

2021年11月11日(木)

ポスター sess.(奇数番号)

ポスター発表

[Poster odd no.] ポスター発表

11:45 ~ 12:45 ポスター sess.(奇数番号) (函館アリーナ 武道館B)

- [P01] 低塩分濃度水攻法における圧入水の塩構成及びpHが炭酸塩岩コアの濡れ性及び圧力挙動に与える影響
○高岡 由貴¹、阿部 一徳¹ (1. 秋田大学 大学院国際資源学 研究科)
- [P03] シリカ-アルミナ担持硫化物触媒の酸性質
○野上 健幸¹、三浦 大樹^{1,2,3}、穴戸 哲也^{1,2,3} (1. 東京都立大学、2. 東京都立大学 水素エネルギー社会構築推進研究センター、3. 京都大学ESICB)
- [P05] GC-SCD法による等モル感度特性を利用した軽油中硫黄化合物の分析
○長尾 優¹、北野 理基¹、武守 佑典¹、近藤 友明¹、Kelting Rebecca²、Giusti Pierre³、Piparo Marco³ (1. 株式会社島津製作所 分析計測事業部 グローバルアプリケーション開発センター、2. Shimadzu Europa GmbH、3. Total Refining and Chemicals, Total Research & Technology Gonfreville, International Joint Laboratory - iC2MC: Complex Matrices Molecular Characterization)
- [P07 (オンライン発表)] ラマン散乱測定によるアスファルテンおよび^{*}構成分子を模したモデル分子の凝集状態観察の試み
○森田 剛¹、森本 正人²、山本 秀樹³、田中 隆三^{4,5}、鈴木 昭雄⁵ (1. 千葉大学、2. 産業技術総合研究所、3. 関西大学、4. 出光興産、5. 石油エネルギー技術センター)
- [P09] 使用済PETボトルのMIL-53(Al)へのワンポット変換と水中フェノール吸着特性評価
○佐藤 宏基¹、今野 大輝¹ (1. 東邦大学)
- [P11] イミダゾレート錯体のガソリンペーパー吸着特性に与える細孔構造の影響
○小泉 大生¹、今野 大輝¹ (1. 東邦大学)
- [P13] エタン脱水素化反応に向けたMFI型ゼオライトの開発
○鷲見 知香¹、三宅 浩史¹、内田 幸明¹、西山 憲和¹ (1. 大阪大学)
- [P15] In添加Pt触媒によるメチルシクロヘキサン脱水素反応
○小林 歩夢¹、三浦 潤¹、神田 康晴¹ (1. 室蘭工業大学)
- [P17] CoNxを含有したマイクロ/メソポーラスカーボンの合成とそのORR性能
○周 安博¹、三宅 浩史¹、内田 幸明¹、西山 憲和¹ (1. 大阪大学)

- [P19] 竹からの固体セルロース単離と樹脂複合材への利用
○松本 美涼¹、石丸 裕也¹、吉川 琢也¹、佐藤 太裕¹、中坂 佑太¹、井上 昭夫²、増田 隆夫¹ (1. 北海道大学、2. 近畿大学)
- [P21] アミン溶液の固液相変化を利用した低濃度CO₂回収システム
○天本 和志¹、吉川 聡^{1,2,3}、藤木 裕宇¹、平山 純^{1,2}、加藤 玄⁴、三浦 大樹^{2,3,4}、穴戸 哲也^{2,3,4}、山添 誠司^{1,2,3,5} (1. 東京都立大学大学院 理学研究科 化学専攻、2. 京都大学 触媒・電池の元素戦略研究拠点、3. 東京都立大学大 水素エネルギー社会構築推進研究センター、4. 東京都立大学大学院 都市環境科学研究科 環境応用化学域、5. 国立研究開発法人科学技術振興機構 さきがけ)
- [P23] 非環式ジエンメタセシス重合を用いる可溶性のバイオベースネットワークポリマーの合成
○GO Lance O' Hari P.¹、Abdellatif Mohamed Mehawed¹、野村 琴広¹ (1. 東京都立大学)
- [P25] 非環式ジエンメタセシス (ADMET) 共重合によるバイオベースポリエステル合成
○小嶋 美華¹、野村 琴広¹ (1. 東京都立大学)
- [P27] フェノキシ配位子を有する芳香族イミド配位ニオブ錯体の合成とエチレンとの反応
○中島 野乃香¹、小出 晃士、野村 琴広¹ (1. 東京都立大学)
- [P29] 単核及び複核NHC銀錯体によるエチレン重合
○木村 なな子¹、竹内 大介¹、小倉 沙代子²、高澤 彩香²、摺上 将規²、山延 健²、上原 宏樹² (1. 弘前大学大学院理工学研究科、2. 群馬大学大学院理工学府)
- [P31 (オンライン発表)] 有機ジルコニウム錯体によるベンゼンからのフェノール合成
○西川 諒^{1,2}、鮫島 皓^{1,2}、松本 崇弘^{1,2,3,4}、小江 誠司^{1,3,4} (1. 九州大学大学院工学研究院応用化学部門、2. 国立研究開発法人科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業さきがけ、3. 九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所、4. 九州大学小分子エネルギーセンター)
- [P33 (オンライン発表)] 均一系ルテニウム錯体による飽和炭化水素の光変換反応
○中村 玄太^{1,2}、松本 崇弘^{1,2,3,4}、木村 健人^{1,2}、中野 龍也^{1,2}、阿部 司^{5,6}、塩田 淑仁^{5,6}、吉澤 一成^{5,6}、小江 誠司^{1,3,4} (1. 九州大学大学院工学研究院応用化学部門、2. 国立研究開発法人科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業さきがけ、3. 九州大学カーボン

ニュートラル・エネルギー国際研究所、4.九州大学小分子エネルギーセンター、5.九州大学先端物質化学研究所、6.国立研究開発法人科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業CREST)

- [P35] セリアージルコニア複合酸化物に担持した銅触媒の三元触媒活性
○篠原 慧也¹、西田 吉秀¹、羽田 政明¹（1.名古屋工業大学）

ポスター発表

[Poster odd no.] ポスター発表
14:00 ~ 15:30 ポスター sess.(奇数番号) (函館アリーナ 武道館B)

