} g_{cat}^{-1} から 20 mL(STP) h^{-1} g_{cat}^{-1} に増大した。

以上のことから、ZnO/ZrO_2 比には最適値があり、重量比で 20 wt%付近に ZnO 量の最適値が存在すると示唆される。

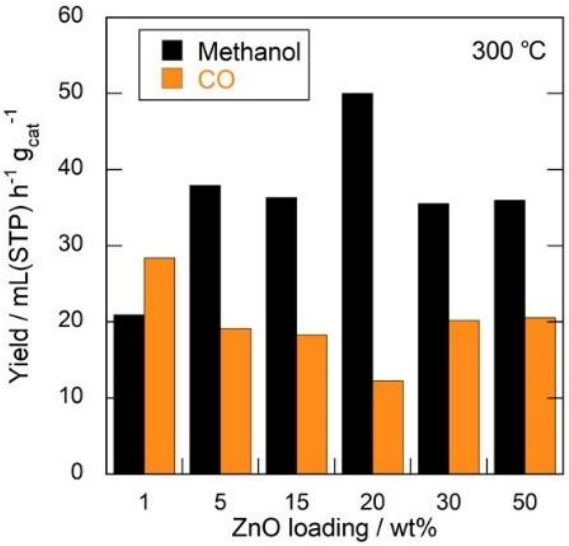


図 1　メタノール生成速度に対する ZnO 量の影響

謝辞　本研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構　未踏チャレンジ 2050 の助成により行われた。

1) S. Tada, F. Otsuka, K. Fujiwara, C. Moularas, Y. Deligiannakis, Y. Kinoshita, S. Uchida, T. Honma, M. Nishijima, R. Kikuchi, *ACS Catal.* **10**, 15186 (2020).
2) J. Wang, G. Li, Z. Li, C. Tang, Z. Feng, H. Au, H. Liu, T. Liu, C. Li, *Sci. Adv.* **3**, e1701290 (2017).
3) S. Tada, K. Iyoki, *Chem. Lett.* **50**, 724 (2021).

Pt 担持モリブデン亜酸化物ナノシート触媒を用いた CO_2 からのメタノール合成反応

（大阪大*・京大触媒電池**・JST さきがけ***）
くわはら やすたか　じんだ あきや　みほぎ たかし　やました ひろみ
○桑原 泰隆*,**,***・陣田 尭哉*・三保木 隆志*・山下 弘巳*,**

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、燃料や、オレフィン製造の原料として工業的にも有用である。これまでの研究で、MoO_3 に Pt を担持した触媒が CO_2 水素化反応において高い活性およびメタノール選択率を示し、水素還元時にモリブデン酸化物中に生じる酸素欠陥が CO_2 の脱酸素反応活性サイトとして機能することがわかっている [2]。本研究では、活性サイトとなる酸素欠陥密度の増加を狙い、担体である MoO_3 の形状を変化させ、形状が触媒活性に及ぼす影響について調査した。

2. 実験

形状の異なる MoO_3 は金属 Mo 粉末を原料としたソルボサーマル合成法により合成した [3]。この時、エタノール、水、アセトニトリルを溶媒に用いることで、それぞれ sheet 状、belt 状、rod 状の MoO_3 を合成した。各種 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 300 °C で 30 min 還元を行うことで調製した [2]。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、CO_2 (1.0 MPa)と H_2 (3.0 MPa)を導入後、200 °C で加熱攪拌して行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に Pt を固定化した異なる形状の MoO_3 触媒の FE-SEM 像を示す。Pt/MoO_3(bulk)が直径 1 μm 程度の丸みを帯びた粒子であったのに対し、Pt/MoO_3(sheet)状は厚さ 40 nm 程度のナノシート形状であった。Pt/MoO_3(belt)は長さ 1~2 μm、幅 0.2 μm のナノベルト状構造を、Pt/MoO_3(rod)は長さ 20~50 μm の六角柱構造であることが確認された。Pt/MoO_3(sheet)の比表面積は 32.5 m^2/g であり、Pt/MoO_3(bulk) (10.2 m^2/g)のおよそ 3 倍であった。

Fig. 2 に 300 °C で水素還元した触媒の CO_2 水素化反応における各生成物収率の比較を示す。MoO_3 の粒子形状をナノシート状にすることで触媒活性が向上し、バルク状の場合に比べ活性は約 1.4 倍になった。Mo 4*d* XPS スペクトルからも Mo^{4+}種の割合の増加が確認され、ナノシート状にすることで表面酸素欠陥の増加が示唆された。スルホキシド脱酸素反応 [4]により見積もった触媒担体(H_xMoO_{3-y})中の表面酸素欠陥サイト数を Fig. 2 に合わせて示す。担体中の表面酸素欠陥量と触媒活性との間には相関が見られた。このことは、酸素欠陥が CO_2 脱酸素反応の活性点であることを支持している。Pt/H_xMoO_{3-y}(rod)で触媒活性が低下した要因は、その表面積が小さい(15.8 m^2/g)ことに加え、還元前の結晶構造が *h*-MoO_3 であり、水素還元時に形成される表面酸素欠陥数が少なかったためだと考えられる。また、ナノシート形状を有する Pt/H_xMoO_{3-y}(sheet)は繰り返し反応に利用した際も、Pt/H_xMoO_{3-y}(bulk)に比べ高い触媒活性を維持していた。TEM 観察から、モリブデン酸化物担体をナノシート形状にすることで Pt の分散性が向上したことが一因であると考えられた。

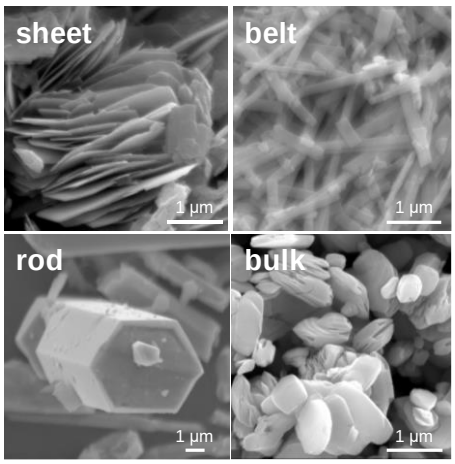


Fig. 1 FE-SEM images of Pt/MoO_3 catalyst with different morphologies.

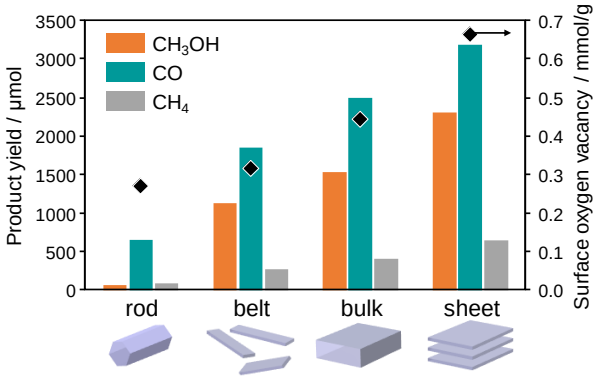


Fig. 2 Yields of products in the CO_2 hydrogenation and the amount of surface oxygen vacancy in Pt/H_xMoO_{3-y} catalysts with different morphologies.

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) 桑原泰隆、*ペトロテック*, **42**, 602 (2019).
3) H. Cheng, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 2910 (2014).
4) Y. Kuwahara, Y. Yoshimura, K. Haematsu, H. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 9203 (2018).

Fabrication of a CuZn-based catalyst using a polyethylene glycol surfactant and supercritical drying

(University of Toyama) ○Peipei Zhang, Xiaobo Peng, Guohui Yang, Noritatsu Tsubaki

1. Introduction

Methanol is a key commodity for chemical industries. In last century, the ICI Co. Ltd. developed a widespread method that employed $Cu/ZnO/Al_2O_3$ catalysts to produce methanol from syngas (CO/H_2).[1-2] However, high temperature (250 to 300 °C) and high pressure (5.0 to 10.0 MPa) are utilized in this synthesis method. The high temperatures result in thermodynamic limitation for the CO conversion, because methanol synthesis is a strongly exothermic reaction ($CO + 2H_2 = CH_3OH$, ΔH_{298K} = -90.8 KJ mol^{-1}). The equilibrium conversion of CO is only around 25 % at 300 °C and 50 atm. It is highly desirable to develop low-temperature methanol synthesis (LT-MS). Although several research groups have focused on the LT-MS process (100 to 180 °C), harsh operating conditions prevented them from large-scale industrial applications.

Herein, we present two improvement strategies on the traditional co-precipitation method for CuZn-based catalysts. Polyethylene glycol (PEG) as a surfactant is utilized in the precipitation process, to enhance porosity and increase surface functional groups for the CuZn-based catalysts. Supercritical CO_2 drying is employed in the drying process to improve the number of active sites for them. The physical and chemical properties of these CuZn-based catalysts are systematically investigated by multiple characterization techniques. Further, we evaluate these CuZn-based catalysts in alcohol-assisted LT-MS, and the catalysts optimized by both improvement strategies exhibit superior performance at a low temperature of 170 °C.

2. Experimental

The CuZn-based catalysts were synthesized via a homogeneous urea co-precipitation method. Typically, $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$, $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ and deionized water were added into a beaker, to prepare an aqueous solution. PEG (0.05 mol L^{-1}) and urea were then introduced into the aqueous solution. The mixed solution was stirred and heated on 95 °C for 2 h, to obtain the precipitated precursor. After aging for 24 h at room temperature, the precursor was filtered and washed with deionized water. The solid product was then dried with supercritical CO_2 at a temperature of 35 °C with pressure of 7.5 MPa for 6 h. After the supercritical CO_2 drying, the obtained sample was calcined in air at 350 °C for 1 h, and the resulting catalyst was denoted as CuZn-SC-P3. By using the PEG concentration of 0.08 and 0.13 mol L^{-1}, CuZn-SC-P5 and CuZn-SC-P8 were fabricated, respectively, while the other treatment processes were the same as CuZn-SC-P3.

3. Results and discussion

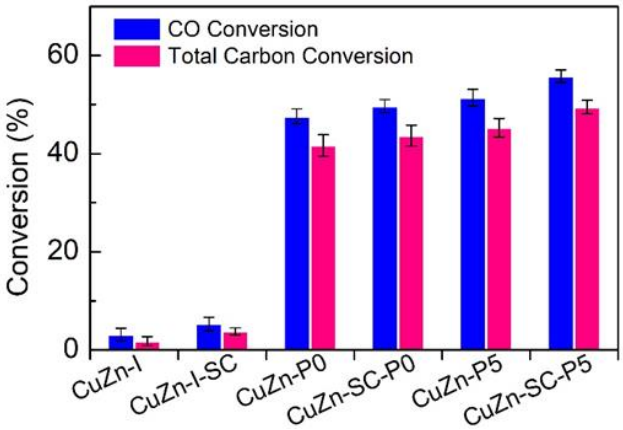


Fig. 1 CO conversion and total carbon conversion over the CuZn-based catalysts from different preparation methods.

The catalytic performance of various CuZn-based catalysts synthesized by different preparation methods was studied for alcohol-assisted LT-MS, as shown in Fig. 1. CuZn-I and CuZn-I-SC revealed that conversions of CO and total carbon were about 3-5 %. CuZn-P0 and CuZn-SC-P0 exhibited a CO conversion of 47.6 % and 49.7%, respectively. CuZn-P5 realized a CO conversion of 51.4% and a total carbon conversion of 45.3%. Among all the catalysts, the CuZn-SC-P5 produced higher conversions of CO (55.8%) and total carbon conversion (49.5%). Hence, the catalytic results of alcohol-assisted LT-MS reveal that via the two optimized strategies, a CuZn-SC-P5 catalyst exhibits superior catalytic performance. It is significantly different from the CuZn-based catalysts prepared by traditional impregnation method, and also better than the catalysts treated by sole PEG treatment or supercritical CO_2 drying. The present work provides multiple strategies to improve catalytic efficiency, and will be beneficial to explore new approaches in catalyst synthesis.

1) Zhang, P., Araki, Y., Feng, X., Li, H., Fang, Y., Chen F., Shi, L., Peng, X., Yoneyama, Y., Yang, G., Tsubaki, N., *Fuel*, 268, 117213 (2020).
2) Chen, F., Zhang, P., Zeng, Y., Kosol, R., Xiao, L., Feng, X., Li, J., Liu, G., Wu, J., Yang, G., Yoneyama, Y., Tsubaki. N., *Appl. Catal. B: Environ.*, 279, 119382 (2020).

Iron catalysts supported on nitrogen functionalized carbon for improved CO_2 hydrogenation performance

(University of Toyama) ○Rungtiwa Kosol, Guohui Yang, Noritatsu Tsubaki

1. Introduction

CO_2 thermal catalytic utilization can be achieved via a modified Fischer-Tropsch synthesis (FTS) or methanol-mediated process (methanol to hydrocarbons, MTH). Considering the fact that Fe-based catalysts have two types of active sites under working reaction conditions, namely, Fe_3O_4 responsible for CO intermediates formation and Fe_5C_2 for subsequent chain propagation, it is widely used in the process of CO_2 hydrogenation via FTS. Moreover, nitrogen incorporation as a promising means can well regulate the surface properties of carbon supports by promoting the formation of defect sites or regulating nitrogen configuration structure. [1-3)]

Herein, ethylene diamine (EDA, NH_2-CH_2-CH_2-NH_2) as a nitrogen incorporation source was selected to modify the chemical structure of carbon support, and its promotional effects for CO_2 hydrogenation were investigated. The EDA loading amount was also investigated towards an optimal catalytic behavior effect. Meanwhile, to further enhance heavy hydrocarbon selectivity, potassium (K) alkaline promoter was further utilized to modify nitrogen-doped catalysts. Based on the characterization findings and reaction results, it is disclosed that the improved surface alkalinity by nitrogen doping and the increased carbide content, owing to the addition of K promoter, enhanced the catalytic performance of CO_2 hydrogenation. This work provides a new insight for strengthening the catalytic performance via regulating carbon surface properties, being approached by nitrogen incorporation as well as electronic promoter modification of carbon support.

2. Experimental

The Fe-supported nitrogen-functional carbon catalysts were prepared by the incipient wetness impregnation method. Firstly, the nitrogen-functional carbon support was fabricated via a one-pot hydrothermal treatment of glucose and ethylene diamine (EDA) at 180 ºC for 24 h. The obtained nitrogen-functional carbon supports with different weight of EDA are named as C-1EDA and C-2EDA. The as-prepared C-1EDA was then impregnated with an aqueous solution of $Fe(NO_3)\cdot 9H_2O$ under ultrasound for 30 min. The final sample was calcined at 500 ºC for 5 h in N_2 gas atmosphere, which is denoted as Fe/C-1EDA. The loading of Fe used was 20 wt%. The K-promoted Fe/C-1EDA was prepared by the treatment of Fe/C-1EDA with K_2CO_3 solution via the wet impregnation method (1 wt% K). The sample was then calcined at 500 ºC in N_2 gas flow for 4 h, and is named FeK/C-1EDA.

3. Results and discussion

The catalytic performance of different catalysts investigated for the CO_2 hydrogenation is depicted in Fig. 1. As for the reference Fe/C catalyst, the main hydrocarbon products are low-carbon saturated hydrocarbons. In contrast, Fe/C-1EDA presents a high catalytic activity as well as high C_{2+}-olefin selectivity. It is implied that, with the incorporation of nitrogen atom, uniform distribution of small-size carbides particles is formed, which is crucial for enhancing CO_2 conversion, thus leading to an enriched -CH_2 surface concentration and finally boosting C-C coupling towards more alkenes. As illustrated in Fig. 1b, with the addition of K, hydrocarbon distribution changes obviously. The selectivity of heavy hydrocarbons (C_{5+}) increases from 16.4% in Fe/C to 34.7% in FeK/C-1EDA, more than two times. The high CO-selectivity may be ascribed to the promotional effect of K promoter for the RWGS reaction. For FeK/C-1EDA catalyst, while maintaining a high activity, it shows a lower CO-selectivity. Besides, its heavy hydrocarbon selectivity is higher than that of FeK/C. Correspondingly, the catalyst with both nitrogen incorporation into the carbon support structure and potassium modification presents benign catalytic activity as well as higher olefin-rich hydrocarbon selectivity.

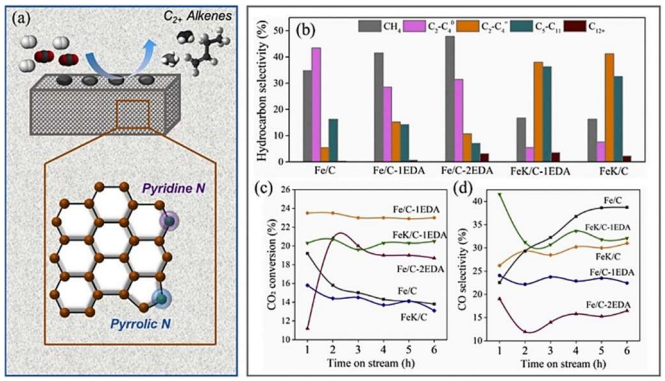


Fig. 1 (a) Schematic diagram of CO_2 hydrogenation over a nitrogen into corporation into carbon-supported catalyst; (b) Hydrocarbon selectivity distribution over different catalysts, data collected at from 6 h (TOS); (c) CO_2 conversion vs time on stream; (d) CO-selectivity vs time on stream. Reaction conditions (Fig. 1b, d): 300 ºC, 1.0 MPa, 12 g h mol^{-1}.

1) Guo, L., Sun, J., Ge, Q., Tsubaki. N., *J. Mater. Chem. A,* 6, 23244-23262 (2018).

2) Guo, L., Li, J., Cui, Y., Kosol, R., Zeng, Y., Liu, G., Wu, J., Zhao, T., Yang, G., Shao, L., Zhan, P., Chen, J., Tsubaki, N., *Chem. Comm.,* 56, 9372-9375 (2020).

3) Kosol, R., Guo, L., Kodama, N., Zhang, P., Reubroycharoen, P., Vitidsant, T., Taguchi, A., Abe, T., Chen, J., Yang, G., Yoneyama, Y., Tsubai, N., *Catal Commun.,* 149, 106126 (2021).