- [P01] 低塩分濃度水攻法における圧入水の塩構成及びpHが炭酸塩岩コアの濡れ性及び圧力挙動に与える影響
○高岡 由貴¹、阿部 一徳¹（1.秋田大学 大学院国際資源学研究所）
- [P03] シリカ-アルミナ担持硫化物触媒の酸性質
○野上 健幸¹、三浦 大樹^{1,2,3}、穴戸 哲也^{1,2,3}（1.東京都立大学、2.東京都立大学 水素エネルギー社会構築推進研究センター、3.京都大学ESICB）
- [P05] GC-SCD法による等モル感度特性を利用した軽油中硫黄化合物の分析
○長尾 優¹、北野 理基¹、武守 佑典¹、近藤 友明¹、Kelting Rebecca²、Giusti Pierre³、Piparo Marco³（1.株式会社島津製作所 分析計測事業部 グローバルアプリケーション開発センター、2. Shimadzu Europa GmbH、3. Total Refining and Chemicals, Total Research & Technology Gonfreville, International Joint Laboratory - iC2MC: Complex Matrices Molecular Characterization）
- [P07] ラマン散乱測定によるアスファルテンおよび構成分子を模したモデル分子の凝集状態観察の試み
○森田 剛¹、森本 正人²、山本 秀樹³、田中 隆三^{4,5}、鈴木 昭雄⁵（1.千葉大学、2.産業技術総合研究所、3.関西大学、4.出光興産、5.石油エネルギー技術センター）
- [P09] 使用済PETボトルのMIL-53(AI)へのワンポット変換と水中フェノール吸着特性評価
○佐藤 宏基¹、今野 大輝¹（1.東邦大学）
- [P11] イミダゾレート錯体のガソリンベーパー吸着特性に与える細孔構造の影響
○小泉 大生¹、今野 大輝¹（1.東邦大学）
- [P13] エタン脱水素化反応に向けたMFI型ゼオライトの開発
○鷲見 知香¹、三宅 浩史¹、内田 幸明¹、西山 憲和¹（1.大阪大学）
- [P15] In添加Pt触媒によるメチルシクロヘキサン脱水素反応
○小林 歩夢¹、三浦 潤¹、神田 康晴¹（1.室蘭工業大学）

- [P17] CoNxを含有したマイクロ/メソポーラスカーボンの合成とそのORR性能
○周 安博¹、三宅 浩史¹、内田 幸明¹、西山 憲和¹（1.大阪大学）
- [P19] 竹からの固体セルロース単離と樹脂複合材への利用
○松本 美涼¹、石丸 裕也¹、吉川 琢也¹、佐藤 太裕¹、中坂 佑太¹、井上 昭夫²、増田 隆夫¹（1.北海道大学、2.近畿大学）
- [P21] アミン溶液の固液相変化を利用した低濃度CO₂回収システム
○天本 和志¹、吉川 聡^{1,2,3}、藤木 裕宇¹、平山 純^{1,2}、加藤 玄⁴、三浦 大樹^{2,3,4}、穴戸 哲也^{2,3,4}、山添 誠司^{1,2,3,5}（1.東京都立大学大学院理学研究科化学専攻、2.京都大学触媒・電池の元素戦略研究拠点、3.東京都立大学大 水素エネルギー社会構築推進研究センター、4.東京都立大学大学院 都市環境科学研究科 環境応用化学域、5.国立研究開発法人科学技術振興機構 さきがけ）
- [P23] 非環式ジエンメタセシス重合を用いる可溶性のバイオベースネットワークポリマーの合成
○GO Lance O' Hari P.¹、Abdellatif Mohamed Mehawed¹、野村 琴広¹（1.東京都立大学）
- [P25] 非環式ジエンメタセシス（ADMET）共重合によるバイオベースポリエステル合成
○小嶋 美華¹、野村 琴広¹（1.東京都立大学）
- [P27] フェノキシ配位子を有する芳香族イミド配位ニオブ錯体の合成とエチレンとの反応
○中島 野乃香¹、小出 晃士、野村 琴広¹（1.東京都立大学）
- [P29] 単核及び複核NHC銀錯体によるエチレン重合
○木村 なな子¹、竹内 大介¹、小倉 沙代子²、高澤 彩香²、摺上 将規²、山延 健²、上原 宏樹²（1.弘前大学大学院理工学研究科、2.群馬大学大学院理工学府）
- [P31] 有機ジルコニウム錯体によるベンゼンからのフェノール合成
○西川 諒^{1,2}、鮫島 皓^{1,2}、松本 崇弘^{1,2,3,4}、小江 誠司^{1,3,4}（1.九州大学大学院工学研究院応用化学部門、2.国立研究開発法人科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業 さきがけ、3.九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所、4.九州大学小分子エネルギーセンター）
- [P33] 均一系ルテニウム錯体による飽和炭化水素の光変換反応
○中村 玄太^{1,2}、松本 崇弘^{1,2,3,4}、木村 健人^{1,2}、中野 龍也^{1,2}、阿部 司^{5,6}、塩田 淑仁^{5,6}、吉澤 一成^{5,6}、小江 誠司^{1,3,4}（1.九州大学大学院工学研究院応用化学部門、2.国立研究開発法人科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業 さきがけ、3.九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所、4.九州大学小分子エネルギーセンター、5.九州大学先端

物質化学研究所、6. 国立研究開発法人科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業CREST)

[P35] セリアージルコニア複合酸化物に担持した銅触媒の三元触媒活性

○篠原 慧也¹、西田 吉秀¹、羽田 政明¹（1. 名古屋工業大学）

ポスター発表

[Poster odd no.] ポスター発表

1日目の QAは奇数番号となります。

2021年11月11日(木) 11:45 ~ 12:45 ポスター sess.(奇数番号) (函館アリーナ 武道館B)

- [P01] 低塩分濃度水攻法における圧入水の塩構成及び pHが炭酸塩岩コアの濡れ性及び圧力挙動に与える影響
○高岡 由貴¹、阿部 一徳¹ (1. 秋田大学 大学院国際資源学研究科)
- [P03] シリカ-アルミナ担持硫化物触媒の酸性質
○野上 健幸¹、三浦 大樹^{1,2,3}、宍戸 哲也^{1,2,3} (1. 東京都立大学、2. 東京都立大学 水素エネルギー社会構築推進研究センター、3. 京都大学ESICB)
- [P05] GC-SCD法による等モル感度特性を利用した軽油中硫黄化合物の分析
○長尾 優¹、北野 理基¹、武守 佑典¹、近藤 友明¹、Kelting Rebecca²、Giusti Pierre³、Piparo Marco³ (1. 株式会社島津製作所 分析計測事業部 グローバルアプリケーション開発センター、2. Shimadzu Europa GmbH、3. Total Refining and Chemicals, Total Research & Technology Gonfreville, International Joint Laboratory - iC2MC: Complex Matrices Molecular Characterization)
- [P07 (オンライン発表)] ラマン散乱測定によるアスファルテンおよび構成分子を模したモデル分子の凝集状態観察の試み
○森田 剛¹、森本 正人²、山本 秀樹³、田中 隆三^{4,5}、鈴木 昭雄⁵ (1. 千葉大学、2. 産業技術総合研究所、3. 関西大学、4. 出光興産、5. 石油エネルギー技術センター)
- [P09] 使用済 PETボトルの MIL-53(Al)へのワンポット変換と水中フェノール吸着特性評価
○佐藤 宏基¹、今野 大輝¹ (1. 東邦大学)
- [P11] イミダゾレート錯体のガソリンペーパー吸着特性に与える細孔構造の影響
○小泉 大生¹、今野 大輝¹ (1. 東邦大学)
- [P13] エタン脱水素化反応に向けた MFI型ゼオライトの開発
○鷺見 知香¹、三宅 浩史¹、内田 幸明¹、西山 憲和¹ (1. 大阪大学)
- [P15] In添加 Pt触媒によるメチルシクロヘキサン脱水素反応
○小林 歩夢¹、三浦 潤¹、神田 康晴¹ (1. 室蘭工業大学)
- [P17] CoNxを含有したマイクロ/メソポーラスカーボンの合成とそのORR性能
○周 安博¹、三宅 浩史¹、内田 幸明¹、西山 憲和¹ (1. 大阪大学)
- [P19] 竹からの固体セルロース単離と樹脂複合材への利用
○松本 美涼¹、石丸 裕也¹、吉川 琢也¹、佐藤 太裕¹、中坂 佑太¹、井上 昭夫²、増田 隆夫¹ (1. 北海道大学、2. 近畿大学)
- [P21] アミン溶液の固液相変化を利用した低濃度 CO₂回収システム
○天本 和志¹、吉川 聡^{1,2,3}、藤木 裕宇¹、平山 純^{1,2}、加藤 玄⁴、三浦 大樹^{2,3,4}、宍戸 哲也^{2,3,4}、山添 誠司^{1,2,3,5} (1. 東京都立大学大学院 理学研究科 化学専攻、2. 京都大学 触媒・電池の元素戦略研究拠点、3. 東京都立大学大 水素エネルギー社会構築推進研究センター、4. 東京都立大学大学院 都市環境科学研究科)

- [P23] 環境応用化学域、5. 国立研究開発法人科学技術振興機構 さきがけ)
非環式ジエンメタセシス重合を用いる可溶性のバイオベース
ネットワークポリマーの合成
○OGO Lance O' Hari P.¹、Abdellatif Mohamed Mehawed¹、野村 琴広¹（1.
東京都立大学）
- [P25] 非環式ジエンメタセシス（ADMET）共重合によるバイオ
ベースポリエステル合成
○小嶋 美華¹、野村 琴広¹（1. 東京都立大学）
- [P27] フェノキシ配位子を有する芳香族イミド配位ニオブ錯体の合
成とエチレンとの反応
○中島 野乃香¹、小出 晃士、野村 琴広¹（1. 東京都立大学）
- [P29] 単核及び複核 NHC銀錯体によるエチレン重合
○木村 なな子¹、竹内 大介¹、小倉 沙代子²、高澤 彩香²、攪上 将規²、山延 健²
、上原 宏樹²（1. 弘前大学大学院理工学研究科、2. 群馬大学大学院理工学府）
- [P31（オンライン発表）] 有機ジルコニウム錯体によるベンゼンからのフェノール合成
○西川 諒^{1,2}、鮫島 皓^{1,2}、松本 崇弘^{1,2,3,4}、小江 誠司^{1,3,4}（1. 九州大学大学院工
学研究院応用化学部門、2. 国立研究開発法人科学技術振興機構戦略的創造研究
推進事業さきがけ、3. 九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究
所、4. 九州大学小分子エネルギーセンター）
- [P33（オンライン発表）] 均一系ルテニウム錯体による飽和炭化水素の光変換反応
○中村 玄太^{1,2}、松本 崇弘^{1,2,3,4}、木村 健人^{1,2}、中野 龍也^{1,2}、阿部 司^{5,6}、塩田
淑仁^{5,6}、吉澤 一成^{5,6}、小江 誠司^{1,3,4}（1. 九州大学大学院工学研究院応用化学部
門、2. 国立研究開発法人科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業さきが
け、3. 九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所、4. 九州大学小
分子エネルギーセンター、5. 九州大学先導物質化学研究所、6. 国立研究開発法
人科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業CREST）
- [P35] セリアージルコニア複合酸化物に担持した銅触媒の三元触媒
活性
○篠原 慧也¹、西田 吉秀¹、羽田 政明¹（1. 名古屋工業大学）

低塩分濃度水攻法における圧入水の塩構成及び pH が炭酸塩岩コアの濡れ性及び圧力挙動に与える影響

(秋田大学大学院国際資源学研究科*) ○高岡 由貴*, 阿部 一徳*

石油増進回収法の一つである低塩分濃度水攻法 (LSWF: Low Salinity Water Flooding) は、砂岩及び炭酸塩岩双方の貯留層において最大 20%程度の増油効果が報告されている。増油メカニズムの一つとして貯留岩表面の濡れ性改質が挙げられているが、炭酸塩岩表面においては水相中イオンの吸脱着や溶解反応が同時に起こるため、表面改質プロセスには不明瞭な点も多い。そのため、水相成分と岩石表面に焦点を絞り、濡れ性改質効果との相関関係を検討する必要がある。炭酸塩岩の濡れ性変化は、塩水中の二価の陽イオンや硫酸イオンの影響を大きく受けると推測されるため、塩水の組成が炭酸塩岩の濡れ性改質に与える影響を評価することが重要である。さらに、LSWF の掃攻試験

において、低塩分濃度水圧入時、差圧の上昇と模擬貯留層の有効浸透率の低下が報告されている。砂岩を対象とした先行研究では、圧入水の pH を低下させることで、急激な圧入圧力の上昇と浸透率の低下を抑制することが示されているが、炭酸塩岩における圧力挙動に関しては検討段階である。したがって本研究では、炭酸塩岩を対象とした際の圧入塩水のイオン組成と pH に着目した。掃攻試験では、圧入する塩水のイオン組成や pH を調整し、それぞれの増油効果と圧力挙動の評価を行った。また、同様の塩水を用いた際の相対浸透率測定及びゼータ電位測定を行い、岩石表面の濡れ性変化や微細粒子の移動に関する検討を行った。