General presentations Room-B

B12 Award lecture

Chair:Toshiyuki Yokoi(Tokyo Institute of Technology)

Tue. May 25, 2021 4:15 PM - 4:45 PM Room-B (online-b)

[B12] Development of functionally integrated nanoporous catalysts that enables adsorption and chemical conversion of carbon dioxide

〇Yasutaka Kuwahara[1,2,3] （1. Osaka University, 2. Kyoto University, ESICB, 3. JST PRESTO）

4:15 PM - 4:45 PM

二酸化炭素の吸着と化学変換を可能とする機能集積型ナノ多孔体触媒の開発

（大阪大*・京大触媒電池**・JST さきがけ***）桑原（くわはら） 泰隆（やすたか）*,**,***

1. 緒言

地球温暖化対策として CCS (Carbon Capture & Storage)技術の早期実用化が期待されており，近年，化学吸収法の実証試験や商業規模の事業検討が進められている．従来，化学吸収剤にはモノエタノールアミンなどの液体アミンが用いられてきたが，近年ではアミノポリマーを多孔質支持体に担持した固体吸着材が有望視されている[1,2]．固体吸着材は，アミン水溶液を用いる化学吸収法よりも CO_2 の脱離にかかるエネルギー損失が低く，装置腐食性も低いといった利点がある．抜本的な温暖化対策のためには，CO_2 を回収後，再生可能エネルギーによって製造した水素と反応させて有用化合物に変換する技術(CCU; Carbon Capture & Utilization)の開発が必要である．CO_2 は化学的に安定な物質であり，また地球温暖化対策として寄与するためには数十億 t/年レベルの CO_2 利用が必要であることから，高活性と耐久性を有する触媒の開発が必要となる．

CO_2 の変換先の一つとしてギ酸が挙げられる．ギ酸は，エネルギー源としての水素を CO_2 との反応により化学固定した物質であり，常温常圧で液体であり取り扱いやすいため水素キャリア物質として有望とされている．CO_2 からのギ酸合成反応には金属錯体触媒や Pd ナノ粒子触媒が活性を示すことが知られているが，実用化に向けては触媒再利用性を向上させるとともに，より温和な条件で高活性を示す触媒の開発が必要とされている．我々は，CO_2 吸着能を有するポリエチレンイミン(PEI; poly(ethyleneimine))に着目し，これを CO_2 水素化触媒と複合化することで，CO_2 を高効率にギ酸へと変換可能な固体触媒の開発を目指した．化学的に安定な多孔体のナノ空間内にアミノポリマーと水素化触媒の両方を閉じ込めることで，触媒活性と耐久性に優れた機能集積型固体触媒の開発を行った．

2. ポリエチレンイミン－金属錯体複合化触媒

PEI をはじめとする市販のアミノポリマーには高密度の 1 級, 2 級, 3 級アミノ基が含まれている．我々は，PEI(branched, M_w = 1,800)の 1 級アミノ基に Ir ホスフィン錯体を化学的に結合させた複合化 Ir イミノホスフィン錯体触媒(Ir/PN-PEI)を合成した．更に，触媒再利用性を高めるため，これを耐アルカリ性に優れた酸化チタンナノチューブ(TNT)の細孔内に固定化した触媒を調製した(Fig. 1)[3]．

FT-IR, XAFS 測定により，TNT に固定化後も Ir/PN-PEI の構造が維持されていることが確認された．また，Ir/PN-PEI の固定化前後で TNT の細孔容積が大幅に低下したことから，複合化錯体は TNT 細孔内に固定化されていることが確認された．

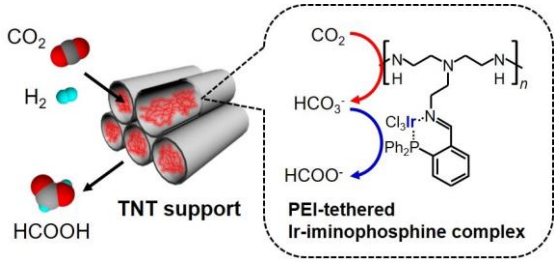


Fig. 1 Synthetic procedure of Ir-iminophosphine-PEI complex immobilized on titanate nanotube.

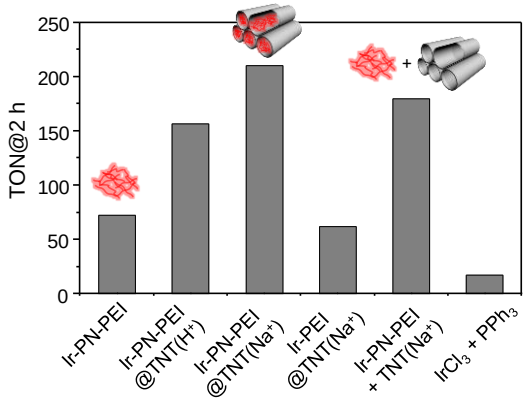


Fig. 2 Catalytic activities in CO_2 hydrogenation to produce formate using Ir/PN-PEI@TNT and the related catalysts. Reaction conditions: (Ir 5 μmol), solvent (0.1 M NaOH aq., 15 mL), CO_2 (1.0 MPa), H_2 (1.0 MPa), 140 °C, 2 h.

CO_2 水素化反応は，ステンレス製反応容器に所定量の触媒と塩基として NaOH 水溶液を入れ，反応ガス(P_{CO2} = 1.0 MPa, P_{H2} = 1.0 MPa)を導入後，140 °C で加熱，撹拌して行った(Fig. 2)．Ir/PN-PEI を酸性の TNT の細孔内に固定化することで活性は約 2 倍に向上し，Na^+型の TNT 細孔内に固定化することで 3 倍程度まで向上した(TON = 210@2 h). ホスフィン配位子が無い場合は低活性であった(TON = 62@2 h)．Ir L3-edge XAFS および XPS 測定の結果から，ホスフィンに配位した電子リッチな Ir(III)種が主たる活性点であることが示唆された．さらに，反応前後における Ir の局所構造の変化から反応中の Ir－ヒドリド結合の形成が示唆され，これが近接した CO_2 に求核攻撃することでギ酸アニオンが生成するものと推察された．

触媒単位重量当たりの CO_2 吸着量と触媒活性の間には相関が見られたことから，PEI および TNT 担体の CO_2 吸着能が効率的なギ酸生成に寄与するものと推察された．また，TNT に固定化することで触媒再利用性も向上した．これは，ルイス酸性を持つ TNT 表面に PEI が強く吸着することで反応中の Ir 種の凝集が抑制されたためだと考えられる．

3. ポリエチレンイミン・合金ナノ粒子内包触媒

TNT は外部に入り口が開いた開孔を有しているため，液相反応中のアミノポリマーの溶出が避けられず，触媒活性が次第に低下してしまう．これに変わる触媒担体として，中空シリカに着目した．直径数十～数百 nm の制限空間を持つ中空シリカは，従来のメソ多孔体では内包できない巨大なゲスト分子や触媒活性種を閉じ込めることができる．また，内包物質が移動できる空間が制限されるため，反応中の触媒活性種の溶出や凝集を抑制し，触媒耐久性・再利用性の向上が期待できる．そこで我々は，CO_2 吸着能を持つ PEI を，高い水素化能を有する PdAg ナノ粒子とともに中空シリカに内包し，各機能の協奏作用により CO_2 を効率的にギ酸へと変換可能な機能集積型中空構造触媒の開発を行った(Fig. 3)[4].

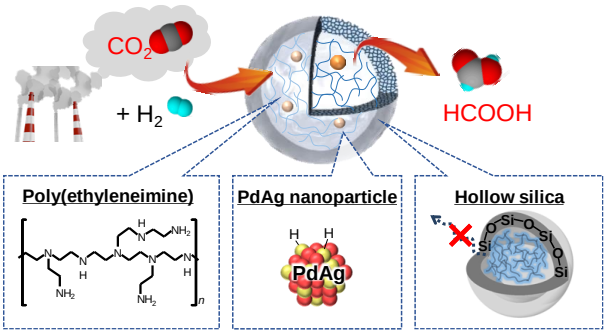


Fig. 3 Illustration of hollow-structured catalyst encapsulating PdAg nanoparticles and PEI (PdAg+PEI@HMOS) for CO_2 hydrogenation to formate.

所定量の PEI(branched, M_w = 1,800)を含むアンモニア水溶液に Pd, Ag 前駆体及びエタノールを加え，$NaBH_4$ 還元することで PdAg ナノ粒子－PEI 凝集体を形成させた．その後，シリカ源，細孔形成剤を逐次加え，有機シリカシェルを形成させることで触媒を合成した. TEM 観察の結果から触媒は中空構造を有する球状有機シリカ粒子であり，粒子径は約 400 nm，シェル厚さは約 50 nm と見積もられた(Fig. 4). XPS，元素マッピング，TG，固体 NMR 測定により中空構造内部に PdAg ナノ粒子と PEI が内包されていることが確認された．また，シリカシェルには約 1.8 nm のメソ孔を有することが確認された．

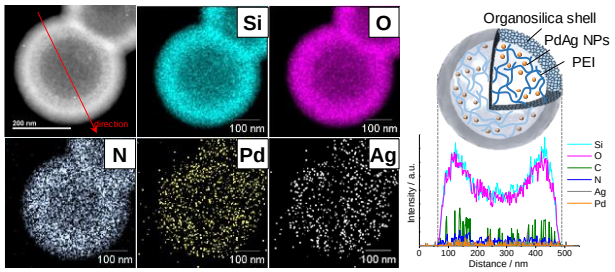


Fig. 4 HAADF-STEM image, elemental maps for Si, O, N, Pd, Ag, and elemental line scan profile for PdAg+PEI@HMOS.

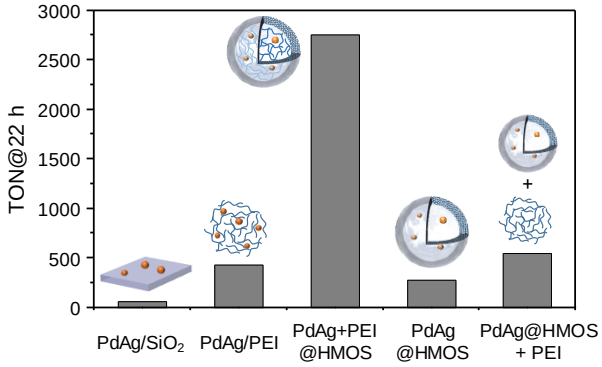


Fig. 5 Catalytic activities in CO_2 hydrogenation to produce formate using PdAg+PEI@HMOS and the related catalysts. Reaction conditions: catalyst (Pd 0.38 μmol), solvent (0.1 M NaOH aq., 15 mL), H_2 (1.0 MPa), CO_2 (1.0 MPa), 100 °C, 22 h.

得られた中空構造触媒は CO_2 からのギ酸生成反応において 100 °C という反応温度でも既報の触媒を凌駕する優れた活性(TON = 2754@22 h)を示した(Fig. 5). fumed silica に固定化した PdAg 触媒や PdAg/PEI では低活性であったことから，PdAg ナノ粒子が中空構造内部に存在することにより反応中の凝集が抑制され，高活性につながったものと考えられる．PEI を除去あるいは物理混合した触媒では活性は大幅に低下した．PEI を内包することで触媒単位重量当たりの CO_2 吸着量が増加するとともに，CO_2 分圧に対する反応次数が大幅に低下することがわかった．このことは，PEI が CO_2/HCO_3^-を吸着し，PdAg ナノ粒子近傍に濃縮することでギ酸生成反応が促進されることを示唆している．また，本触媒は熱力学的に不利な塩基フリー条件下でも機能し，CO_2 水素化によるギ酸(HCOOH)生成にも活性を示した．さらに，本触媒は活性の低下や構造の変化なく繰り返し利用可能であった．これは，有機シリカシェルの保護効果により PEI の溶出や PdAg ナノ粒子の凝集が抑制されたためであり，本触媒が CO_2 水素化によるギ酸合成反応において高活性・高耐久性を兼ね備えた固体触媒となることを見出した．

4. まとめ

以上のように，多孔体の細孔空間内に複数の機能を集積化することで，協奏作用により優れた CO_2 水素化触媒活性を発現させるとともに耐久性にも優れた固体触媒を開発した．近年では，錯体触媒をアミン吸着剤と共存させることで大気中の CO_2 から直接メタノールを合成した例なども報告されており，CO_2 の濃縮なしに有用化成品へと変換する技術も開発されつつある．アミノポリマーの化学特性やナノ多孔体の空間機能を活かすことでさらに高性能な触媒の開発を進めていきたい．

1) Y. Kuwahara *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 10757 (2012).
2) Y. Kuwahara *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **18**, 16649 (2012).
3) Y. Kuwahara, Y. Fujie, H. Yamashita, *ChemCatChem*, **9**, 1906 (2017).
4) Y. Kuwahara, Y. Fujie, T. Mihogi, H. Yamashita, *ACS Catal.*, **10**, 6356 (2020).

General presentations Room-B

B13-B14

Chair:Toshiyuki Yokoi(Tokyo Institute of Technology)

Tue. May 25, 2021 4:45 PM - 5:15 PM Room-B (online-b)

[B13] Thermodynamic advantage of methanation technology operating at room temperature, for transforming exhaust CO_2 gas

〇Choji Fukuhara[1], Hiroshi Akama[1], Tomoya Taniguchi[1], Ryo Watanabe[1] （1. Shizuoka University）

4:45 PM - 5:00 PM

[B14] Ethanolysis of lignin model components in high-temperature ethanol aqueous solution

〇Kenkichi Taniguchi[1], Hidetaka Nanao[1], Osamu Sato[2], Aritomo Yamaguchi[2], Masayuki Shirai[1,2] （1. Graduate School of Science and Engineering, Iwate University, 2. Advanced Industrial Science and Technology, AIST）

5:00 PM - 5:15 PM

常温作動のメタン化技術による排ガス中 CO_2 処理の熱力学的優位性

（静岡大）○福原長寿・赤間 弘・谷口智哉・渡部 綾

1. 緒言

我々は、O_2 共存のメタン化反応が、外部加熱を必要としない常温域で作動し、生成 CH_4 を燃焼することなく産業プロセス排出 CO_2 ガスを高効率に処理できることを報告している[1, 2]。

本研究では，比較的大量(5 L·min^{-1})の CO_2 ガス処理をラボレベルのメタン化装置で実施し、エクセルギーを指標にしてその常温作動時のメタン化反応性を通常のメタン化反応と比較した。

2. 実験

ラボレベルのメタン化装置は２連式反応場を有し、第一段反応場には Ni/CeO_2 (Ni:10wt%)を、第二段反応場には Ru/CeO_2 (Ru:10wt%)を塗布したスパイラル形構造体触媒（11 mm 幅×150 mm、3 本、各反応場の全触媒量 1 g）を設置した。水素還元(500ºC, 1 h 保持)後に、5 vol%の酸素を含む原料ガス (CO_2:H_2:O_2:N_2 =1:5:0.5:3.5) と含まないガス (CO_2:H_2:N_2 =1:4:5)を、いずれも流速 5 L·min^{-1} で供給した。反応温度は電気炉の設定温度とした。

メタン化反応のエクセルギー効率(η)は、メタン製造量に着目して以下の式で算出した。

$$\eta\,(\%) = \frac{\text{Product } CH_4 \text{ exergy}}{\underset{(CO_2,\,H_2,\,O_2,\,N_2)}{\text{Input gas exergy}} + \underset{\text{(electric power)}}{\text{Input exergy}}} \times 100$$

3. 結果及び考察

構築したメタン化装置による通常 (O_2 なし) のメタン化特性を Fig. 1(a)に、O_2 供給のメタン化特性を Fig.1(b)に示す。各図において、原料ガスの CO_2 量(Init.)を基準とし、各設定温度において左側の棒グラフが第一段反応場からの、右側の棒グラフが第二段反応場からのＣ化合物(CO,CO_2)の量である。また、図中には CH_4 収率（▲：第一段、●：第二段）も示した。Fig.1(a)では、通常のメタン化反応では 300～350℃で高い CO_2 処理特性を示し、250℃で第二段通過後は約 60%の CO_2 転化率である。しかし 200℃以下では活性はない。一方、O_2 供給の Fig.1(b)では、200～300℃で第一段と第二段反応場はともに高い活性を示し、かつ 100℃以下でもその高い活性が維持されている。特に、外部加熱のない室温域(RT)でも第二段通過後は約 70%の CO_2 転化率であり、CH_4 収率も高い。このときのガス接触時間は約 0.6 秒であり、高速状態の CO_2 ガス処理が行なわれた。

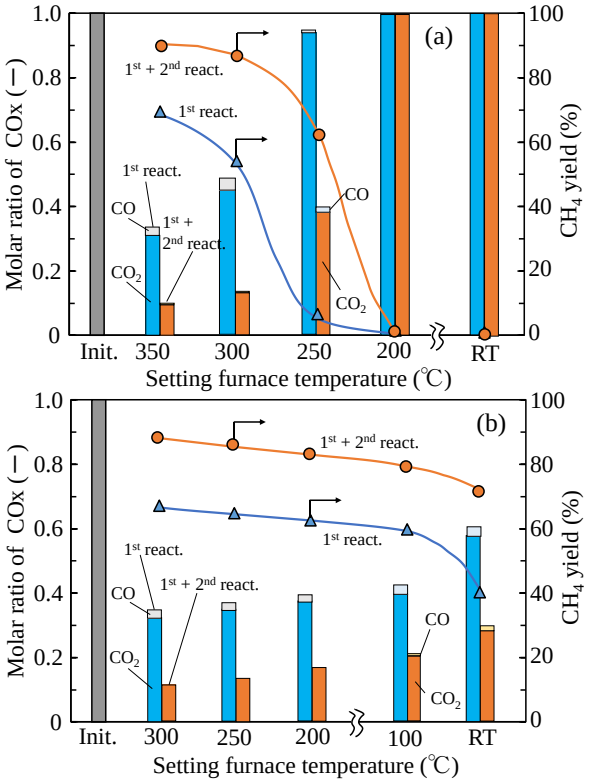


Fig.1 Performance profiles of (a) normal condition and (b) O_2 co-feeding condition for constructed methanation system.

Fig.1 をもとに、通常の場合と O_2 共供給の場合の CH_4 生成に関したエクセルギー効率(η)を Fig.2 に示す。通常条件では約 25～35%の効率であるが、常温域で作動する O_2 共供給では約 50%である。投入電力エネルギーがなく多量の CH_4 製造が可能な点が、O_2 共供給のメタン化の優位性である。

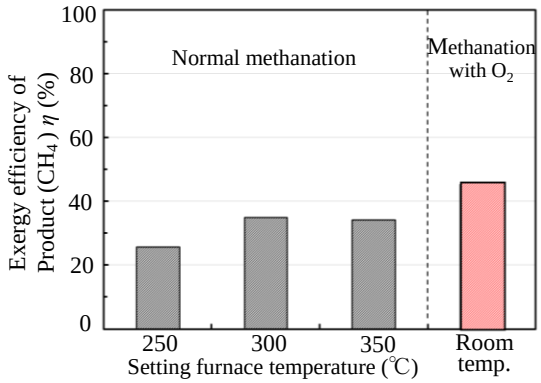


Fig.2 Exergy efficiency of normal and O_2 co-feeding conditions for methanation system.