シリカ-アルミナ担持硫化物触媒の酸性質

(都立大院都市環境 1*, 都立大水素社会構築セ 2**, 京大 ESICB3***)

○野上^のがみ^{たけゆき} 健幸^{みうら}1*, 三浦^{ひろき} 大樹^{ししど}1*2**3*** 宍戸^{てつや} 哲也^{てつや}1*2**3***

最近、金属硫化物の特徴的な酸性質やその発現機構について報告がなされている。しかし、金属硫化物の酸性質については、未だ不明な点が多い。本研究では、様々な SiO₂/Al₂O₃ 比を有する SiO₂-Al₂O₃ を担体とした WO₃/SiO₂-Al₂O₃ および WS₂/SiO₂-Al₂O₃ 触媒を調製し、その構造と酸性質の相関について検討をおこなった。

WO₃/SiO₂-Al₂O₃ 触媒は、含浸法により調製し、空气中 773 K で焼成することにより得た。得られた WO₃/SiO₂-Al₂O₃ 触媒を 3% H₂S/H₂ 流通下、773 K で硫化し、WS₂/SiO₂-Al₂O₃ 触媒を得た。触媒の活性は、パルス反応装置、流通型反

応装置によるクメンのクラッキングにより評価した。触媒の構造解析は XRD, XPS によって行い、酸性質の評価は、Pyridine 吸着 IR, NH₃-TPD により行った。

XRD と XPS の結果から、担体の SiO₂/Al₂O₃ 比によって WO₃ の担持状態が変化すること、硫化によって構造と W の電子状態が変化することが分かった。触媒の活性は SiO₂/Al₂O₃ 比に大きく影響を受け、硫化による大きな活性の低下はなかった。クメンのクラッキングにおける失活挙動の違いから、硫化によって酸強度の異なる新たな酸点の形成が示唆された。

GC-SCD 法による等モル感度特性を利用した軽油中硫黄化合物の分析

(株式会社島津製作所*, Shimadzu Europa GmbH**, Total Research & Technology Gonfreville***) ○長尾優*, 北野理基*, 武守佑典*, 近藤友明*, Kelting Rebecca**, Marco Piparo***, Pierre Giusti***

石油化学製品において硫黄濃度の管理は重要であり、軽油やガソリンなどに含まれる硫黄総量は脱硫工程を経ることで、10ppm 以下の微量で管理されています。微小な硫黄化合物を測定する有効な分析法として、GC による化学発光硫黄検出器 (SCD) を用いた手法が挙げられます。SCD は硫黄化合物に対して、その硫黄原子の数に比例した感度応答をする (等モル感度特性) ため、石油化学製品に含まれる微小かつ多種の硫黄化合物を定性せずとも、その含有する硫黄量を定量することが可能です。本研究では

Nexis SCD-2030 システムにより、硫黄数の異なる硫黄化合物への等モル感度特性を調べたところ、分子内硫黄数が 1, 2, 3 の硫黄化合物に対して硫黄数に比例した感度が確認できました。また、石油化学製品に代表的な 7 種の硫黄化学種をヘキサン、軽油にそれぞれ溶解し測定したところ、等モル感度特性 RRF は 75~120% となり、繰り返し面積再現性は RSD<4% でした。SCD は多量の炭化水素マトリクスの影響下においても極めて選択的に硫黄化合物を検出でき、等モル感度特性を保つことが分かりました。

ラマン散乱測定によるアスファルテン および構成分子を模したモデル分子の凝集状態観察の試み

(千葉大学*, 産業技術総合研究所**, 関西大学***, 出光興産****, 石油エネルギー技術センター*****)

○森田 剛*, 森本 正人**, 山本 秀樹***, 田中 隆三****, *****, 鈴木 昭雄*****

ラマン散乱は、古典的には分子内分極率のゆらぎにより、輻射として入射光(レイリー光)波長からずれた散乱光が生じる現象である。スペクトロスコープとして、分子内の特定部位の振動状態や相互作用に関する情報を弁別しながら取得できる。本研究はこの観点で、アスファルテン、および、構成分子を模し特別に化学合成されたモデル分子に対して、トルエン溶液中でのラマン散乱測定を行い、凝集状態の直接的観測を行った。測定には、ファイバー型の高感度分光器と励起レーザーを用い、励起波長は 785 nm とし蛍光の影響を

軽減して実施した。測定時間を 1 秒露光 30 回サイクルとすることで高 S/N でシグナルを得ることができた。初期的観測の結果、アスファルテンでは、G バンドと D1 バンドを良好な S/N で得ることができた。G バンドと D1 バンドは、それぞれ、多体凝集した芳香族部分の炭素 sp^2 伸縮振動、および、凝集せずランダム構造を有する芳香族部分に帰属される。今後、モデル化合物を含め、装置構築を経て、高温高压下でラマン散乱測定を実施することで、アスファルテン凝集に関するより詳細な知見が得られるものと期待される。

使用済 PET ボトルの MIL-53(AI) へのワンポット変換と 水中フェノール吸着特性評価

(東邦大学大学院 理学研究科 環境科学専攻) ○佐藤 宏基, 今野 大輝

金属有機構造体の一種でアルミニウムイオンとテレフタル酸の配位結合で合成される MIL-53(AI)は、高比表面積と耐加水分解性を持つため、液相吸着剤として可能性を有している。一方、国内の使用済み PET ボトルは、繊維化やフィルム化によるマテリアルリサイクルが主流であり、ケミカルリサイクルによる循環利用例は少ない。そこで本研究では、PET ボトルの加水分解 (≒テレフタル酸へのモノマー化) および MIL-53(AI)への結晶成長を同時に行うワンポット合成と、そのようにして得られた PET 由来 MIL-53(AI)の吸着特性を評価した。水熱合成条件と焼成条件の適切な条

件を見出したことで、試薬テレフタル酸由来の MIL-53(AI)と同等の BET 比表面積を有する PET 由来 MIL-53(AI)を得られた。さらに水環境汚染モデル物質としてフェノールに対する吸着特性を確認したところ、おおよそ同等の吸着容量を示す結果となった。また得られた吸着等温線の解析から、*Langmuir* 吸着モデルに適應することが確認でき、これは MIL-53(AI)がマイクロ孔を有する多孔性材料であることから、水中フェノールは MIL-53(AI)細孔内へ吸着されていることが示唆された。