[1] C. Fukuhara, et al., *Fuel*, **282** (2020) 118619.
[2] C. Fukuhara, S. Ratchahat, M. Sudoh, R. Watanabe, et al., *Chem. Eng. Sci.*, **219** (2020) 115589.

高温エタノール水中でのリグニンモデル部位のエタノリシス反応

(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

持続可能な物質生産プロセスの構築のために、再生可能な資源である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。木質バイオマスの主な成分はセルロース、ヘミセルロース、リグニンである。それぞれの成分から化成品原料を合成する研究が多くなされているが、環境負荷を抑える手法で、全成分を利用する技術が必要である[1]。硫酸などの強酸を用いるリグニンの加水分解では、水酸基を有するフェノール類やホルムアルデヒド等が生成するが、生成物同士が脱水縮合しフェノール類の収率が低いこと、反応後の塩基による中和処理が必要などの課題がある。リグニンの分解生成物が脱水縮合しない化合物および分解条件にすることで収率の向上が見込まれる。リグニン中に含まれるα-O-4結合のモデル化合物としてベンジルフェニルエーテルがあるが、我々はこれまで、高圧二酸化炭素雰囲気下においてメタノール水溶液でベンジルフェニルエーテルを 573 K で処理することによりベンジルメチルエーテルが得られることを報告してきた[2]。本研究では、バイオマスの全成分利用の観点から、セルロースから得られるエタノール水溶液を用いたベンジルフェニルエーテルの加溶媒分解反応（エタノリシス反応）について検討した。

2. 実 験

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、エタノール 0-3.0 mL および水 3.0-0 mL を加え、管内を窒素置換し、サンドバスを用いて反応管を昇温し、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 60 分、ベンジルフェニルエーテルをエタノール水溶液中で処理した結果を図 1 に示す。水溶媒では、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することを確認した。エタノール溶媒中では、フェノールとトルエンが生成し、水素化分解反応が進行したがエタノリシス反応は進行しなかった。エタノール水溶液中（エタノールモル比 (0.06-0.24) では、ベンジルアルコールとフェノール、トルエンに加え、ベンジルエチルエーテルが生成した。水 2.0 mL とエタノール 1.0 mL を混合した際（エタノールモル分率 0.13）に単環芳香族化合物が 40.9±3.0%、ベンジルエチルエーテルの収率として 2.9±0.5%得られた。エタノリシス反応は、水とエタノールが共存するエ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）とエタノール（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 60 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±0.4%、ベンジルエチルエーテルの収率が 8.7±0.6%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。

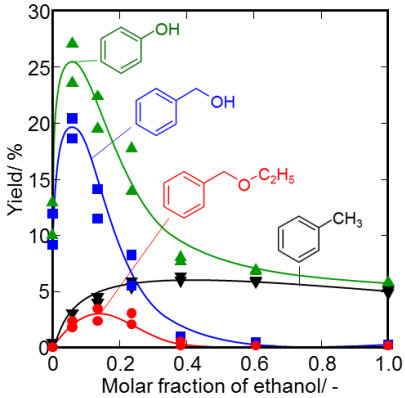


図 1. ベンジルフェニルエーテルの加溶媒分解反応における水/エタノール混合比の影響
ベンジルエチルエーテル（●）、ベンジルアルコール（■）、フェノール（▲）、トルエン（▼）
反応温度 573 K、反応時間 30 分、水：エタノール = 3.0 : 0-0 : 3.0 (mL : mL) (0.17: 0-0: 0.05 (mol: mol))

4. 参考文献

[1] A. Yamaguchi et al., *J. Jpn. Petro. Inst.*, 2019, **62**, 228-233.
[2] 谷口賢吉,七尾英孝,佐藤修,山口有朋,白井誠之 第 50 回石油・石油化学討論会 2E07

本研究は JSPS 科研費 18H03421 の助成を受けたものです。

General presentations Room-C

C01 Award lecture

Chair:Teruoki Tago(Tokyo Inst. Tech.)

Tue. May 25, 2021 10:15 AM - 10:45 AM Room-C (online-c)

[C01] Core structure analysis of heavy oil components with Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry

〇Shogo Teratani[1], Keita Katano[2], Ryuzo Tanaka[3], Tsutomu Nakamura[4], Hiroshi Inomata[5] （1. JGC Holdings Corp., 2. Japan Petroleum Energy Center, 3. Idemitsu Kosan Co., Ltd., 4. ENEOS Corp., 5. Tohoku University）

10:15 AM - 10:45 AM

フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析による重質油成分のコア構造解析

(日揮 HD*・JPEC**・出光興産†・ENEOS††・東北大§)
○寺谷彰悟*・片野恵太**・田中隆三†・中村勉††・猪股宏§

１．緒言

我が国におけるエネルギーセキュリティの観点や、途上国において今後さらに伸びていくと予想されるエネルギー消費を賄うため、引き続き石油は重要なポジションを担うと予想される。加えて、石油産業にはこれまで以上に効率的かつ無駄なく石油を使っていくことが求められているが、残油（常圧残油・減圧残油）や重質油に関しては、未だに含まれている成分を十分に把握できておらず、プロセスおよび運転方法の改善に向けて、これらの情報を獲得することは必須である。残油・重質油の特徴を正確に捉え、より効率的な精製を実現することは、結果的に炭素負荷の低い石油製品の生産に繋がり、SDGsの実現や地球温暖化対策にも繋がる。

近年の分析技術の進歩に伴い、重質油中に含まれる分子の組成・構造に関して理解が進みつつあり、重質油を含む原油の物性・反応性を分子レベルで把握するペトロリオミクス（Petroleomics）という技術体系が提唱され、確立されてきた [1]。**Fig. 1** に代表的な重質油分子の分子構造を示す。構造情報の中でも、物性や反応性に大きく影響するのがコア構造である。既往の研究において、フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析装置（FT-ICR MS）に代表される超高分解能質量分析装置と分子を構造ブロック単位に分解するフラグメンテーション法 [2), 3)]とを組み合わせて、コア構造情報を取得する試みが進められているが、重質油中の成分に対し、包括的に構造情報を取得する手法は無い。

そこで本研究では、FT-ICR MS と CID を組み合わせた分析により得られた情報から、重質油サンプル中に存在するコア構造を包括的に帰属する方法を開発し、既往の研究にて確認されている断片的な構造情報と比較することで、本法の妥当性を検証した。

２．分析および解析

２．１　重質油試料および試料の前処理

本研究では重質油試料として中東系減圧残油（VR）を使用した。本サンプルを鳥居ら [4)]のカラムクロマトグラフィー法により 7 つの留分（飽和分（Sa）、1 環芳香族（1A）、2 環芳香族（2A）、3 環以上芳香族（3A+）、極性レジン（Po）、多環レジン（PA）、アスファルテン（As））に分画した。**Table 1** に各留分の収率を示す。本サンプルにはトルエン不溶分（TI）は含まれていなかった。

２．２　FT-ICR MS による重質油サンプルの分析

分析には 12T FT-ICR MS（ブルカージャパン(株)製）を使用した。イオン化法として、1A、2A、3A+および Po には大気圧光イオン化法（APPI 法）、Sa、PA および As にはレーザー脱離イオン化法（LDI 法）をそれぞれ採用した。Sa はイオン化ポテンシャルが高く、LDI 法でも十分にイオン化できないため、サンプル中に硝酸銀を添加して、イオン化を促進する方法 [5)]を採用した。さらに、フラグメンテーション法として CID 法を採用した CID FT-ICR MS 分析を、各分画サンプルについて実施し、コア構造の質量分析を実施した。

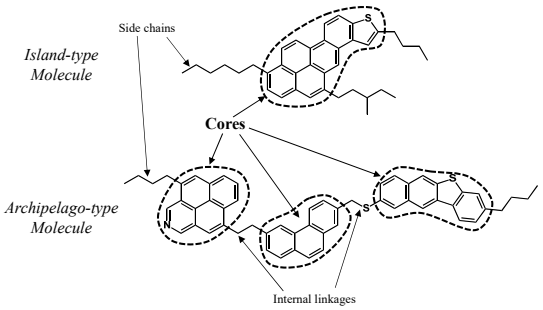


Fig. 1 Typical molecular structures of heavy oil components and their structural attributes.

Table 1 Yield of each fraction in column chromatography.

Fraction	Yield [wt%]
Saturate (Sa)	15.1
1-ring aromatic (1A)	11.2
2-rings aromatic (2A)	7.5
3+-rings aromatic (3A+)	32.5
Polar resin (Po)	11.1
Polyaromatic resin (PA)	15.5
Asphaltene (As)	6.5
Toluene insoluble	-
Loss	0.5
Total	100.0

２．３　コア構造推定方法

本研究では、CID FT-ICR MS により得られた MS スペクトル中の各ピークに対してコア構造を帰属するため、あらかじめ想定されるコア構造とその質量を計算した上で、リスト化し、各ピークをリストに照合することで、コア構造の帰属を行った。コア構造リストの作成手順を **Fig. 2** に示す。まず主に芳香環から構成される基本コア構造を作成し、そこにナフテン環やヘテロ原子（硫黄および窒素）を含む環構造を追加することでコア構造を網羅的に構築し、それをリスト化した。

３．結果と考察

３．１　FT-ICR MS 分析結果

Fig. 3 に 3A+および As について FT-ICR MS 分析に

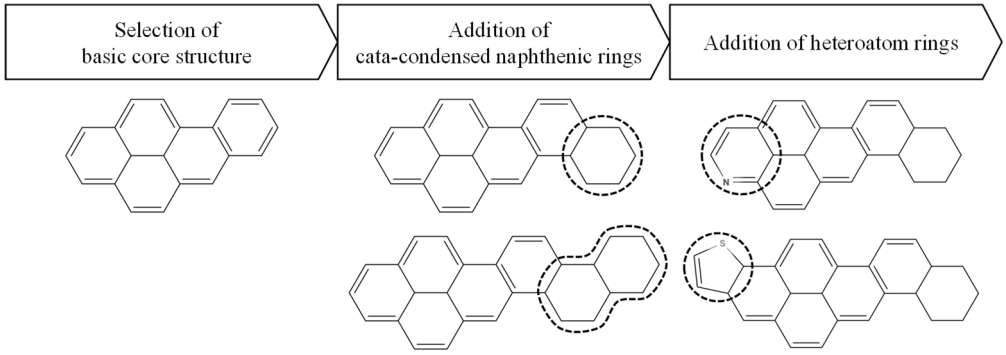


Fig. 2 Outline of core structure estimation method developed in this study.

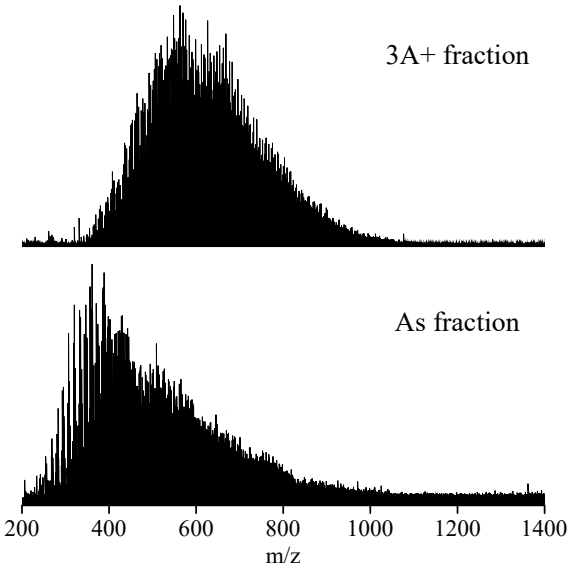


Fig. 3 FT-ICR MS mass spectra of 3A+ Fraction (top) and As fraction (bottom).

より得られた MS スペクトルを示す。図より、m/z（分子量）の分布範囲を比較すると、3A+に比べて As の方が低 m/z 側に分布していることが確認された。これは As 分子の縮合度の方が高いことと、イオン化法の違いが影響していると考えられる [6]。

３．２　コア構造推定結果

Fig. 4 に As のコア構造推定結果を示す。図には、帰属されたコア構造のうち、上位 10 種のコア構造を示した。図より、As 分子を構成するコア構造は 3 環および 4 環芳香族が主であり、また、窒素を含むコア構造が多く帰属された。As に関しては、既往の研究にて多くの分子モデルが提案されている [7-9]。多くは 4 環芳香族のコア構造が複数結合した構造となっており、本法から得られたコア構造推定結果はこれらモデルの妥当性を裏付けるとともに、本法を用いることで、各コア構造の存在割合に関する情報も付与できることを確認した。

４．結言

本研究では中東系 VR サンプルを FT-ICR MS および CID FT-ICR MS により分析するとともに、CID FT-ICR MS 分析により得られた MS スペクトルから、サンプル中に含まれる分子のコア構造を推定した。コア構造解析の結果、As 分子を構成する主要なコア構造は 3 環

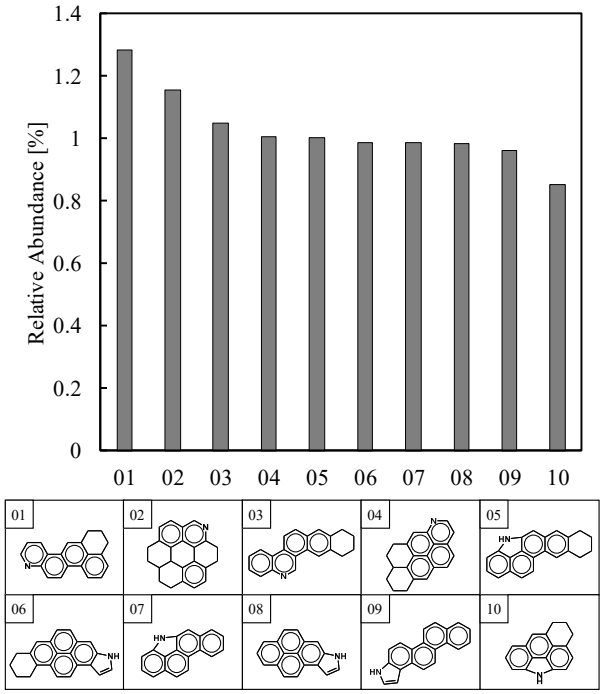


Fig. 4 Top 10 most abundant cores of assigned cores in As fraction.

および 4 環芳香族であることが確認され、既往の研究において提案されていた分子モデルと同様の結論が得られた。また、本研究にて提案したコア構造推定法を使用することにより、各コア構造の存在割合に関する情報も付与できることを示した。

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) A.G. Marshall and R.P. Rodgers, *Acc. Chem. Res.,* **37,** 53 (2004)., 2) D.C. Podgorski, *et al., Energy and Fuels,* **27,** 1268 (2013)., 3) K. Quan, *et al., Anal. Chem.,* **84,** 4544 (2012)., 4) T. Torii, *et al.,* 40th Petroleum-Petrochemicals Symposium of Japan Petroleum Institute, Kobe, Japan, November 2010, 1C02., 5) A.S. Mennito and K. Qian, *Energy and Fuels,* **27,** 7348 (2013)., 6) Y. Cho *et al., Energy and Fuels,* **27,** 1830 (2013)., 7) J.M. Sheremata, *et al., Energy and Fuels,* **18,** 1377 (2004)., 8) M.R. Gray, *et al., Energy and Fuels,* **25,** 3125 (2011)., 9) A. Karimi, *et al., Energy and Fuels,* **25,** 3581 (2011).

teratani.shogo@jgc.com

General presentations Room-C

C02-C05

Chair:Koichi Matsushita(ENEOS Corp.)