本研究の一部は、JSPS 科研費、および公益財団法人 JKA の助成を受けて実施されました。

イミダゾレート錯体のガソリンベーパー吸着特性に与える 細孔構造の影響

(東邦大学大学院 理学研究科 環境科学専攻) ○小泉 大生, 今野 大輝

ガソリンベーパーは大気汚染を招く VOC の一種であり、欧米を中心に厳しい排出抑制が行われている。自動車用ガソリンベーパー回収剤には活性炭が用いられているが、吸着容量や選択性の観点から、より高性能な吸着剤の登場が期待されている。一方で Metal-Organic Frameworks (MOFs) は次世代の多孔性材料として注目を集めている。本研究では、MOFs の中でもイミダゾレート錯体の ZIF-8 (細孔径 0.34 nm, SOD 型, $S_{\text{BET}} = 1650 \text{ m}^2/\text{g}$) と MAF-6 (細孔径 0.74 nm, RHO 型, $S_{\text{BET}} = 1100 \text{ m}^2/\text{g}$) に焦点を当て、炭化水素蒸気に対する吸着特性を評価し、細孔構造の影響を明らかにした。

n-Hexane を吸着質とした場合、ZIF-8 と MAF-6 の各吸着量は BET 比表面積におよそ比例する結果となった。一方 Cyclohexane の場合は、MAF-6 が高い吸着量を示した。また Cyclohexane 吸着における速度解析を実施したところ、ZIF-8 を吸着剤とした場合は擬一次モデルに、MAF-6 の場合は擬二次モデルに、それぞれ適合する結果となった。つまり ZIF-8 の場合は表面吸着が、そして MAF-6 の場合は細孔内拡散が、それぞれ律速段階であることが示唆された。このように MOFs の細孔構造は、炭化水素吸着量と吸着現象における律速段階に影響を与えることが明らかになった。

エタン脱水素化反応に向けた MFI 型ゼオライトの開発

(大阪大) ○鷲見知香、三宅浩史、内田幸明、西山憲和

BTX (Benzene, Toluene, Xylene)は、基礎化学製品の原料として、非常に需要の高い物質である。現行では、石油資源由来のナフサの熱分解により製造されているが、石油資源の枯渇の懸念から、天然ガスの利用が注目されている。天然ガスに含まれる成分の中でも特に、エタンから BTX を直接得る触媒の合成の開発が盛んに行われている。

エタンの脱水素芳香族化反応の触媒の一つとして、ゼオライトが挙げられる。近年、エタンを BTX へ転換する触媒の開発として、 Zn^{2+} でイオン交換した MFI 型ゼオライト (Zn -[Al]-MFI)が

有用であることが報告されている。しかし、この触媒は、酸強度が強く、コークの生成速度が大きいため、細孔閉塞によって急速な失活を引き起こすことが問題点として挙げられる。

そこで、本研究では、コーキング抑制に有効とされている固体塩基の MgO を担持した触媒 MgO/Zn -[Al]-MFI を調製し、エタンの脱水素芳香族化反応における触媒寿命の向上について調べた。その結果、 MgO を担持することにより、エタン転化率および BTX の収率の低下が抑制され、触媒寿命が向上することがわかった。

In 添加 Pt 触媒によるメチルシクロヘキサン脱水素反応

(室蘭工大) ○小林歩夢, 三浦潤, 神田康晴

次世代のエネルギーとして水素が期待されているが、その貯蔵・輸送方法が課題となっている。この方法として、トルエン-メチルシクロヘキサン(MCH)系による有機ハイドライド法に注目した。本研究では、高性能なMCH脱水素触媒の開発のため、Pt/Al₂O₃触媒のMCH脱水素活性に与えるInの添加効果について検討した。

Inの添加により、活性の安定性とトルエンの選択率が向上した。また、1wt%のPtに対するIn添加量の最適値は、0.8wt%であることが分かった。さらに、非担持のPt粉末とSiO₂を物理混合した触媒は、Pt粉末のみと同等の活性を示した。一方、

Pt粉末にIn₂O₃を混合した触媒では、Pt粉末の2倍程度の活性が得られた。これより、In添加による高活性の発現には、PtとIn₂O₃の界面が重要であるといえる。

In添加Pt/Al₂O₃触媒のキャラクタリゼーションより、Inの添加によりPt粒子の凝集は確認されず、Ptは負に帯電することが明らかとなった。これより、負に帯電したPtが、活性の安定性と生成物選択性に重要な役目を果たしたと判断した。

以上のことから、In₂O₃修飾された粒子径の小さなPtが負に帯電することで、高い活性と安定性に加え、優れた生成物選択性を示したと考えた。

CoN_x を含有したマイクロ/メソポーラスカーボンの合成とその ORR 性能

(大阪大) ○周安博、三宅浩史、内田幸明、西山憲和

近年、持続循環可能社会の実現に向けた次世代のエネルギーデバイスとして、水素と酸素を原料とした燃料電池が大きな注目を浴びている。現在、燃料電池の電極には白金を用いた触媒が使用されているが、その希少性とコストの高さが問題となっている。そのため、安価かつ高効率な代替触媒の開発が求められている。代替触媒として、コバルト/窒素 (CoN_x) 種を含有した炭素材料が有効であると考えられている。

当該触媒では、CoN_x 種を高分散かつ選択的に形成させることで触媒界面を増大できるため、触媒作用の向上に適した解決法であると考えられる。しかし、高分散 CoN_x 種含有触媒を作る際

の問題点となるのが、合成時の金属粒子の凝集による触媒性能の低下である。

そこで、本研究では Co 含有イオン液体の導入による高分散 CoN_x 含有メソポーラスカーボンの合成を試みた。イオン液体と界面活性剤の相互作用を用いることで、合成時の金属粒子の凝集の抑制を可能にした。得られたサンプルに対して、窒素脱着吸着測定、PXRD 測定及び透過型電子顕微鏡観察を行い、特性評価を行った。また、この触媒を用いて塩基溶液中における触媒性能を測定した結果、高い触媒性能と白金触媒より優れた耐久性を示した。