Tue. May 25, 2021 11:00 AM - 12:00 PM Room-C (online-c)

[C02] Catalytic cracking of VGO by multi-layered hierarchical catalysts using the CPP method

〇Naoki Matsuda[1], Shinya Matsuura[1,2], Hung Nguyen[1], Tadanori Hashimoto[1], Atsushi Ishihara Ishihara[1] （1. Graduate School of Engineering, Mie University, 2. Mie Prefecture Industrial Research Institute）

11:00 AM - 11:15 AM

[C03] Catalytic cracking of LDPE by ZSM-5 formed in GSR-silica using the CPP method

〇Koudai Mizuno[1], Hung Nguyen[1], Shinya Matsuura[1,2], Tadanori Hashimoto[1], Atsushi Ishihara Ishihara[1] （1. Graduate School of Engineering, Mie University, 2. Mie Prefecture Industrial Research Institute）

11:15 AM - 11:30 AM

[C04] Enhancement of toluene yield in methylation of benzene with methane catalyzed by Co/MFI zeolite

〇Akiho Otsuka[1], Hitoshi Matsubara[1], Keigo Kanehara[1], Etsushi Tsuji[1], Satoshi Suganuma[1], Naonobu Katada[1] （1. Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University）

11:30 AM - 11:45 AM

[C05] Construction of estimation model for pressure drop in the naphtha hydrotreating reactor and application for commercial operation

〇Teruyo Namba[1], Kazuo Idei[1], Daisuke Usui[1], Kazuhito Sato[1], Nobumasa Nakajima[1] （1. petroleum refining process group research &development center, cosmo oil Co., Ltd.）

11:45 AM - 12:00 PM

CPP 法を用いた多層階層構造触媒による VGO の接触分解

（三重大院工*・三重県工研**）○松田直樹*・松浦真也*,**・Nguyen Hung*・
橋本忠範*・石原　篤 *

１．緒言

近年、重質留分の軽質留分への接触分解は重要性が増しており、高活性で高選択的な触媒の開発が求められている。接触分解で用いられる触媒はゼオライトとマトリックスから構成されるが、高性能な触媒にはゼオライトだけでなく、マトリックスの開発が必要である[1-3]。

本研究では、酸機能をもつゼオライトによる高い分解能とメソ細孔をもつマトリックスによる拡散が期待できる多層の階層構造触媒を、ゾル-ゲル法を用いて調製した。キュリー・ポイント・パイロライザー(CPP)法を用いて、これらの触媒による VGO の接触分解を行い、触媒の構造および酸性質が転化率および生成物選択性に及ぼす影響を評価した。

２．実験

ゼオライト含有二層構造触媒の調製は、β ゼオライト(SiO_2/Al_2O_3=37) の存在下で有機テンプレートとしてリンゴ酸、シリカ源にオルトケイ酸テトラエチル(TEOS)を用いてゾル-ゲル法で作製した。ゼオライト含有三層構造触媒の調製は、二層構造触媒存在下、三層目となるゲル骨格補強シリカをゲル化させる方法で作製した[3]。ゼオライト含有階層構造触媒の表記は、3L-β-zeolite (Z25)を例にすると、層の数を 3L、ゼオライトの含有量の wt%を(Z25)と表記した。また、工業的な接触分解触媒のモデル触媒として、ゼオライトを 25wt%含むカオリン混合触媒を混錬法で作製した。触媒のキャラクタリゼーションとして、XRD、窒素吸脱着、NH_3-TPD、TEM および TG-DTA 測定を行った。

反応装置には、CPP 法を用いた。触媒を 1.0 mg、VGO を 0.2 mg 用い、キャリアガスに He (0.6MPa)、反応温度 500 ℃、反応時間 5 s の条件で行った。生成物は GC-FID で分析した。

３．結果および考察

窒素吸脱着測定より、BJH 法でのメソ細孔の細孔径分布を比較すると、細孔直径が 2L で 6.2 nm、3L で 5.4 nm に最も大きなピークがみられ、3L ではさらに 10.6 nm にもピークがみられた。この結果から、二層にすることでメソ細孔が多く形成され、三層にすることで、さらに大きなメソ細孔が形成されたことがわかった。また、表面積と細孔容積も β-ゼオライト単独と比べて 2L、3L でそれぞれ大きくなった。特に 3L では、表面積が 437 m^2/g、細孔容積が 0.86 cm^3/g と調製した触媒で最も高い値をとった。NH_3-TPD 測定の結果から、酸点の量はゼオライト含有量の減少にともない少なくなることが確認できた。

CPP 法による VGO の接触分解における触媒活性の結果は、3L(42%)>2L(33%)>β ゼオライト単独(29%)>カオリン混合触媒(24%)の順番になり、三層構造触媒で最も高い値をとった。生成物を構造別に分類したとき、β ゼオライト単独と比べて今回作製した触媒はいずれもパラフィンの生成物が減少し、オレフィンの生成物が増加したため、水素移行能力が抑制されたと考えられる。生成物の炭素数分布は、3L でガソリン留分である C5-C11 の割合が 64%と最も高い選択率を示した。β-ゼオライト単独では、ガソリン留分の割合が 51%と他の触媒と比べて低くなったことから、ゼオライトによるガソリン留分の過剰な分解が起こったと考えられる。さらに、β-ゼオライト単独と比べて今回作製した触媒では、オレフィン/パラフィン比、多分枝/単分枝比が増加し、RON 値が向上した。また、VGO の転化率と触媒の BJH 法での細孔容積との間には、決定係数が約 0.8 と強い正の相関がみられた。このメソ細孔容積の増加が転化率の向上に起因していると考えられる。

４．まとめ

窒素吸脱着測定より、二層、三層と層を増やすことで、表面積、細孔容積、細孔直径の値が大きくなり、メソ細孔が形成されていることが確認できた。今回作製した触媒の中で 3L は転化率、ガソリン留分において最も高い値をとった。また転化率とメソ細孔容積との間に正の相関がみられた。この結果から、活性は酸点量だけではなく、細孔の大きさにも関連していることが示唆された。

1) Matsuura et al., Appl. Catal. A, Gen.: 610 (2021) 117959. 2) Ninomiya et al., J. Anal. Appl. Pyrolysis 150 (2020) 104876. 3) Hayashi et al., Energy Fuels 2020, 34, 7448−7454.

CPP 法を用いたゲル骨格補強シリカ中に発生させた ZSM-5 による LDPE の接触分解

（三重大院工*・三重県工研**）○水野皓太*・Nguyen Hung*・松浦真也*,**・橋本忠範*・石原　篤*

1. 緒言

低密度ポリエチレン LDPE は、日常生活の梱包材として広く使用されており、プラスチック廃棄物の 2 番目に大きな発生源となっている。LDPE は分子量が非常に大きく処理が困難となっているため接触分解による原料への転換が求められている。接触分解触媒として強い酸点とマイクロ孔を持つゼオライトと弱い酸点とメソ孔を持つマトリックスを混合した混合触媒が用いられる[1-3]。

本研究では、ゼオライト調製時にゲル骨格補強法を適用することにより、メソ孔を有するシリカ中に均一に ZSM-5 ゼオライトを分散させた階層構造触媒を作製した。これらを用いた LDPE の接触分解をキュリー・ポイント・パイロライザー（CPP）法により解析した。

2. 実験

ゼオライト含有階層構造触媒は、コロイドシリカ、アルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、H_2O、テトラプロピルアンモニウムヒドロキサイド(TPAOH)を用いて水熱合成法で作製した。また、補強溶液として HMDS と無水酢酸溶液を用いた[4]。ゼオライト含有階層構造触媒の表記は、GSR-10HS-H-ZSM-5 (10HS)の場合、ゲル骨格補強法を表す GSR (Gel Skeletal Reinforcement)、SiO_2 に対する補強溶液の HMDS のモル比 HMDS/Si＝0.1 に 100 をかけた値として 10、HMDS の省略 HS、カチオンを表す H を ZSM-5 の前に表記する。触媒のキャラクタリゼーションは、XRD、XRF、窒素吸脱着および NH_3-TPD および TGA 測定を行った。

反応は CPP 法を用い、触媒 1.0mg、LDPE 0.2mg、反応温度 500℃、He 0.6MPa、反応時間 5 秒の条件で行い、生成物を直接 GC-FID で分析した。

3. 結果および考察

10HS 触媒はメソ細孔がほとんど観察されずミクロ孔の ZSM-5 のみからなり、転化率は最大の 37%を示した。ガソリン留分中の iso/n-比は 4.45、multi/single branch 比は 0.76 と高い値を示した。12HS 触媒では、ガス生成率が増加し、高い芳香族収率を示したことから、ガス状オレフィンの ZSM-5 中での環化反応が促進されたと考えられる。RON 値も 101 と最も高い値を示し、高い芳香族収率を反映している。一方、14HS 触媒ではメソ細孔だけが観察され、ZSM-5 の結晶シグナルは XRD では観察されなかったが、転化率は 16%と LDPE の分解活性を示した。このことから、XRD で観察できない ZSM-5 の微結晶が存在している可能性がある。この触媒では、ガソリン選択率は 54%と最も高く、O/P 比 4.57 と高い値を示し、RON 値が向上した。

LDPE の接触分解において、ZSM-5 結晶量が転化率に関係したが、ZSM-5 含有量に対する相対的な活性を評価するため、ZSM-5 の XRD シグナルの積分強度に対する転化率を評価した。10HS 触媒の XRD 積分強度を 1 として転化率が 37%とすると、12HS および 13HS 触媒では 71%および 77%となり、より高い値を示した。このことから階層構造とすることで、比較的大きな分解生成物の拡散が促進され、ゼオライト当たりの活性が向上したと考えられる。これらの触媒では、10HS 触媒と比較して、高いガス選択率、高い O/P 比、低い iso/n-比、低い multi/single branch 比が観察されることから、水素移行反応が抑制され、分枝生成物のさらなる分解が促進されたと考えられる。

4. まとめ

ゼオライト含有階層構造触媒による LDPE の接触分解を検討した結果、ZSM-5 結晶量が多いほど転化率が高い値を示すことが分かった。しかし、ZSM-5 当たりの活性を評価した結果、メソ孔をもつ階層構造触媒でより高い活性を示すことが分かった。これらの触媒では、オレフィンや芳香族が増加し、RON 値が向上した。

1) Matsuura et al., Applied Catalysis A, General 610 (2021) 117959. 2) Ninomiya et al., Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 150 (2020) 104876. 3) Hayashi et al., Energy Fuels 2020, 34, 7448−7454. 4) Mori et al., Catal. Sci. Technol., 2019, 9, 3614-3618.

Co/MFIゼオライトを触媒とするメタンによるベンゼンのメチル化におけるトルエン収率の向上

（鳥取大）○大塚 明歩，松原 仁志，金原 慶吾，辻 悦司，菅沼 学史，片田 直伸

１．緒言

当研究室ではCo/MFIゼオライトを触媒としてメタンによるベンゼンのメチル化($C_6H_6 + CH_4 \rightarrow C_6H_5\text{-}CH_3 + H_2$)が500～540 °Cで進行し，ベンゼン供給量を分母とするトルエン収率が3 %程度に達することを見出した[1]．量子化学計算から吸着ベンゼンがメタンの活性化に要するエネルギーを引き下げる機構が提案され，これまで用いてきたメタン気流中での前処理よりベンゼンを先に導入する前処理の方が高い活性をもたらすことが予想された．続いてCo/高[Al] MFI (Si/Al_2=22，[Al]=1.35 mol kg^{-1})では副反応であるメタンの脱水素($CH_4 \rightarrow C + 2H_2$)も進むため選択性が低く劣化も速いが，Co/低[Al] MFI (Si/Al_2=52，[Al]=0.61 mol kg^{-1})では初期活性は低いものの選択性と安定性が高いことがわかった．Co/低[Al] MFIでは脱水素が抑制されるので高温でも用いることが可能と予想される．そこで本研究では，Co/低[Al] MFIを触媒とし，前処理方法の変更による活性向上を試み，高*W/F*での反応のために触媒粉末の圧縮成型の影響を調べ，高温・高*W/F*で高い選択性を保って高い収率でトルエンを生成できることを見出した．

２．実験

Co/Al=0.6となるように硝酸コバルト水溶液をNH_4型MFIゼオライト(Si/Al_2=52，[Al]=0.61 mol kg^{-1})に含浸させ，70 °Cで撹拌，蒸発乾固，乾燥し調製した．得られたCo/MFI粉末をペレット状に圧縮成型，粉砕し，0.3-0.5 mmの大きさに整粒した．上記の粉末と整粒したものを反応に用いた．反応は内径10 mmの石英ガラス管に気体を上から下に流す固定床流通式で行った．触媒0.3または0.6 g [それぞれ*W/F* = 4.08または8.15 g h $mol_{total\ gas}^{-1}$に相当] を窒素流中650 °Cで処理後反応温度まで降温しメタンを30 min流してからベンゼンを導入 (前処理方式1)，または，酸素流中650 °Cで処理後400 °Cまで一旦下げ，メタンとベンゼンを30 min流してから10 °C min^{-1}で反応温度まで昇温(前処理方式2)という2通りの前処理の後，反応を開始した．反応温度は540-650 °Cで，P_{CH4} = 98.4 kPa，P_{C6H6} = 2.6 kPaで行った．生成物の定量は水素炎イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフで行った．以下，前処理・反応条件を (前処理方式1 or 2)-(触媒形状)-(反応温度/ °C)-(触媒量/ g) のように表記する．

３．結果および考察

Fig. 1にさまざまな条件におけるベンゼン供給量を分母とするトルエン収率の経時変化を示す．

前処理方式の異なる1-粉末-600-0.3と2-粉末-600-0.3を比べると，後者の方が高い活性を示した．前者の前処理方式1では600 °Cの高温でメタンのみを流通するため，この時点でメタンの脱水素により炭素質が生成し，触媒が失活していたと考えられる．後者の前処理方式2では低温でメタン・ベンゼンを流通してから昇温するため，まず活性点にベンゼンが吸着し，メタンの活性化に要するエネルギーを下げるためメタンが目的反応に使われ，副反応による炭素質生成が抑制され活性が高く保たれたと考えられる．

つぎに，高*W/F*で粉末状の触媒では反応管が詰まってしまうため整粒が必要となり，その影響を調べた．2-粉末-600-0.3と2-整粒-600-0.3を比べると，整粒によって収率が上昇したことがわかる．整粒によって触媒層内の粒子に均一に反応物が接触するようになったためと考えられる．

前処理方式2，整粒の条件で反応条件の影響を調べた．2-整粒-540～600-0.3の比較からわかるように，収率は反応温度とともに向上した．ただし650 °C (2-粉末-650-0.3)では劣化が見られた．そこで反応温度600 °Cにおいて高*W/F*で反応を行ったところ(2-整粒-600-0.6)，ゆるやかに劣化が見られるものの13%の収率を達成した．このときベンゼン環収支はほぼ100%で，生成物中の有機化合物は目的生成物(トルエンおよび微量のキシレン)と少量のエチルベンゼンのみであった．このように高い選択性を保って高い収率でトルエンが生成した．

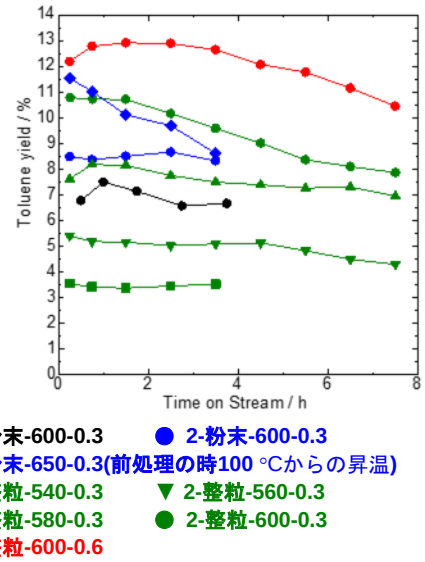


Fig. 1 さまざまな条件でのCo/MFI触媒上でのトルエン収率の経時変化．

謝辞 本研究の一部はJST，CREST (課題番号：JPMJCR17P1)の支援を受けた．

1) Nakamura, K. et al., *ChemCatChem*, **10**, 3806 (2018).

ナフサ水素化精製装置における
圧力損失推定モデルの構築と運転への活用

（コスモ石油）○難波（なんば） 照代（てるよ）・出井（いでい） 一夫（かずお）・薄井（うすい） 大輔（だいすけ）・佐藤（さとう） 一仁（かずひと）・中嶋（なかじま） 伸昌（のぶまさ）

１．緒言

ナフサ水素化精製装置の反応器では、運転変動以外の要因により、圧力損失（ΔP）の上昇による計画外の装置停止および触媒部分交換に至るケースが多い。我々は、既報にてΔP上昇要因を触媒層の空隙に蓄積する堆積物（スケール）と考え、ΔPの経時的な変化を推定するモデルを構築した[1]。そこで、そのモデルを本反応器のΔP推定にも適用し、実運用に活用したため、結果を報告する。

２．圧力損失推定モデル

水素化反応は触媒層（粒子層）に水素と原料油を流して行う二相流の反応である。粒子層における二相流での圧力損失推算には、Ergun式[2]、Larkins式[3]等が提案されており、Ergun-Larkinsの圧力損失推算式をベースに構築したΔPの経時変化を取り扱う圧力損失推定モデルを用いた。

本検討ではナフサ水素化精製装置反応器のΔP上昇は、スケールがｎ層の充填物粒子間の空隙を減少させるために起こると仮定して導いた式(1)の空隙率減少モデルを適用した。圧力損失推定モデルにおいて、運転日数に対するΔPの推定値（ΔP_{sim}）は、式(1)の個々の充填物層（ｎ層）における空隙率減少モデルをErgun式の空隙率に適用し、Ergun-Larkins式で得られる計算値（$\Delta P_{cal(n)}$）と機差補正係数（σ）から式(2)より求められる。尚、εが空隙率、S_{IN}は流入スケール化成分、S_{OUT}は流出スケール化成分、Rはスケール堆積比率、αは係数、ｔは運転日数である。

$$\varepsilon_{t(n)} = \varepsilon_{t-1(n)} - \alpha_{(n)} R_{(n)} (S_{IN} - S_{OUT})_t \qquad (1)$$

$$\Delta P_{sim} = \sum_{n} \Delta P_{cal(n)} + \sigma \qquad (2)$$

そして、この圧力損失推定モデルをベースにナフサ水素化精製装置の運転条件におけるΔPの経時変化を推定するシミュレーター（以後、DP-SIMと略記）を構築した。

３．DP-SIMの実運用結果

以下の図では、運転日数に対するΔP実測値とDP-SIMで算出したΔP推定値（ΔP_{sim}）を左軸に、一方、右軸に処理量を示す。まず図1では、スケールの持込みが無いと仮定のうえ、ΔPの推移（ΔP_{sim}）を推定した。その結果、ΔP実測値とΔP推定値は45日頃までは推移がよく一致しているものの、45日以降はΔP実測値が急上昇し、大きく乖離する結果となった。

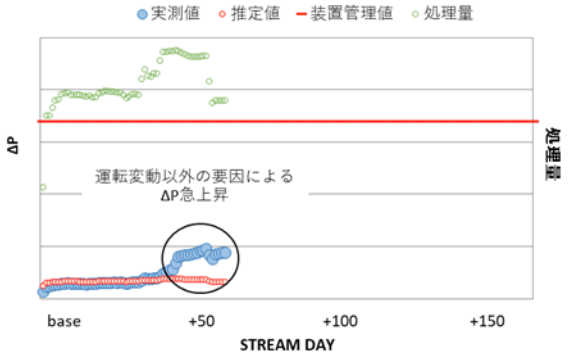


図1. 運転変動以外の要因で急上昇した
ΔPのDP-SIMによる解析結果

そこで乖離要因は、当該反応器の上流側の設備から持ち込まれたスケールが反応器の上部充填物層に堆積したと仮定し、ΔP実測値とΔP推定値が一致するスケール量を特定のうえ、各種パラメータを決定した。そのDP-SIMを用い、図2に示す通り、運転停止日までにΔP上限値に到達するような最大処理量を推定のうえ、推定通りの運用を行った結果、ΔP推定値と実測値が高精度で一致し、このDP-SIMがΔPを管理するうえで、有用なツールであること確認した。

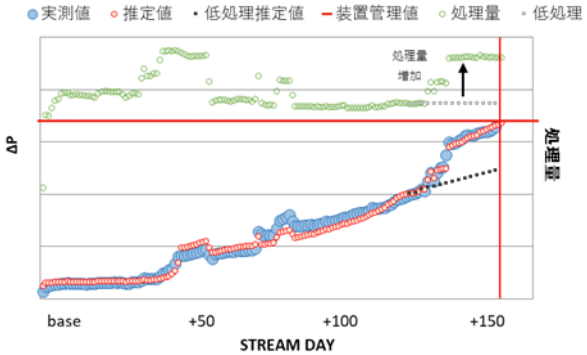


図2. DP-SIMによるΔP推定値と実測値との比較

1) 飯塚千絵ら，直接脱硫装置リアクターの圧力損失推定モデル構築に向けた検討，*第48回石油・石油化学討論会（東京）要旨集*，2018，129.
2) Ergun, S., FLUID FLOW THROUGH PACKED COLUMNS, *Chem. Eng. Prog.*, 1952, 48(2), 89-94.
3) R. P. LARKINS et al., Two-Phase Concurrent Flow in Packed Beds, *A. I. Ch. E. Journal*, 1961, 7(2), 231-239.

General presentations Room-C

C06-C07 Award lecture

Chair:Kotohiro Nomura(Tokyo Metropolitan University)

Tue. May 25, 2021 3:00 PM - 4:00 PM Room-C (online-c)

[C06] Toward the establishment of sustainable separation and recycling technology for asphalt mixtures -Rejuvenating aging bitumen by hydropyrolysis-

〇Kengo Akatsu[1], Kanou Yousuke[1], Akiba Shouichi[1] （1. Dept. of Civil Eng., Faculty of Production Eng., Nihon University）

3:00 PM - 3:30 PM

[C07] Development of produced water treatment technology and oily waste reduction technology to meet local needs

〇Keisuke Kojima[1] （1. Institute of Technology, Shimizu Corp.）

3:30 PM - 4:00 PM

アスファルト混合物の持続可能な分別再資源化技術の確立に向けて
－水熱分解法による老化アスファルトの若返り－

（日本大学生産工学部土木工学科）○赤津 憲吾・加納 陽輔・秋葉 正一

1. はじめに

1970 年代より，わが国では加熱アスファルト混合物（以下，混合物）の再資源化技術の開発が本格的に進められている [1]．現在，舗装工事により発生する既設舗装材（以下，発生材）の再資源化率は 99%を上回っており，約 6 割がアスファルト・コンクリート再生骨材（以下，再生骨材）として，再生用添加剤と新規素材を混合した再生加熱アスファルト混合物（以下，再生混合物）へと再利用されている [2]．一方で，再生混合物の需要の増加と原油の需要の軟質化に伴い，新規アスファルトの供給量は低下している．また，2015 年 9 月の国際サミットにより採択された「持続可能な開発目標（SDGs）12 持続可能な生産消費形態を確保する」の観点からも再生骨材の繰返し利用の需要はますます増加すると考えられる [3]．しかしながら，わが国の劣化と再生を複数回繰返した再生骨材は，今後も増加が予測される一方で，品質の維持再生が課題である．既に室内試験により劣化と再生を 3 回以上繰返した旧アスファルトは経年劣化を蓄積し，再生混合物はひび割れ抵抗性が低下する可能性が指摘されている [4),5]．以上から，今後，混合物の持続的利用を目指した新たな再資源化技術の開発が急務となっている．

筆者らは，常圧の熱水（80~90°C）と攪拌によるすりもみ作用を用いることで，発生材から旧アスファルトの被膜を除去した 1mm 以上骨材を回収する技術を開発した．この技術により回収した 1mm 以上の骨材は，新規骨材と同等の取り扱いができることを確認している [6]．しかしながら，1mm 未満の微粒分を含有する旧アスファルトには前述のとおり劣化が蓄積されており，持続的な循環利用に課題を残している．

そこで，アスファルトの軽質化と軟化の可能性が期待でき，超臨界水に比べて取り扱いが容易な 200°C~350°C の高温高圧水を溶媒として，“水を用いた老化アスファルトの若返り”を検討した [7]．その結果，劣化アスファルトの性状は反応温度 350°C・反応時間 15 分後において，新規アスファルトの規格に近づくことを確認した．しかしながら，この条件が，劣化したアスファルトを元の性状に回復させる最適な反応条件であるのか．ストレートアスファルトは原油の産地，採取時期や蒸留方法が異なれば，基本物理性状が同程度のストレートアスファルトでも化学的性状が異なることが知られており [8),9]，そのようなストレートアスファルトでも元の性状に回復させることが可能であるのか．さらに現在，再生混合物に用いている再生用添加剤による劣化したアスファルトの回復方法と比較して，高温高圧水による回復の優位性はどのようなものなのか．そして，高温高圧水により回復させたアスファルトを混合物に適用した場合，混合物の評価として最も重要な疲労ひび割れ抵抗性や耐流動性については問題がないのか．という学術的問いが未解明であった．本研究では，これらを課題としてそれぞれ焦点化し，実験結果による究明を試みた．

2. 試験概要

2.1. 水熱分解法

水の比誘電率とイオン積 [10]を Fig. 1 に示す．本研究に用いる 350℃近辺の高温高圧水は，有機物に対して，比誘電率が有機溶媒に匹敵する値まで低下することによる溶媒としての性能，高温による分解反応（熱分解）の性能 [11]，水素イオン・水酸化イオン濃度が増大する（イオン積の増大）ことによる加水分解の性能 [12] といった 3 つの相互作用が期待できる．現在，この性能を用い，食品およびプラスチック廃材から固形燃料を生成する技術などの研究が進められている [13]．なお，本研究では高温高圧水による劣化アスファルトの再生技術を「水熱分解法」と定義する．

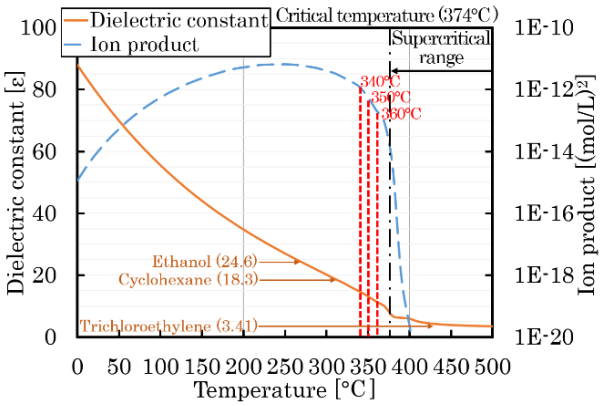


Fig. 1 Relationship between Temperature and Water Properties

Volume	1000ml
Allowable pressure	19MPa
Allowable temperature	360°C
Container material	SUS316
Heater method	Aluminum block heater
Applicable law	Small pressure vessel

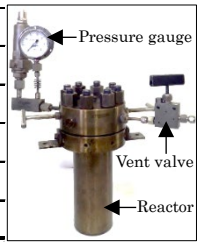


Fig. 2 Overview of Equipment

本研究で使用する装置の概要を Fig. 2 に示す．水熱分解法はまず，1000ml の密閉容器内に試料（50g）と各反応温度下で飽和水蒸気圧となる水量（水道水）を仕込み，密閉する．密閉容器側面にアルミブロックヒーターを設置し，昇温速度 3.5°C /分で各反応温度まで加熱する．各反応温度に到達後を反応時間とし，反応時間まで保温する．試料の回収は高温で空気に触れることを避けるために，自然放冷（70～90 分）により常温まで冷却した後，密閉容器から取り出す．なお，冷却後の試料は水分を含んでいるため，過熱水蒸気下（250°C・5 分）での脱水・乾燥により試料を回収した．

2.2. 試料条件

本研究で使用するストレートアスファルト（以下，ORG）の性状を Table 1 に示す．また，劣化アスファルト（以下，AGI）は均質な試料とするため，既報研究と同様，舗装調査・試験法便覧（JIS K2207）を参考に，ORG を回転式薄膜加熱試験（TFOT）で 5 時間，加圧劣化試験（PAV）で 29 時間反応させることより，針入度が目標値の 20 になるよう促進劣化した．なお，参考として，Table 1 に既報研究によるストレートアスファルトの性状を併記した．これより，ORG は既報研究のストレートアスファルトと比較して，アスファルテン分，レジン分が多く，芳香族分が少ない特徴を有しており，物理的性状においても多少異なるアスファルトであることを確認した．

本研究の水熱分解法の条件は既報研究を参考とし，反応温度 350°C を基本に，その近傍においてイオン積が低いが比誘電率が低く有機物への溶媒性能が高い 360°C，比誘電率が高いがイオン積が高く加水分解の性能が高い 340°C とした．

また，各反応温度下での最適な反応速度を確認するために，反

Table 1 Properties of Straight Asphalt (60-80) (ORG)

			Main research (ORG)	Previous report[7]
Penetration at 25°C		(1/10mm)	70	68
Softening point		(°C)	46.0	47.0
Ductility at 15°C		(cm)	100(+)	100(+)
Toluene solubles		(%)	99.92	99.98
Flash point		(°C)	356	362
Mass change rate after thin film oven test		(%)	(-)0.02	(+)0.10
Penetration ratio after thin film oven test		(%)	63.2	70.0
Penetration ratio after loss on heating		(%)	92	93
Density		g/cm^3	1.037	1.035
Composition	Saturates	(%)	3.4	5.0
	Aromatics	(%)	64.6	66.0
	Resin	(%)	17.2	16.3
	Asphaltenes	(%)	14.7	12.7

Table 2 Properties of Additives

Dynamic viscosity at 60°C		(mm^2/s)	1870
Flash point		(°C)	254
Dynamic viscosity ratio after thin oven test at 60°C			1.3
Mass change rate after thin oven test		(%)	-0.4
Density at 15°C		(g/cm^3)	1.0
Composition	Saturates	(%)	46.6
	Aromatics	(%)	48.2
	Resins	(%)	5.2
	Asphaltenes	(%)	0.0

応時間は 10・15・20 分とした．比較試料として ORG，AGI，AGI に再生用添加剤を加熱混合し，針入度を 60 まで回復した再生アスファルト（以下，Pen60），ポリマー剤（熱可塑性エラストマー）をストレートアスファルトに加熱混合し，軟化点や粘度を向上させた市販品のポリマー改質 II 型アスファルト（以下，Type 2）およびポリマー改質 III 型アスファルト（以下，Type 3）を用いた．再生用添加剤の性状は Table 2 に示すとおりである．

2.3. 試験条件

各試料の物理的性状，化学的性状，動的粘弾性状を評価することにより，水熱分解後の試料の特性を確認した．

(1) 物理的性状

各試料の物理的性状に及ぼす影響を針入度，軟化点，伸度（15°C）により確認した．なお，各試験は舗装調査・試験法便覧（JIS K2207）に準拠した．

(2) 化学的性状

各試料の化学的性状に及ぼす影響を赤外吸光度，組成分析，分子量分布により確認した．

赤外吸光度は，フーリエ変換赤外分光光度計（FTIR）を用いた全反射測定法（以下，ATR 法）により測定した．ここでは，酸化劣化に伴う酸素含有官能基（カルボニル基）の増加に着目し[14]，カルボニル・インデックス（以下，CI）を用いて評価した．

組成分析は，薄膜クロマトグラフ法（以下，TLC/FID 法）（JPI-5S-70-2010）により測定し，構成成分比率を用いて評価した．

分子量分布は，ゲル浸透クロマトグラフィー（以下，GPC 法）により相対的な分布の変化を評価した．

ここで，Type 2 および Type 3 は，含有するポリマー剤が試験機のロットに詰まる恐れがあるため，組成分析および分子量分布の測定は行っていない．

(3) 動的粘弾性状

各試料の動的粘弾性状に及ぼす影響をダイナミックシアレオメータ試験（以下，DSR 法）により確認した．なお，試験は舗装調査・試験法便覧（JIS K2207）に準拠した．測定する試験温度範囲は 0～70°C とし，角速度を 0.1～100rad/sec，ひずみを 10~70°C で 5%，0°C で 2%に設定し実施した．測定後，各条件における複素弾性率 G*，位相角 δ，疲労ひび割れ抵抗性の参考として|G*|・sinδ，耐流動性の参考として|G*|/sinδ を評価した[15]．

Table 3 Physical Properties

		Penetration (1/10mm)	Softening point (°C)	Ductility (cm)
340°C	(10)	47.4	53.7	50
	(15)	47.1	53.8	72
	(20)	48.8	53.0	100
350°C	(10)	45.0	53.7	47
	(15)	51.5	53.2	87
	(20)	50.6	52.6	96
360°C	(10)	51.4	53.0	89
	(15)	53.6	53.4	92
	(20)	50.9	53.0	90
ORG		70.1	47.9	100
AGI		21.5	59.5	6
Pen60		60.0	49.5	73
Type 2		54.0	63.5	100
Type 3		52.0	86.5	100

Table 4 Carbonyl Index(CI) and Composition

		Carbonyl Index (CI)	Composition(%) Small molecule←|→High molecular			
			Saturates	Aromatics	Resins	Asphaltenes
340°C	(10)	0.37	3.7	56.8	22.1	17.4
	(15)	0.32	3.7	56.3	22.5	17.6
	(20)	0.27	4.2	59.3	20.4	16.2
350°C	(10)	0.32	4.2	56.8	22.3	16.7
	(15)	0.31	4.0	56.6	21.4	18.0
	(20)	0.28	4.0	56.2	22.1	17.7
360°C	(10)	0.24	3.9	56.3	22.4	17.5
	(15)	0.24	4.1	57.6	21.3	17.0
	(20)	0.25	3.7	55.7	22.8	17.7
ORG		0.06	3.4	64.6	17.2	14.7
AGI		0.60	3.8	55.5	26.0	14.8
Pen60		0.51	4.2	57.9	24.2	13.6
Type 2		0.26				
Type 3		0.28				

3. 試験結果

3.1. 物理的性状

物理的性状の結果を Table 3 に示す．以降，各図表における反応後の試料の凡例は，反応温度に括弧書きで反応時間を付す（例えば，350°C・15 分を 350(15)）．

水熱分解後のアスファルトの針入度は，ORG，Pen60 に及ばないものの，全ての反応条件において劣化に伴い硬化した AGI と比較して大幅に増加し，Type 2 および Type 3 と同程度までの回復効果を確認できた．

水熱分解後のアスファルトの軟化点は，全ての反応条件において AGI と比較して低下し，回復効果を確認できた．なお，各反応条件における改質効果は，反応条件が異なってもあまり大きな差異が認められない結果となった．

水熱分解後のアスファルトの伸度は，全ての反応条件において AGI と比較して大幅に増加し，回復効果を確認できた．一方，Pen60 に用いた再生用添加剤は 73cm となり，AGI から大幅に増加したものの，ストレートアスファルトの規格値（100cm 以上）を満足する結果とはならなかった．

以上から，水熱分解後のアスファルトの物理的性状は，既報研究[7]と異なるアスファルトを劣化させても大幅な回復傾向を示し，特に，針入度および伸度は改質アスファルトに近い性状が得られる可能性を確認した．

3.2. 化学的性状

CI と，構成成分比率を Table 4 に示す．CI はその値が高いほど酸化度合が高いことを表しており，水熱分解後のアスファルトの CI は，全ての反応条件において AGI と比較して大幅に低下し，Type 2，Type 3 と同程度となった．これは，水熱分解法により，酸化還元反応が起こったために，アスファルトの酸化度合いが減少したものと考えられる．一方，Pen60 の CI は，AGI と大きな差異はない．この結果より，再生用添加剤は，AGI を軟質化させる効果があるが，アスファルトの劣化の原因の一つとされる酸化物の蓄積を減少させる効果がほとんどないことを示している．このことは，現行の繰返し再生を行った場合に酸化生成物が

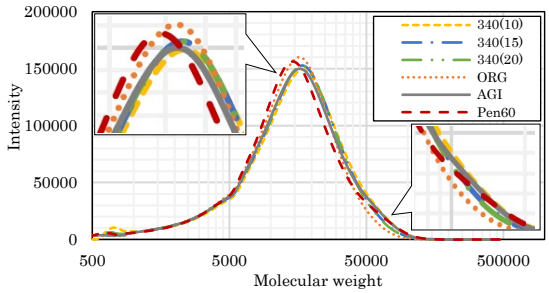


Fig. 3 Molecular Weight Distribution (340℃)

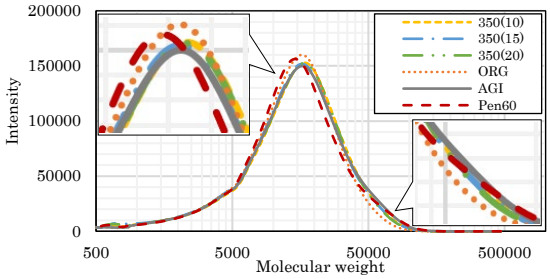


Fig. 4 Molecular Weight Distribution (350℃)

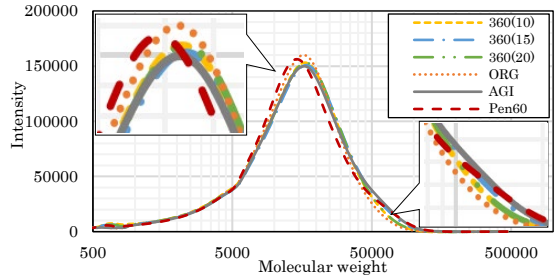


Fig. 5 Molecular Weight Distribution (360℃)

蓄積されていることを示唆している．また，Type 2，Type 3 は，ORG と比較して CI が高いが，これは製造過程においてストレートアスファルトとポリマー剤を加熱混合する際に酸化劣化が生じ[16]，CI が増加したものと考えられる．

構成成分比率において，AGI は ORG と比較して，芳香族分が 8.8%減少し，レジン分が 8.7%増加した．これは，劣化に伴う酸化物などの高分子成分が増加したことを示している．これに対して，水熱分解後のアスファルトの構成成分比率は，全ての条件において芳香族分が増加し，レジン分が減少する回復傾向を示した．これは，水熱分解法の有する溶媒，熱分解，加水分解の相互作用により，高分子成分が低分子成分に分解したためと考えられる．一方，Pen60 の構成成分比率も回復する傾向を示している．これは飽和分，芳香族分を多く含む再生用添加剤を用いているため，AGI の芳香族分を相対的に増加させ，レジン分を減少させているものと考えられる．また，各反応条件において，アスファルテン分の増加が見られる．これは，AGI の水熱分解中に，低分子成分が水に溶解，または気化したため，比率的にアスファルテン分が増加した可能性が考えられる．これより，各反応条件における水熱分解の回復効果は，反応条件が異なってもあまり大きな差異が認められない結果となった．

各反応時間による分子量分布（MWD）の変化を Fig. 3~5 に示す．まず，AGI は ORG と比較して，ピークが低い．また，45000~100000 の分子量が多く，その範囲における膨らみが認められ，これは劣化により高分子成分が増加したことを示している．これに対し，水熱分解後のアスファルトの分子量分布のほとんどは，AGI と比較してピークが高くなり，45000~100000 の膨らみが減少して回復傾向を示した．これは，水熱分解法の有する溶