竹からの固体セルロース単離と樹脂複合材への利用

(北海道大*, 近畿大**) ○松本美涼*, 石丸裕也*
吉川琢也*, 佐藤太裕*, 中坂佑太*, 井上昭夫**, 増田隆夫*

竹は構造力学的に最適化されたセルロース繊維配列を持つため¹⁾, 他の草本類と比べ高強度である。竹に合成樹脂を含浸することで腐朽劣化を抑えられるため, 構造材としての利用可能性がある。樹脂充填率の増加により, その複合効果の向上が期待される。当研究室では, オルガノソルブ処理による木質・草本系バイオマスの成分分離技術を開発している。本研究では同法を応用し, 竹に含まれるリグニンとヘミセルロースの分離を制御し, 回収した竹由来セルロースに合成樹脂を含浸させることで, 新素材の創製を検討した。

まず回分反応器を用い, セルロース単離の処理

条件を最適化した。回収したセルロースは, リグニン・ヘミセルロースの分離によりメソ孔が形成された。また, 未処理竹と比較して熱分解に伴う吸熱ピーク温度が上昇し, 熱安定性が向上した。単離処理により, セルロースの結晶化度が向上したためと考えられる。次に, 単離処理後の竹片に樹脂液を含浸させ, 樹脂複合材を作製した。単離後竹片の樹脂充填率は, 未処理竹と比較し大幅に増加した。単離処理により生じたメソ孔にも樹脂が含浸されたためと考えられる。[謝辞] 本研究は科研費(JP18KT0037)の助成を受けたものである。

1) M.Sato *et al.*, *PLoS One*, 12 (2017)

アミン溶液の固液相変化を利用した低濃度 CO₂ 回収システム

(都立大院理¹, 京大 ESICB², 都立大 ReHES³, 都立大院都市環境⁴, JST さきがけ⁵)

○天本 和志¹, 吉川 聡一^{1,2,3}, 藤木 裕宇¹, 平山 純^{1,2}, 加藤 玄⁴, 三浦 大樹^{2,3,4},
宍戸 哲也^{2,3,4}, 山添 誠司^{1,2,3,5}

化石燃料に依存した我々の生活を維持するためには、大気中の CO₂ を直接回収する (DAC) システムの確立が課題である。工業排ガスなど比較的高濃度の CO₂ の回収にはモノエタノールアミン (MEA) を代表とするアミン水溶液が検討されているが、平衡の制約を受けるため、低濃度 CO₂ に対する吸収効率は低い。本研究では、固体の析出を利用した固液相変化によって低濃度 CO₂ の吸収し、低温で効率よく放出できる DAC システムの開発を検討した。

アミン 1 mmol の DMSO 溶液に室温で 400ppm の CO₂ (75 mL min⁻¹) を流通した。CO₂ の脱離は N₂

流通下、60 °C で評価した。オンラインの赤外分光光度計により下流の CO₂ 濃度の経時変化を定量した。従来型の MEA 溶液では、400ppm CO₂ の除去効率が 2 h で 90% 以下に低下するのに対し、本研究の固液相変化システムでは 13 h にわたり高い除去率 (>90%) を維持し、用いたアミンと等量の CO₂ を吸収した。また、吸収した CO₂ と等量の CO₂ を 60 °C で放出し、吸収・放出を 5 回にわたって繰り返しても顕著な性能の低下は認められなかった。このように、大流量の低濃度 CO₂ を高効率で吸収・放出する DAC システムの構築をアミン溶液の固液相変化によって達成した。

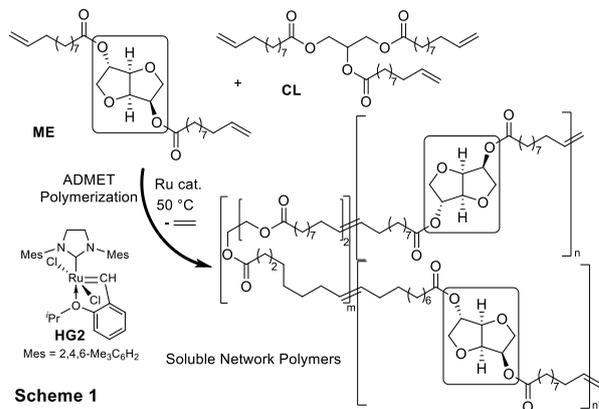
Synthesis of bio-based network polymers by acyclic diene metathesis polymerization

(都立大院理) ○Lance O. P. Go, Mohamed M. Abdellatif, Kotohiro Nomura

Development of bio-based advanced polymers derived from natural abundant non-edible plant resources attracts considerable attention.¹ Previous work on tandem acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization of dianhydro-*D*-glucityl bis(undec-10-enoate) (**ME**) using Ru catalyst (**HG2**) and subsequent hydrogenation yielded rather high molecular weight polymers.² In order to develop more advanced materials, we prepared the network polymers in the presence of tri-arm cross linkers (**Scheme 1**).³

Upon presence of glycerol based cross-linker (**CL**), the ADMET polymerization of **ME** by **HG2** afforded high molecular weight polymers with unimodal molecular weight distributions; both the M_n values and the distributions were affected by the conditions. The results have shown that using 5 mol % of the **CL** results in formation of an organo-gel while 1-2.5 mol % of the **CL** produces a soluble network polymer. This soluble network polymer, after hydrogenation, showed an increase in ultimate strain and toughness compared to the linear

polymers. More details will be presented in the symposium.

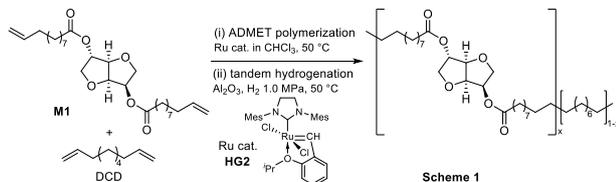


- (1) K. Nomura, N. W. B. Awang, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021, **9**, 5486-5505.
- (2) K. Nomura, P. Chaijaroen, M.M. Abdellatif. *ACS Omega*, 2020, **5**, 18301-18312.
- (3) D. Le, C. Samart, S. Kongparakul, K. Nomura. *RSC Adv.*, 2019, **9**, 10245-10252.