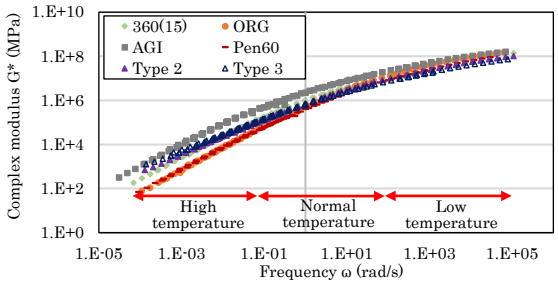


Fig. 6 Master Curve of Complex Modulus (G*)

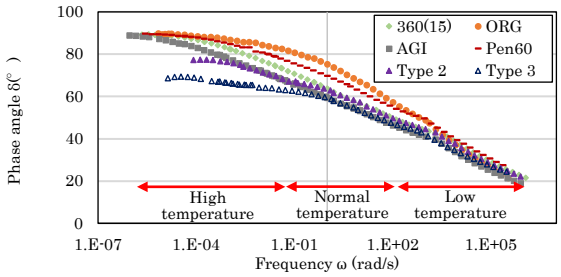


Fig. 7 Master Curve of Phase Angle (δ)

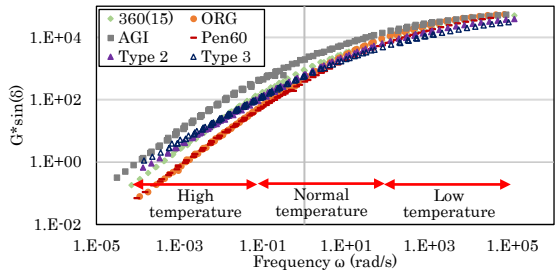


Fig. 8 Master Curve of |G*|・sinδ

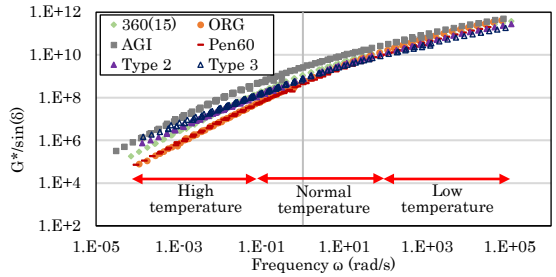


Fig. 9 Master Curve of |G*|/sinδ

媒，熱分解，加水分解の相互作用により，高分子成分が低分子成分に分解したためと考えられる．一方，Pen60 の分子量分布は，ピークが高いが ORG と比較して右側にある．また，45000~100000 の膨らみは AGI に近いことを確認した．これは，AGI に再生用添加剤を混合すると，低分子成分が増加する一方で，劣化により蓄積した酸化物などの高分子成分を減少させる効果がないことを示している．

以上から，水熱分解後の化学的性状は，劣化アスファルトに蓄積された酸化物などの高分子成分が低分子化することを示し，現行の再生用添加剤による劣化アスファルトの性状回復技術と比較して優位であることを確認した．

3. 3. 動的粘弾性状

時間温度変換則による複素弾性率（G*）のマスターカーブを Fig. 6 に，位相角 δ のマスターカーブを Fig. 7 に，|G*|・sinδ のマスターカーブを Fig. 8 に，|G*|/sinδ のマスターカーブを Fig. 9 に示す．なお，それぞれの図において，水熱分解後のアスファ

ルトは，各反応条件の中で，最も針入度の回復した 360(15)を代表試料とした．マスターカーブは 20°C を基準として，一つの曲線上とするために，各試験温度による周波数の結果を左右にシフトさせることで作製した．0.1~100rad/sec より低周波数側は，基準となる温度条件（20°C）より，比較的に高温域（40°C 以上）の結果から得られた値，高周波数側は，基準となる温度条件より，比較的に低温域（20°C 未満）の結果から得られた値となっている．そのため，本検討においては，図に示すように低周波数域を高温域（およそ 40~70°C），中間周波数域を常温域（およそ 20~40°C），高周波数域を低温域（およそ 0~20°C）として考察を試みた．

Fig. 6 の複素弾性率の結果から，水熱分解後のアスファルト 360(15)の剛性は，全ての温度領域で Type 2，Type 3 と同程度であることを確認した．

Fig. 7 の位相角の結果から，水熱分解後のアスファルト 360(15)の粘弾性状は，全ての温度領域で概ね Pen60 と AGI の間を示している．これより，水熱分解法後のアスファルトは ORG や Pen60 と比較して，弾性的性質の強いアスファルトであることを確認した．

|G*|・sinδ は混合物の疲労ひび割れ抵抗性と関連が深いものとして，Strategic Highway Research Program （SHRP，米国戦略的高速道路プログラム）で提案している値である [15]．規格（SUPERPAVE）では，PAV による劣化後のアスファルトを対象に，|G*|・sinδ が大きいほど疲労ひび割れ抵抗性が低く，小さいほど疲労ひび割れ抵抗性が高いとしている [17]．Fig. 8 において，まず，AGI は全ての温度領域で|G*|・sinδ が高く，疲労ひび割れ抵抗性が他の試料と比較して低い結果となった．これは劣化により増加した酸化物などの高分子成分が位相角を低下させたことから，延性が低下し，結果として AGI の疲労ひび割れ抵抗性を低下させたものと考えられる．ORG は高温域から常温域途中まで最も高い疲労ひび割れ抵抗性を有しており，低温域になるにつれ AGI と同程度の結果となっている．次に，Pen60 は，高温域から常温域で ORG と同程度の疲労ひび割れ抵抗性を有しており，低温域では AGI や ORG より疲労ひび割れ抵抗性の高い結果となっている．また，Type 2 および Type 3 は，常温域で ORG と Pen60 と同程度の疲労ひび割れ抵抗性を有しており，低温域になるほど疲労ひび割れ抵抗性が他の試料と比較してやや高くなる結果となっている．一方，水熱分解後のアスファルト 360(15)は，高温域から常温域で Type 2, Type 3 と同程度の疲労ひび割れ抵抗性を有しており，低温域では Pen60 と同程度の結果であった．

|G*|/sinδ は|G*|・sinδ と同様に，SHRP の規格に用いられ，混合物の耐流動性との関連が深いとされている [15]．規格では，|G*|/sinδ が大きいほど耐流動性が高く，小さいほど耐流動性が低いとしている [18]．Fig. 9 において，|G*|/sinδ は耐流動性に影響する高音域における傾向を確認した．まず，AGI は，全ての温度領域で|G*|/sinδ が高く，耐流動性が他の試料と比較して高い結果となった．これは劣化により増加した酸化物が位相角を低下させ，結果として AGI の耐流動性を向上させたと考えられる．ORG および Pen60 は高温域において耐流動性がほぼ等しく，耐流動性は他の試料と比較して低い結果となっている．また，Type 2 および Type 3 は高温域で ORG と AGI の間の耐流動性を有する結果となっている．一方，水熱分解後のアスファルト 360(15)は，高温域で Type 2，Type 3 と同程度の耐流動性状を有する結果であった．

4. まとめ

本研究では，劣化アスファルトに対する水熱分解の回復効果に関ついて，物理的性状，化学的性状，動的粘弾性状により各課題の究明を試みた．以下に各見当から得られた知見をとりまとめる．

- 劣化アスファルトに対して水熱分解を行うことにより，既往の研究と化学的性状が異なるアスファルトにおいても物理的性状が回復することを示し，反応温度 350~360°C・反応時間 15 分程度で各性状とも大幅に回復することを確認した．
- 劣化アスファルトに対して水熱分解を行うことにより，水熱分解法の有する溶媒，熱分解，加水分解の相互作用により，劣化により蓄積した高分子成分が低分子化し，劣化アスファルトに含有した酸化物が酸化還元により減少することを確認した．一方，現行の劣化したアスファルトの再生利用技術である，再生用添加剤を混合した劣化したアスファルトの再生は，低分子成分を増やすことで劣化したアスファルトのしなやかさを取り戻しているが，劣化により蓄積した酸化物などの高分子成分の分解ができない．したがって，水熱分解後の劣化したアスファルトの利用は，現行の再生利用技術と比較して，劣化と再生の繰返し利用に対して優位である可能性を示唆した．
- 水熱分解後の劣化したアスファルトは，疲労ひび割れ抵抗性の参考となる|G*|・sinδ の低温域において，ORG より低く，再生用添加剤を用いて回復したアスファルトと同程度の性状回復効果が認められた．また，耐流動性の参考となる|G*|/sinδ の高温域において，ORG より高く，改質アスファルトと同程度の性状回復効果が認められ，再生混合物へ利用できる可能性があることを示唆した．

今後，水熱分解法の実用化を目標とした試験機の改良や試験方法の改善を行う必要がある．また，現状のアスファルト混合物の課題である，劣化と再生を複数回繰返した劣化アスファルトに対する水熱分解法の適用を明らかにする必要がある考えている．

謝辞

なお，本研究をすすめるにあたり懇切なご指導を賜った国立研究開発法人土木研究所の新田弘之氏，川島陽子氏に感謝の意を表する．

References

1) Ministry of Land, Infrastructure, “Transport and Tourism, Road statistics annual report 2018,” (2018).
2) Japan Asphalt Mixture Association, “Asphalt mixture material statistics annual report 2017,” (2017).
3) The Environment Govrenment of Japan, “SDGs Utilization Guide,” (2019).
4) Kanou, T., Akiba, S., Kanou, Y., Yuzawa, S., Tayu, F., *J. Jpn. Soc. Civil Eng.*, **71**, (3), I_73 (2015).
5) Kawakami, A., Kawashima, Y., Nitta, H., Terada, M., Yabu, M., *J. Jpn. Soc. Civil Eng.*, **73**, (3), I_155 (2017).
6) Kanou, Y., Akatsu, K., Akiba, S., *J. Jpn. Soc. Civil Eng.*, **72**, (3), I_61 (2016).
7) Kanou, Y., Akatsu, K., Akiba, S., *J. Jpn. Soc. Civil Eng.*, **74**, (3), I_53 (2018).
8) Japan Asphalt Association, “ASPHALT 191,” Japan Asphalt Association, Tokyo, (1997), p.1-33.
9) Nakajima, S., Deguchi, T., Saitou, A., *Society Rubber Sci. Technol. J.*, **72**, (1), 10 (1999).
10) The Japan Society of Mechanical Engineers, “JSME Steam Tables 1999,” Maruzen Co., Tokyo (1999), p. 22, p. 25.
11) Sato, N., Daimon, H., Fujie, K., J. Jpn. Soc. Waste Management Experts, 13, (1), 1 (2002).
12) Goto, M., J. Jpn. Soc. Food Eng., 19, (1), 1 (2018).
13) Okajima, I., Kawase, N., Shimizu, T., Tamura, K, Kanno, N., Kawajiri, S., Sako, T., J. Jpn. Institute Energy, **91**, (10), 998 (2012).
14) Kawashima, Y., Nitta, H., Nishizaki, I., Hosou, 51, (6), p.29-33 (2016).
15) Japan Asphalt Association, “ASPHALT 190,” Japan Asphalt Association, Tokyo, (1997), p.3-18.
16) Uesaka, K., Sugiura, M., Yamanokuchi, H., Maruyama, T., S., *J. Jpn. Soc. Civil Eng.*, **11**, 155 (2006).
17) Maehara, H., Takahashi, O., Akutagawa, N., *J. Jpn. Soc. Civil Eng.*, **12**, 73 (2007).
18) Nitta, H., Nishizaki, I., Konagai, A., Ito, M., *J. Jpn. Soc. Civil Eng.*, **10**, 233 (2005).

現地ニーズに則した石油随伴水処理技術と油性廃棄物の減量化処理技術の開発

（清水建設(株) 技術研究所）○小島（こじま） 啓輔（けいすけ）

１．はじめに

産油国の石油産業由来の大きな環境問題には、原油生産に伴う石油随伴水（Produced Water ; PW）と、油井及び製油過程で発生する油性廃棄物の 2 つが挙げられる。

オマーンにおいては、原油 1 に対して PW が 8～10 と膨大であるため、製油所等の工業廃水処理のような既存の施設の適用は困難である。つまり一般的な工場廃水の処理技術よりも格段に簡易で低コストの処理技術が必要とされている。また中東諸国ではその過酷な気象条件から、熱や埃に弱い精密機器等の使用が制限される。さらに、プラントの運転管理を行うのは近隣諸国からの外国人労働者（ワーカー）であるため、その作業能力にも制約が生じている。これらの状況を踏まえ、現地のニーズとして「高度な技術を用いた複雑な装置」よりも「簡易でかつ汎用性と効率の高い処理システム」が求められている。このようなオマーン側のニーズを背景に、我々はPWの処理技術について検討を行い、「簡易で高効率な処理システム」を開発し、その有効性を示してきた[1)]。さらに PW を高度処理し灌漑利用することで、水不足問題の解決に貢献できることを示してきた[2)]。しかしながら、汎用性のあるシステムであるためには、様々な水質の PW に対応できることが求められている。本報では、石油増進回収技術が適用された「ポリマーを含有する石油随伴水（Polymer Flood Produced Water ; PFPW）」に対する処理の事例を示すとともに、PW の高度処理の際に発生する RO 装置からの濃縮水の有効利用についても検討を行った。

一方、原油貯蔵タンクのスラッジや油田掘削時に排出される油系掘削泥水等を代表とする油性廃棄物の発生量は増加傾向にある。これらの処理については、これまでに熱脱着処理や生物浄化による処理を行って来ているが、技術的な制約から充分な量の処理が行えず、未処理の油性廃棄物が大量に蓄積しているのが現状である。ここでは、油性廃棄物の確実な処理が可能な方法として過熱水蒸気を用いた炭化処理技術の適用に関して紹介する。

２．ポリマーを含有する石油随伴水の処理[3)]

オマーンにおいて、ケミカル圧入法、特に増粘剤であるポリマーを溶解させた随伴水の再注入法が適用され始めたことにより、生産される PW の水質に変化が出て来ている。このポリマーを含有する石油随伴水(PFPW)は、随伴水中の油滴のエマルジョン安定性が進んでいることが報告されている。また、PFPW の粘度が高いことが処理の妨げとなっており、従来の処理方法での対応が困難となっている。ポリマーが混入していない PW では、ポリ塩化アルミニウム（Aluminum polychloride ; PAC）による凝集処理が有効であったが、PFPW においては PAC よりも硫酸バンド（aluminum sulfate ; AS ）が効果的であった。図 1 は PFPW に対して、PAC と AS による凝集比較を行った様子を示したものである。この図から解るようにポリマーが PW に混入することにより、PAC の効果が低減している。AS 及び PAC の凝集効果に影響を与えると考えられる要因を「増粘剤」「油分」「アルカリ度（＝無機炭酸）」と推定し、これらをパラメータとして凝集試験を行った結果、ポリマーと無機炭酸が共存していた場合にのみ PAC よりも AS の凝集効果が高いことが示された。これは、同じアルミニウム濃度を添加した場合に、AS の方が PAC より多くの無機炭酸を消費することに起因する。その結果、液中に多くの H^+が存在し、ポリマーの解離基間静電反発エネルギーを抑制したことで PFPW の粘性を低下させ、少量での凝集効果が発揮していると考えられる。

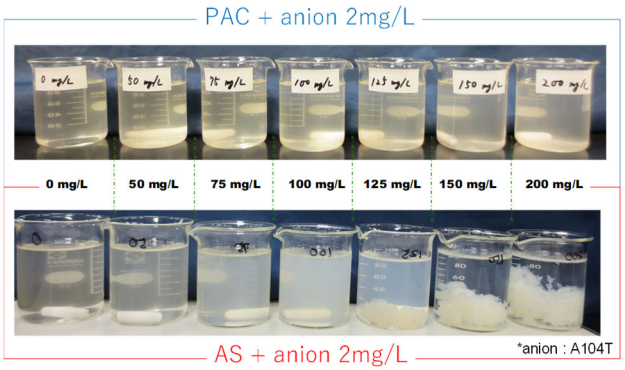


図 1　PFPW における PAC および AS の凝集効果の比較

これらの知見を元に、パイロットプラントによる PFPW の処理試験を行った。図 2 は、我々がこれまでの技術開発の結果提案してきた「簡易で高効率な処理システム」の基本フローである。なお、今回対象とした PFPW は、実サイトのトラブルにより Corrugated Plate Interceptor (CPI) を通っていない PFPW であったために非常に油分濃度が高く、本パイロットプラントの設計スペックをオーバーしていた。通常、凝集浮上処理で未除去の油分は、次段階のアンスラサイト濾過処理により除去することは可能であるが、濾過処理への負担を軽減するため、二次凝集処理を行う仕様に変更し、一連の処理フローを原水(RW) ⇒ 凝集浮上分離処理(NF) ⇒ 二次凝集処理(2F) ⇒ アンスラサイト濾過処理(AF) ⇒ 活性炭吸着処理(AC)とした。試験結果を図 3 に示す。原水中の油分は、凝集浮上分離処理および二次凝集処理によりほぼ全て除去された。また粘度成分である

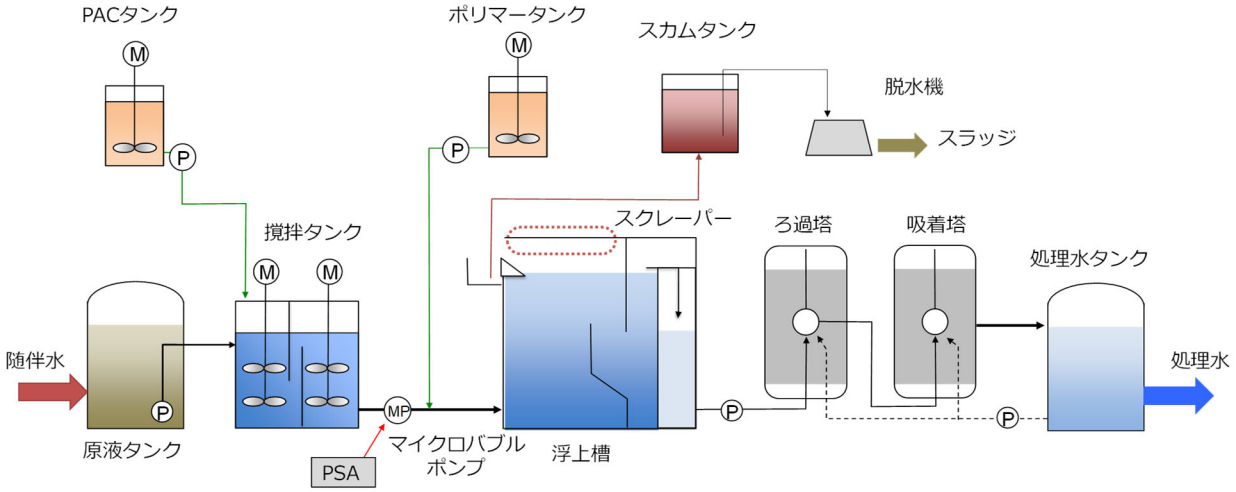


図 2　パイロットプラントの基本処理フロー

ポリマーがこの最初の凝集処理により除去され 1 cP まで低下している。CPI を通っていない未処理 PFPW のため、溶解性 COD 成分が高かったと推測され、最初の凝集浮上分離処理および濾過処理では 40%だけが除去され、残りの溶解性 COD 成分は活性炭吸着処理により除去された。このように、凝集剤として AS を適用し、また二段階の凝集処理を実施することによって良好な処理がされていることが示された。したがって、PW にポリマーが含まれていたとしても、基本フ ローを大幅に変更することなく、「簡易で高効率な処理システム」を維持することができ、汎用性のあるシステムであることを示した。

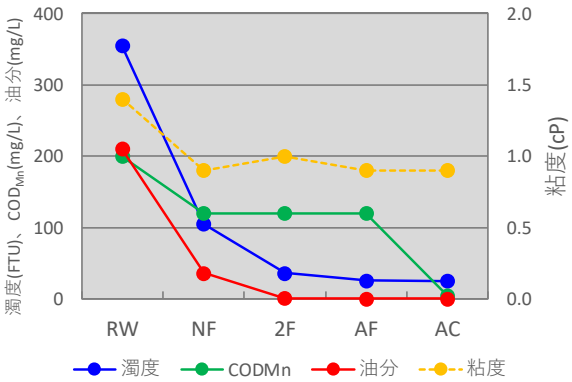


図 3　PFPW のパイロットプラントを用いた処理工程における各水質項目の推移

3．濃縮水の有効利用に関する検討 [4)]

PW を RO 膜を用いて高度処理することで、処理水を灌漑利用など様々な用途に利用することが可能となる。経済的・技術的な観点から RO 膜を用いて高度処理するためには、できる限り塩濃度が低い PW がよいと考えられる。オマーンにおける PW の塩濃度は地域によって異なり、0.42～23.4%と大きな幅を示す。したがって、PW を RO 膜で処理することによって、少なくとも約 1%以上の塩を含む濃縮水が発生する。ここでは、濃縮水が有する塩を利用した塩析について検討した。

図 4 は、A 重油を含む模擬 PW に塩化ナトリウム(NaCl)を加え、塩濃度を変更したものである。この図より NaCl を添加しなかった模擬 PW は、油分がエマルション状になっているため白濁している。一方、NaCl 添加後は塩析が生じ、視覚的にも明らかに塩濃度の増加に伴い白濁具合が減少しており、液面に油分が浮上しているのを確認できた。液面に浮上した油分は回収除去できるものとし、液中に残る油分濃度から油分回収率を計算すると、塩濃度が増加するに伴い液中の残存油分濃度が減少し、油分回収除去率が増加した。油分回収除去率はある一定値に漸近する傾向がみられ、本実験の場合，塩濃度が 4%で回収除去率が 91.9%であり、塩濃度が 4%以上で 90.1～95.6%の回収除去率を示した。この傾向は、初期油分濃度が異なっても確認することができた。すなわち、処理対象の PW よりも高い塩濃度を示す濃縮水を PW に混合することで、塩析により油分を回収除去でき、凝集処理の対象油分濃度を低減することが可能であることが示された。

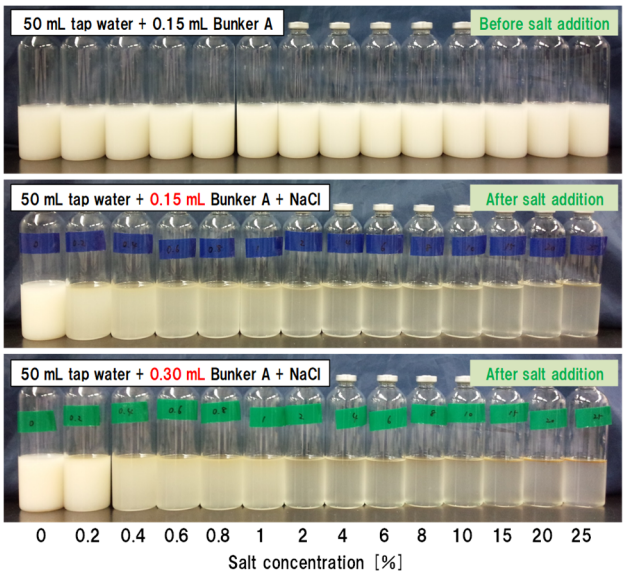


図 4　塩濃度の違いによる模擬 PW の懸濁状況の違い（上:A 重油 0.15 mL 添加＋塩の添加無し、中:A 重油 0.15 mL 添加＋塩の添加有り、下:A 重油 0.30 mL 添加＋塩の添加有）

塩析により油分が分離し、凝集処理前に油分除去できることが示された一方で、塩濃度が上昇したことによる、凝集処理への影響が懸念されるため、塩濃度を 1～20%とした場合の模擬 PW に対する PAC の必要添加濃度を検証した。図 5 は一例として、塩濃度 0%と 1%の模擬 PW に対する凝集処理結果である。塩を添加していない系では、PAC を 30 mg/L となるように添加することによって油分濃度が未検出になった。一方、塩を添加した系では PAC を 10 mg/L となるように添加することによって良好な凝集処理が確認され、油分濃度は未検出となった。濁度については、塩を添加していない系では PAC の添加濃度を 50 mg/L としても 8.8 FTU であったが、塩を添加した系では、PAC を 20 mg/L となるように添加すると 0.03～0.86 FTU と大幅な減少傾向が見られた。油分と同様、少ない PAC 添加量で良好な凝集処理が得られているのが示された。全有機炭素(TOC)については、塩を添加していない系で PAC 添加濃度を 50 mg/L にしたときに最小値 10 mg/L を示した。一方、塩を添加した系では、PAC 添加濃度が 20 mg/L の時点で 7.8～10 mg/L の範囲を示し、良好な凝集処理が得られることが示された。以上より、塩として NaCl 濃度が高くなったとしても、PAC による凝集処理には悪影響を及ぼさないことが示された。したがって、濃縮水を PW と混合することで、塩析により凝集処理対象の油分濃度を低下させることができ、さらに凝集処理に必要な PAC の添加量をも低減させることが可能であると考えられた。この結果は、NaCl 以外の塩についても同様の結果が得られている。

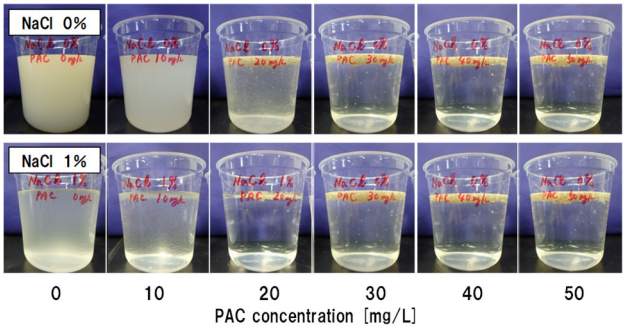
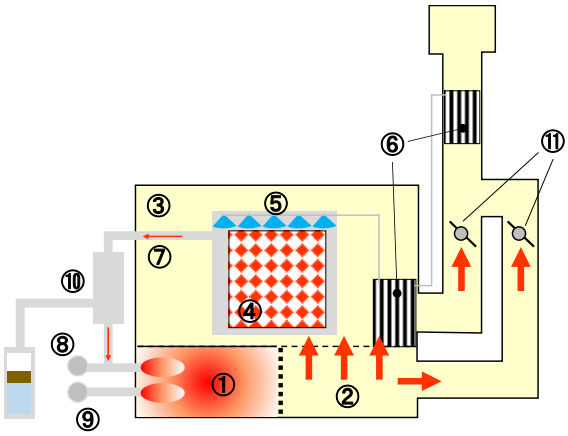


図 5　塩濃度 0%と 1%の模擬 PW に対する PAC の凝集処理結果

4．過熱水蒸気を用いた炭化処理 [5),6)]

図 6 は、炭化処理装置の概念図である。処理開始時は、補助燃料として灯油を用い、加熱を行った。過熱水蒸気は、水道水を排気ダクト内に供給して作成し、3 mL/min で加熱処理部に導入させた。加熱により油性廃棄物から発生したガスおよび水蒸気はオイルコンデンサーで冷却し、油分と水を回収した。一方、残留したオフガスは、加熱用燃焼室に導入し燃焼に利用した。燃焼ブロワ風量と補助燃料燃焼とオフガス燃焼の切り替えは、制御回路で自動運転とした。排気ダクトには、排ガス中に存在すると考えられる亜硫酸ガスを除去するため乾式脱硫装置を設置した。加熱の制御は、加熱用燃焼室、加熱処理部、試料ボックス内を温度モニタリングし自動制御とした。試料ボックスの温度が所定の温度になったときに、加熱を停止した。過熱水蒸気とは、操作圧力下で沸騰した水蒸気(常圧下では 100℃の水蒸気)をさらに加熱して沸点以上の温度とした無色透明の気体のことである。この過熱水蒸気は、空気を介さずに熱を対象物に直接与えられるため概ね無酸素で加熱が可能である。空気加熱が対流伝熱のみであるのに対して、過熱水蒸気は凝縮伝熱、対流伝熱、輻射伝熱といった複合の伝熱特性により非常に高い熱エネルギーを有しているため、空気加熱よりも熱効率が優れているといった特性を示す。以上より、過熱水蒸気を炭化処理に併用することで、効率的に多量の熱を与えることが可能となり、これまで炭化処理に適さなかった湿潤な廃棄物に対しても処理が可能となると考えられる。過熱水蒸気の利用は配管の汚れや閉塞を防止する効果もあるため、効率的な油資源の回収という観点でも有効である。



①燃焼室、②燃焼ガス室、③加熱室、④熱分解室、⑤過熱水蒸気噴射ノズル、⑥過熱水蒸気発生器、⑦水蒸気＋オフガス、⑧ブロアー、⑨補助バーナー、⑩オイルコンデンサー、⑪炭化温度調整ダンパー

図 6　炭化処理装置の概要

図 7 は、油田サイトにある油性廃棄物処理場のオイルピットに堆積しているオイルスラッジ 32 kg を炭化処理した結果である。オイルスラッジの油分濃度として全石油系炭化水素（Total Petroleum Hydrocarbon；TPH）で 881,000 mg/kg-dry であったものが、炭化処理によって 6 mg/kg-dry まで減少させることができ、ほぼ 100%の油分除去を達成している。この時、油分の回収率は 52.2%であった。強熱減量は、94.7%から 42.3%へと減少している。炭化処理後の残渣に残存している強熱減量は、炭化処理によって炭となった成分である。最終的に、残渣は 1.6 kg となり、95.0%の減量となった。なお、他の油性廃棄物に対して実施した炭化処理でも同様の結果が得られている。

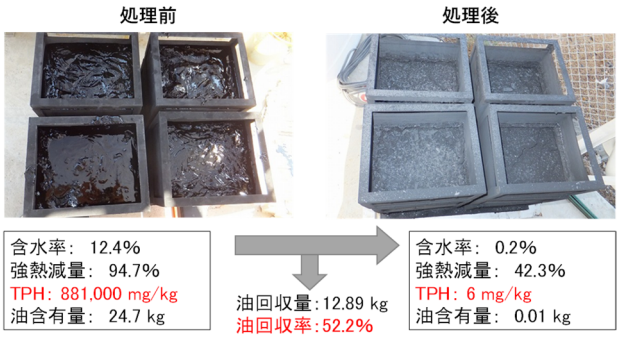


図 7 オイルピットに堆積しているオイルスラッジの炭化処理前後の状況

図 8 は、原油貯蔵タンクスラッジの油田サイト内での処理フローの一例である。オイルタンクスラッジを集積するためのコンクリート製ピット(オイルピット)を設置しており、オイルスラッジから浮上してくる油を回収している。浮上油回収後に堆積しているオイルスラッジは、乾燥後にミックスピットで周辺の砂と混合され見かけ上の油分濃度を減少させ、砂混合スラッジとして再度乾燥させる。最終的に砂混合スラッジは汚染土壌集積場に油汚染土壌として移されている。この処理フローと、炭化処理の結果を考えると、浮上油回収後に堆積しているオイルスラッジに対して炭化処理を実施することで、確実な油分除去と廃棄物の減量化が可能であり、且つ後段の処理工程を省略することができるという利点が生まる。

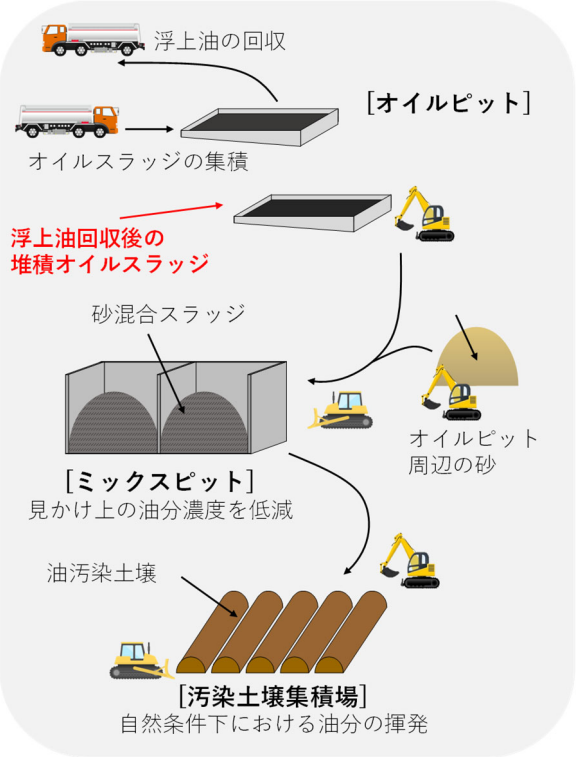


図 8 原油貯蔵タンクスラッジの油田サイト内処理フロー

本炭化処理装置は、試料室に油性廃棄物をいれて、稼働スイッチを押すだけという取り扱いが非常に容易のものとなっている。油性廃棄物の減量化処理においても「簡易でかつ汎用性と効率の高い処理システム」を提案することができた。

５．まとめ

これまでの蓄積してきた技術開発成果をもとに、新たに生じる課題に対しても、既存のシステムを基本とした処理方法を提案することで、現地ニーズである「簡易でかつ汎用性と効率の高い処理システム」を提供することが可能であることを示した。

我々は、処理技術の開発と並行し「石油随伴水処理水を利用した栽培産業の可能性検討」も行っている。これは、PW の処理水を水資源としてとらえ、水不足の解消と同時に新規産業の創出を狙ったものである。現在、栽培産業（灌漑/藻類培養技術）と、PW 処理技術、油性廃棄物処理技術を組み合わせることにより、油田サイトのような隔離されたインフラ設備の不十分な地域でも独立した事業性を確立できる「グリーンファーム構想」（図 9）の提案活動を実施している。

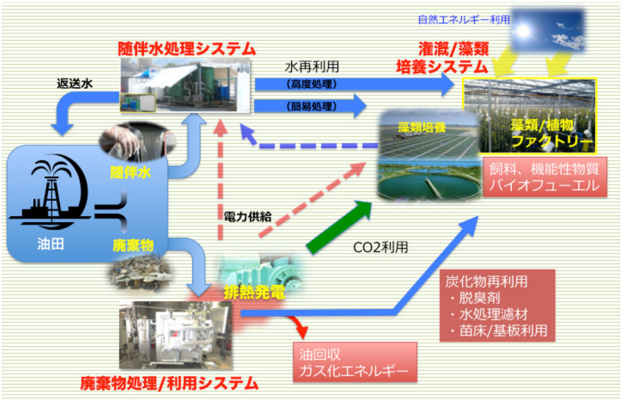


図 9 グリーンファーム構想の概要

謝辞

本研究の一部は、(一財)JCCP 国際石油・ガス協力機関が実施した産油国石油産業基盤整備事業「油田随伴水の処理とその利用に関する技術開発（オマーン）フェーズⅡ」、「製油所廃棄物の処理に関する共同事業（オマーン）」の一環として実施された。

参考文献

1) Tasaki, M., Okamura, K., Sueyoshi, M., Al-Maamari, R. S., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **56** (6), 406 (2013).
2) Kojima, K., Tasaki, M., Okamura, K., Sueyoshi, M. N., Al-Maamari, R. S., *JSCE(G)*, **71** (2), 62 (2015).
3) Kojima, K., Tasaki, M., Okamura, K., Sueyoshi, M. N., Al-Maamari, R. S., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **57** (6), 276 (2014).
4) Kojima, K., Tasaki, M., Okamura, K., Sueyoshi, M. N., *JSCE(G)*, **73** (7), 429 (2017).
5) Kojima, K., Okamura, K., Tasaki, M., Sueyoshi, M. N., Al-Maamari, R. S., *JSCE(G)*, **73** (3), 121 (2017).
6) Kojima, K., Okamura, K., Tasaki, M., Sueyoshi, M. N., Al-Maamari, R. S., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, Accept (2021).

General presentations Room-C

C08-C11

Chair:Kazuyuki Komori(Cosmo Oil Co., Ltd.)