非環式ジエンメタセシス (ADMET) 共重合による バイオベースポリエステルの合成

(都立大院理) ○小嶋美華, 野村琴広

非可食の植物資源からリサイクル可能な高分子機能材料の創製は、従来の化学品合成の代替となる重要な基礎技術であると認識されている¹⁾。当研究室で提案された穏和な条件下での非環式ジエンメタセシス (ADMET) 重合とつづく tandem 水素化によるポリエステルの合成法²⁾に従い、本研究では植物油と糖化合物から誘導される対称型の α,ω -ジエン (M1) と各種 α,ω -ジエンとの共重合体の合成に取り組んだ (Scheme 1)。



M1 と DCD (1,9-decadiene) の共重合を各種モル比で検討しても、単峰性の分子量分布を有する比較的高分子ポリマーが得られた。得られるポリマーの分子量は Ru 錯体量や重合時間の影響を受け、重合途中で溶媒置換を行うことで分子量が増加した³⁾。重合後の反応溶液に少量のアルミナを添加し、水素化を行った。水素化後のポリマーの融点は単一で、直鎖ジエンの割合を高めると上昇し、融点が 100 °C を超える共重合体が得られた。

References

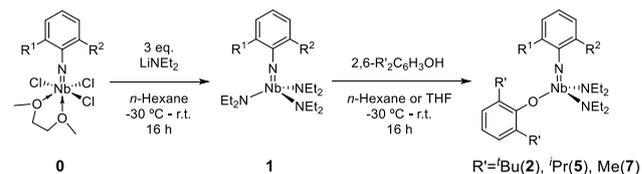
- 1) K. Nomura, N.W. B Awang, *ACS Sustainable Chem Eng.*, **9**, 5485 (2021).
- 2) K. Nomura.,Chaijaoroen.P.,Abdellatif,M. M.,*ACS Omega*, **5**, 18301(2020).
- 3) M. Kojima, M. M. Abdellatif, K. Nomura *Catalysts*, **11**, 1098 (2021).

フェノキシ配位子を有する芳香族イミド配位ニオブ錯体の合成とエチレンとの反応

(都立大院理) ○中島 野乃香, 小出 晃士, 野村 琴広

ニオブ触媒はジエンや2置換アセチレン¹⁾の重合等, 他の遷移金属触媒にみられない特徴を示すことから, その分子触媒の開発は興味深い研究対象である. 当研究室ではオレフィン重合や二量化に高性能を発現するバナジウム触媒を報告した背景から, 配位不飽和4配位型ニオブ錯体に注目した^{2,3)}. しかし, ニオブ錯体は中心金属への強い溶媒配位故にバナジウムと同一のトリクロリド錯体を出発化合物とする経路では, 合成可能な錯体が限定される³⁾. トリス(ジメチルアミド)錯体からの錯体合成では⁴⁾, 出発錯体が単離困難で, 使用できるイミド配位子が限定される. 今回, トリス(ジエチルアミド)錯体を出発錯体とする新たな配位不飽和ニオブ錯体の合成ルートを

開拓し, フェノールとの反応で各種フェノキシ配位子を有する各種イミド新規錯体を合成したので, エチレン重合の結果も含めて報告する.



Scheme 1. ニオブ錯体の合成経路

References

- 1) a) K. Nomura et al., *Organometallics* **35**, 2773 (2016);
b) K. Nomura et al., *Macromolecules* **53**, 5266 (2020).
- 2) K. Nomura et al., *Organometallics*, **39**, 3742 (2020).
- 3) K. Nomura et al., *ACS Omega*, **3**, 6166 (2018).
- 4) K. Nomura et al., *Organometallics* **38**, 1544 (2019).

単核および複核 NHC 銀錯体によるエチレン重合

(弘前大*, 群馬大**) ○木村なな子*, 竹内大介*

小倉沙代子**, 高澤彩香**, 攪上将規**, 山延健**, 上原宏樹**

エチレン重合には様々な遷移金属が触媒として用いられてきた。NHC 配位子を持つ三核 Ag 錯体は、エチレン重合に中程度の活性を示すことが報告されているがその重合の詳細は明らかではない。本研究では、種々の NHC 配位子をもつ銀錯体を用いてエチレンの重合を行い、重合の詳細を明らかにすることを目指し検討を行った。

ピリジルメチル基をもつ NHC 銀錯体/MAO を用いたエチレン重合では、高融点のポリエチレンが得られた ($T_m = 141.4^\circ\text{C}$)。得られたポリエチレンのモルフォロジーは **cob-web** で、超高分子量ポリエチレンの可能性が示唆された。一方で、

複核銀錯体を用いると、高融点のポリエチレンが同様に得られた ($T_m = 140.8^\circ\text{C}$) が、そのモルフォロジーは単核銀錯体を用いた場合とは異なっていた。NHC と MAO を組み合わせた触媒系を用いた場合にも高融点を示すポリエチレンが得られたことから、活性種は NHC 銀錯体ではなく、NHC 配位子が有機アルミニウムに移動した、NHC アルミニウム錯体であることが示唆された。実際に (NHC) 銀錯体と Me_3Al との反応で、NHC アルミニウム錯体が生成することが NMR により確かめられた。

有機ジルコニウム錯体によるベンゼンからのフェノール合成

(九大院工¹, JST さきがけ², WPI-I2CNER³)

○西川諒^{1,2}, 鮫島皓^{1,2}, 松本崇弘^{1,2}, 小江 誠司^{1,3}

フェノールは、フェノール樹脂の原料やエポキシ樹脂の原料となるビスフェノール A の合成に使用されるなど、種々多様な化成品の原料として汎用性の高い化合物である。現在、フェノールの工業的な製造にはクメン法が用いられているが、反応効率の低さや副生成物の課題から代替プロセスの開発が求められている。本研究では、触媒として有機ジルコニウム錯体 $[\text{Zr}^{\text{IV}}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4(\text{Cl})_2(\mu\text{-O})]$ (**1**) を用い、酸素と光エネルギーを利用することで、副生成物が生成しないフェノールの合成反応を新規に開発した (図 1)。速度論的考察では、重ベンゼンを用いた際

の速度論的考察では、重ベンゼンを用いた際

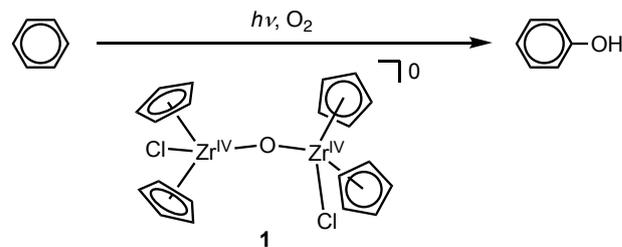


図 1. Zr 錯体によるベンゼンの光酸化反応

均一系ルテニウム錯体による飽和炭化水素の光変換反応

(九大院工¹, JST さきがけ², WPI-I2CNER³, 九大先導研⁴, JST-CREST⁵)