Tue. May 25, 2021 4:15 PM - 5:15 PM Room-C (online-c)

[C08] Selection system of removal chemical by HSP for fouling derived from heavy oil

〇Tomokazu Sekine[1], Manabu Sakurai[1] （1. EBARA Industrial Cleaning Co., Ltd.）

4:15 PM - 4:30 PM

[C09] A review on oil price, break-even cost, oil production, and remained recoverable reserves in the 21st century

〇Masaru Ihara[1] （1. JOGMEC Administration &Training Dept.）

4:30 PM - 4:45 PM

[C10] Creating a system for new business creation -Utilizing the technological assets in major energy companies-

〇Yasuaki Iwata[1] （1. Idemitsu Kosan Co.,Ltd）

4:45 PM - 5:00 PM

[C11] Business portfolio transition strategy

〇Tomoya Kurihara[1] （1. Idemitsu Kosan Co., Ltd.）

5:00 PM - 5:15 PM

HSPを使用した重質油汚れ除去薬剤の選定システム

（荏原工業洗浄）　○関根（せきね） 智一（ともかず）・桜井（さくらい） 学（まなぶ）

１．緒言

HSP（Hansen Solubility Parameter）は，ハンセン溶解度パラメータと言われ，3成分（分散項 D、極性項 P、水素結合項 H）の値から，溶媒と溶質の親和性を評価できる[1)]。ここでは，実際の重質油を汚れの指標として HSP を求め、またその除去薬剤の HSP との相関から，最適な除去薬剤の選定方法を紹介する。

２．HSP を導くまでの手順

HSP の計算方法は様々あるが，ここではハンセン溶解球法を紹介する。本法は化学構造が不明な物質の HSP を算出するのに使われる。ここで使用する重質油の１つ SDA は，溶剤脱れき（Solvent De-Asphalting）と呼ばれ，減圧残油（VR：Vacuum Residue）をペンタンなどの溶剤を使って，軽質留分（DAO：De-Asphalted Oil）と残渣油である SDA ピッチに分解するもの[2)]であり，SDA ピッチはその残渣，つまり原油の最終残渣物である。（常温で黒色光沢をもつ固体）

３．試験内容

（１）溶解試験用溶剤の選定

本法の目的は、除去対象物のハンセン溶解球の中心座標と大きさ(半径)を決定することである。使用する溶剤の一部を紹介すると，トルエン，キシレン，エチルベンゼン等が挙げられる。

（２）除去対象物（汚れ）の HSP 計算

上記溶解試験で 1(溶解)および 0(未溶解)の結果が複数得られれば、除去対象物（汚れ）の HSP 計算が可能である。専用ソフト「HSPiP」に試験で使用した溶剤の欄に，1 または 0 の全結果を入力すれば，ハンセン溶解球の座標（球の中心）および半径が得られる。表 1 にその結果を示す。

表１　重質油（汚れ指標）の HSP

重質油	分散 D	極性 P	水素結合 H	R_0
VR	19.1	3.40	4.96	2.00
SDA ピッチ	18.7	3.75	2.81	3.00

表 1 の R_0 は，ハンセン溶解球の半径を表し，相互作用半径と呼ばれている。

（３）汚れ除去薬剤の選定

汚れ除去に有機溶剤が使用できれば検討はここまでであるが，当社は最も好適な薬剤を「非危険物」に選定した。これは消防への届出や指定数量管理などが不要であり，工程上のメリットが大きいためである。

（４）汚れ除去薬剤の HSP の計算

次に汚れ除去薬剤の HSP 計算を行う。別途選定した溶剤を使用し，３(１)項と同様に溶解試験を行う。ここでは液体と液体の混和を観ることになる。判定としては，混合液が均一になれば 1，層分離や乳化が起こった場合は 0 とする。そして同様に除去薬剤のハンセン溶解球の中心と半径を同様に取得する。表 2 にその結果を示す。

表２　汚れ除去薬剤の HSP（一例）

汚れ除去薬剤	分散 D	極性 P	水素結合 H	R_0
EBAFOSE-9500	18.2	2.30	4.96	2.60
EBAFOSE-9900E	11.9	4.29	10.0	15.6

４．重質油汚れの溶解性判定

本項が汚れ除去薬剤の選定に必要不可欠なものとなる。まず，重質油汚れの HSP と除去薬剤の HSP の距離 Ra を次式により計算する。

$$Ra = [4(D_1-D_2)^2+(P_1-P_2)^2+(H_1-H_2)^2]^{1/2} \quad 式1$$

ここで，D_1 は汚れの D 値，D_2 は薬剤の D 値をそれぞれ示し，P，H についても同様である。

次に，汚れと除去薬剤両者の相対エネルギー差である RED（Relative Energy Difference）を次式により求める。

$$RED = Ra/R_0 \quad 式2$$

ここで，Ra は式 1 における計算値，R_0 は薬剤の相互作用半径を示す。RED の値が 1 以下であれば溶解可能と判定し，1 を超える場合は溶解不可と判定する。HSP の考え方は両者の差が小さいほど溶解するという理論に基づいているため，RED が 0 に近いほど溶解性も大きくなることになる。

５．結果と考察

表 1, 表 2 の値を式 1 および式 2 を用いて RED を算出した。その結果を表 3 に示す。表 3 の RED の結果から，SDA ピッチは-9900E が溶解可能と判定された。溶解可否結果は数値に一致した。

表３　重質油（汚れ指標）と除去薬剤の RED

重質油	除去薬剤	Ra	R_0	RED
SDA ピッチ	EBAFOSE-9500	2.78	2.60	1.07
	EBAFOSE-9900E	15.4	15.6	0.99

その後の評価でも，RED が小さいほど汚れの最大溶解濃度も高くなる確認ができた。理論通りの結果であり，本目的に HSP 法は好適であった。

引用文献

1）豊増孝之，The TRC News, 201810-01
2）田中鉄也，三菱重工技報，48,（3），34（2011）

C09 21 世紀に入ってからの油価、採算コスト、産油量、残存可採埋蔵量を考える

A review on oil price, break-even cost, oil production, and remained recoverable reserves in the 21st century

（石油天然ガス・金属鉱物資源機構）〇伊原 賢（いはら まさる）

90 年代は 20ドル/バレル前後と安定推移していた油価は、2003 年に入ると 30ドル/バレル近辺から上向きに変化を見せ始めた。21 世紀に入って油価が上がったことによって、大水深からの油や重質油ほかが中東以外でも採れるようになった。人類が利用可能な化石燃料のうち、天然ガスと石油における「資源量の革命」ともいえる、米国発のシェール革命も含まれる。

2010 年から 2014 年の半ばにかけて、油価は 100 ドル/バレル近辺で推移した。2014 年の半ばから、その半分ほどに下落したが、中東原油の採算コストは 10～20ドル/バレルが主体である。

その中で、200 万 BPD ともいわれる世界的な供給過剰が指摘されるようになってきた。シェイク（首長）とシェールの対決とも言われ、湾岸諸国が減産をしない立場に立っても（石油輸出機構 OPEC の生産上限維持）、供給過剰の主要因であるシェールオイルが伸び続けることが、2014 年下期からの油価下落要因となったのである。

採算コストが安い湾岸諸国であるが、市場シェアは当然失いたくない。油価の下落にどこまで耐えられるのかを、サウジアラビア、イラク、イラン、アラブ首長国連邦（UAE）、クウェートは生産調整により考えた。

エネルギー経済から見れば、彼らの生産調整により、需要曲線と交差する均衡価格は高くなり、国際石油市場には超過利潤（正常な水準を上回る受け取り）が生まれる。多くの産油国経済にとって、この超過利潤の利用と配分が国家運営を成り立たせている。

しかし、2014 年半ばより下落した原油価格は産油国のほとんどで政府予算の均衡点を大幅に下回った。特に大水深や重質油開発が主力のナイジェリアやベネズエラといった原油輸出歳入に大きく依存する国は、国家債務が増大し、世界銀行等に緊急融資を要請した。中東諸国の傷口はそこまで大きくない。石油供給問題を考えるうえでは、産油国グループ、とりわけ OPEC グループが保有している余剰産油能力が非常に重要だ。国際エネルギー機関 IEA によれば、OPEC 全体で約 320 万 BPD の余剰能力があり、サウジアラビアは最低 150 万 BPD の余剰生産能力維持を公約し、実際の増強も進展している。国際石油市場には、常に需要を上回る生産能力、すなわち余剰生産能力が存在し続けてきた。

ところが、OPEC は 2014 年 11 月、大幅な供給余剰の中で減産を見送る決定を行った。サウジアラビアは原油需給を調整するスイングプロデューサーの役割を放棄した。サウジアラビアは市場シェア確保を優先し、価格崩壊を容認し、高採算コストとされた非 OPEC、特にシェールオイルを市場から駆逐することを狙ったと理解されている。生産余力の確保に巨額の投資を行うサウジアラビアは、「原油価格の安定」を望む消費国にとっても貴重かつ希有な存在といえる。ただし、原油安が投資に及ぼす影響、シェールオイルの生産動向など、その後の展開を予想するうえで不透明な要素があった。

一般的に原油価格が上昇すると、原油の可採埋蔵量は増加する。その変化は、原油供給量の増減に影響を及ぼす。例えば供給過多が続くと、油価や可採埋蔵量に下向きの圧力を加える。余剰生産能力を誰が、どう管理するのかが、国際石油市場における超過利潤の維持と確保にとって重要な役割を果たしてきた。その担い手は、1970 年代終わりより石油メジャー、サウジアラビア、OPEC プラス（含むロシア）と変遷している。

21 世紀に入ってから、残存可採埋蔵量や産油量は徐々ながら共に増加基調（1 兆～1.7 兆バレル、年 260 億～350 億バレル）にあり、石油の寿命（残存可採埋蔵量/年供給量）は、あと 40 年～50 年といった状況が少なくとも過去 30 年ほどは続いている。

今から 20 数年前、中東の巨大油田で油層管理の仕事をしていた際、毎月、油層毎の残存可採埋蔵量の計算・調整に産油国の意向を受け、細心の注意を払っていたことが思い出される。

了

新事業創出のための仕組みづくり
～エネルギー大手企業の技術資産の活用～

（出光興産株式会社）○岩田恭彰（いわたやすあき）

1. 目的と背景

本研究の目的は、出光興産はじめ、石油元売企業において新事業を継続的に創出する仕組みを提言することにある。

1990 年代半ば以降、国内の石油需要は減少基調で推移している。今後も人口減少に加え、EV・FCV の普及、エネルギーの多角化などから需要は減少していくと考えられ、国内の石油元売企業を取り巻く事業環境は厳しい。こうした中で、事業戦略を見直し変革することが求められている。元売企業の多くは歴史があり多くの資産を抱えており、そうした企業こそ新事業を創出しなければいけない。

新事業創出に関する先行研究は数多いものの、エネルギー企業の環境を想定しているものはない。そこで本研究では、エネルギー企業において技術資産を活用して新事業を創出するための仕組みについて分析する。特有の課題と成功の仕組みについて考察することで、エネルギー企業以外にも示唆を与えたい。

2. ケース分析による新事業創出プロセスの解明

エネルギー企業が新事業を継続的に創出できる仕組みを提言するために、これまで事業化に成功したケースを分析する。

分析するケースについては、国内燃料油以外の領域で事業化されたものであり、かつ技術資産が活用されているケースの中から選択する。事業化したケースは、インタビューを中心として資料や文献からの情報も参考にする。具体的には有機 EL 材料や液晶材料の電子材料事業、アグリバイオ事業、そしてソーラー事業である。これらはどのような経緯で事業化まで至ったのか。プロセスをつぶさに観察することで、共通するメカニズムを解明したい。言い換えれば、それは無意識のうちに再現される強みともいえる。

3. 技術資産マッピングによる整理と仕組み化

事業化したケースを調べた結果、技術資産を図のようにまとめた。横軸を技術資産の保有者、縦軸を知識のタイプとしてマッピングを作成した。技術の保有者だけではなく、知識タイプの傾向を把握することで、活用方法とその効果がより明確になる。

重要かつ利用している技術資産は第 3 象限に多く、新事業創出プロセスにおいて個人の暗黙知がよく活用されていることが分かった。次に、重要だが利用できていない技術資産は第 4 象限に多いことが分かる。つまり、新事業創出プロセスにおいて、組織がもつ暗黙知を十分に活用できていなかった。自主性を重んじ、チャレンジすることを推奨して失敗を許容する文化はあったようだが、顧客志向で技術の見極めを早期に行うことはできていなかった。

一方、マスダール・シティの事例から、明確なビジョンを打ち立て、それをメンバーが共有することの重要性と、バックキャストとフォアキャストの融合が重要であることが分かった。

そこで新事業を創出する際においても、まずは長期の目標やありたい姿を明確にする事が必要である。バックキャスティングして組織的に研究開発・事業開発を進める事は図の第 4 象限（組織が持つ暗黙知）を積極的に活用することにつながる。バックキャスティングに加え、研究者や技術者に裁量を与えて彼らにフォアキャスティングで進めてもらうことも必要である。これは図の第 3 象限（個人の暗黙知）の活用につながる。

4. 結論

技術資産に光を当てて新事業を継続的に創出する仕組みを明らかにすることを目的とした。エネルギー企業の新事業創出に成功した事例について分析を行い、以下の成果を得た。

① 出光興産が有する技術資産マッピングを整理し、活用の方法を明らかにした。
② 技術資産マッピングの偏りを活かし、新事業創出の仕組みを提案した。

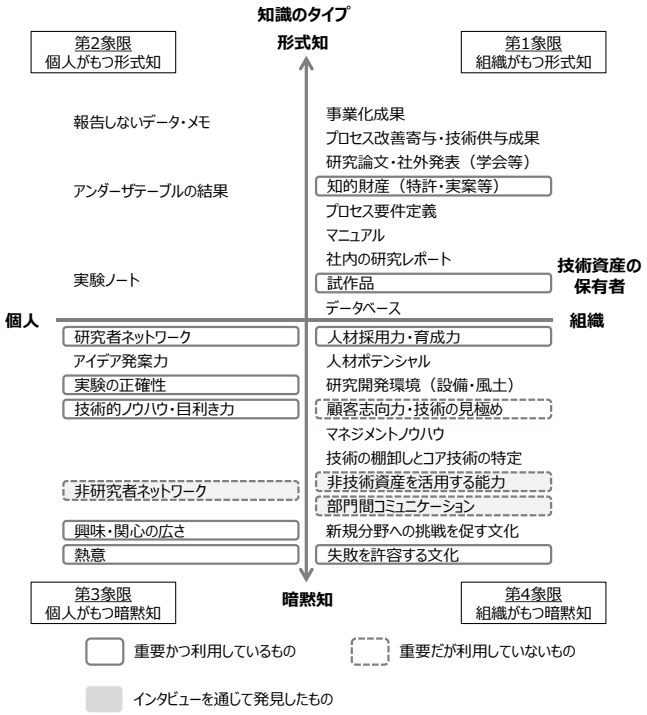


図. 保有者と知識のタイプによる技術資産マッピング

事業ポートフォリオ転換の移行期戦略

（出光興産）栗原（くりはら） 知哉（ともや）

１．はじめに（研究目的と背景）

筆者が所属している出光興産は、石油製品販売に売上の多くを依存している。一方で、地球環境問題に端を発す脱化石燃料の大きな流れ、また、主な生業である国内石油製品需要の減少に直面している。この様な状況下で出光興産は、どの様に対処をしていく必要があるのだろうか。

筆者は長年石油製品販売に携わり、系列特約販売店との卸価格折衝、競争力強化の活動に取り組んできた。そこには、同様に需要減少とマージン低下に苦しむ特約販売店との軋轢もあったが、歯を食いしばり取り組んできた。その背景には、「石油製品販売で生まれるキャッシュが新たな事業への投資財源となり、事業ポートフォリオ転換ができる」と思っていたからである。

しかしながら、必ずしもすべての企業がポートフォリオ転換を達成できているわけではない。むしろ上手く行ってない事例の方が多い。では、ポートフォリオ転換に成功している企業は、なぜそれができているのであろうか。

本論文では、出光興産は、ポートフォリオ転換の「移行期」の状態にあり、この「移行期の事業ポートフォリオの転換には、何が必要であるか」を論じていく。

２．分析・調査方法

本論文においては、エネルギーのようにビジネスサイクルが長い企業で事業ポートフォリオを転換できた世界的企業であるシーメンス、ロイヤル・ダッチ・シェル、出光興産と同様に創業者が作った特徴的な企業理念を大切に守り続けてきたオムロンと出光興産を事例として比較・分析を試みた。調査は、書籍や各社発行資料、あるいは、インタビューを行い、各社がどのように事業ポートフォリオを転換するに至ったかの要因を特定した。また、特に実際にその企業で働く社員の生の声をインタビューという形で受け止め、書籍での調査だけでなく、分析に厚みを持たせることができた。その上で、共通項を整理し、事業ポートフォリオを転換に行き詰っている企業や出光興産への示唆を得た。

３．結論

（１）導き出される示唆

シーメンスやロイヤル・ダッチ・シェルは、30～50 年の超長期の未来予測やシナリオを基に新たな事業を展開し、事業ポートフォリオを移行することに成功をしてきた。オムロンは、SINIC 理論と言われる創業者が唱えた超長期の未来予測を前提に新たな事業開発と、社会課題解決に繋がる事業しかやらないという大義を判断軸とする企業理念として持つことで、世の中に必要とされる企業として事業ポートフォリオの転換を図ってきた。

（２）移行期に必要なこと

筆者が所属する出光興産を含めた「事業ポートフォリオの移行期戦略」を必要とする企業に対する示唆と提案を述べたい。

移行期を乗り越え事業ポートフォリオ転換をしてきた企業は、何らかの方法で超長期の将来を予測することやシナリオを描くことによって未来の社会を展望している。作成には、経営陣も主体的に参加する。その未来社会の予測は、1 枚の「絵」にするなど、社員とも共通認識とすることが重要である。それにより既存事業の規模がいかに大きくとも抵抗勢力を最小限とし、漸進的なポートフォリオ転換に動き出すことができる。その蓄積が、事業ポートフォリオ転換の実現である。

その上で、自らの強みや技術資産を棚卸し、未来に答えられる技術は何か、自社で実現が可能か、実現するためには何が必要かをバックキャスティングするのである。その結果に基づき、新たな技術開発や M&A、事業買収・売却などを含む移行期戦略が展開される。

取り上げた 3 社から得られる示唆から出光興産にとって重要なことは、以下の通りである。

第 1 は、超長期の未来社会予測を行い、バックキャスティングで戦略を立て、企業理念や判断軸で優先順位をつけながら実行に移すことである。　第 2 は、そのための未来社会の予測を作成しうる機能を確立することである。第 3 に曖昧になりつつある企業理念や判断軸を確立することである。

その結果、出光興産は、移行期を乗り越えてゆく環境貢献企業となれるはずである。（図１）

以上

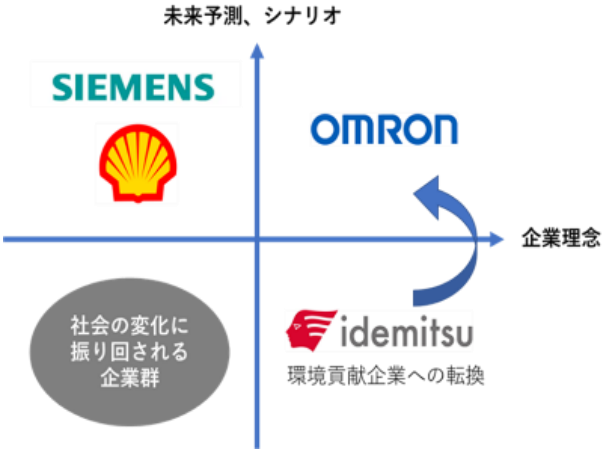


図１　出光興産が目指すべき領域