○中村玄太^{1,2}, 松本崇弘^{1,2,3}, 木村健人^{1,2}, 中野龍也^{1,2}, 阿部司^{4,5},
塩田淑仁^{4,5}, 吉澤一成^{4,5}, 小江誠司^{1,3}

近年、メタンは再生可能資源であるバイオマスから製造可能となったことから、環境資源問題の観点からも、有効利用法の開発が求められている。本研究では、均一系触媒である新規 bis(μ -oxo)二核 Ru^{IV} 錯体 [Ru^{IV}₂(η^5 -C₅Me₅)₂(μ -O)₂]²⁺ (**1**) を用いてメタンの光駆動型直接酸化を達成した (図 1)。錯体 **1** は、水中で [Ru^{II}(η^5 -C₅Me₅)(H₂O)₃]⁺ と酸素を反応させることで容易に得られる。紫外光透過窓付き耐圧反応容器に、錯体 **1** の水溶液、メタン(4 MPa)、および酸素(2 MPa)を添加し、5 時間、紫外光照射 (250-385 nm) を行ったところ、反応

後にメタノールとホルムアルデヒドが生成していることを明らかにした。

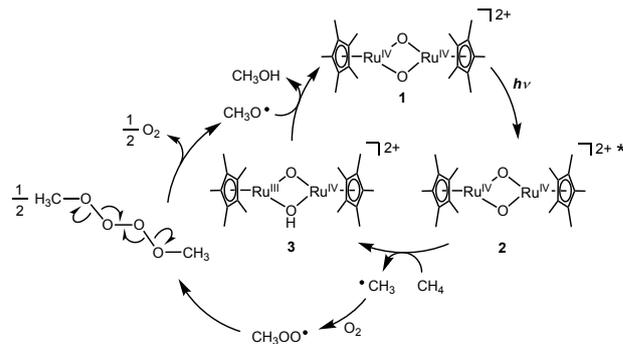


図 1. 提案するメタン酸化反応メカニズム

セリアージルコニア複合酸化物に担持した銅触媒の三元触媒活性

(名古屋工大) ○篠原 慧也, 西田 吉秀, 羽田 政明

自動車用三元触媒には、必須成分として貴金属が使用される。しかし貴金属は希少元素のため、高コスト、資源の枯渇などが問題となっており、その代替材料である貴金属フリーな三元触媒の開発が求められている。本研究では、高活性な非貴金属系三元触媒の開発を目的に、NO還元活性を示すCuに着目し、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ へのCu添加効果を検討した。また種々のキャラクタリゼーションにより、触媒活性種としてのCuの状態を明らかにするための検討を行った。

水熱法、共沈法、含浸法を用いて触媒調製を行ったところ、共沈法で得られたサンプルが最も高いNO還元活性を示すことが分かった。そこで共

沈法を用いCu担持量とCe/Zr比の最適化を行ったところ、5wt% Cu-CZ (1:1)が最も優れたNO還元活性を示した。H₂-TPR測定から、Ce/Zr比によりCu種の還元特性が異なること、特にCu-CZの水素消費量はCu/Zrよりも多く、Cuと相互作用を持つCe種が還元されていることが示唆された。また、Ceを含まないCu-Zrは低活性であることから、Cu-CZの高いNO還元活性は、Cu-CZ相互作用を持つ界面サイトに由来し、粒子径や比表面積の制御が触媒活性向上に有効であると結論した。

ポスター発表

[Poster odd no.] ポスター発表

2021年11月11日(木) 14:00 ~ 15:30 ポスター sess.(奇数番号) (函館アリーナ 武道館B)

[P01] 低塩分濃度水攻法における圧入水の塩構成及び pH が炭酸塩岩コアの濡れ性及び圧力挙動に与える影響

○高岡 由貴¹、阿部 一徳¹ (1. 秋田大学 大学院国際資源学研究科)

[P03] シリカ-アルミナ担持硫化物触媒の酸性質

○野上 健幸¹、三浦 大樹^{1,2,3}、宍戸 哲也^{1,2,3} (1. 東京都立大学、2. 東京都立大学 水素エネルギー社会構築推進研究センター、3. 京都大学ESICB)

[P05] GC-SCD法による等モル感度特性を利用した軽油中硫黄化合物の分析

○長尾 優¹、北野 理基¹、武守 佑典¹、近藤 友明¹、Kelting Rebecca²、Giusti Pierre³、Piparo Marco³
(1. 株式会社島津製作所 分析計測事業部 グローバルアプリケーション開発センター、2. Shimadzu Europa GmbH、3. Total Refining and Chemicals, Total Research & Technology Gonfreville, International Joint Laboratory - iC2MC: Complex Matrices Molecular Characterization)

[P07] ラマン散乱測定によるアスファルテンおよび構成分子を模したモデル分子の凝集状態観察の試み

○森田 剛¹、森本 正人²、山本 秀樹³、田中 隆三^{4,5}、鈴木 昭雄⁵ (1. 千葉大学、2. 産業技術総合研究所、3. 関西大学、4. 出光興産、5. 石油エネルギー技術センター)

[P09] 使用済 PET ボトルの MIL-53(AI) へのワンポット変換と水中フェノール吸着特性評価

○佐藤 宏基¹、今野 大輝¹ (1. 東邦大学)

[P11] イミダゾレート錯体のガソリンベーパー吸着特性に与える細孔構造の影響

○小泉 大生¹、今野 大輝¹ (1. 東邦大学)

[P13] エタン脱水素化反応に向けた MFI 型ゼオライトの開発

○鷲見 知香¹、三宅 浩史¹、内田 幸明¹、西山 憲和¹ (1. 大阪大学)

[P15] In 添加 Pt 触媒によるメチルシクロヘキサン脱水素反応

○小林 歩夢¹、三浦 潤¹、神田 康晴¹ (1. 室蘭工業大学)

[P17] CoNx を含有したマイクロ/メソポーラスカーボンの合成とその ORR 性能

○周 安博¹、三宅 浩史¹、内田 幸明¹、西山 憲和¹ (1. 大阪大学)

[P19] 竹からの固体セルロース単離と樹脂複合材への利用

○松本 美涼¹、石丸 裕也¹、吉川 琢也¹、佐藤 太裕¹、中坂 佑太¹、井上 昭夫²、増田 隆夫¹ (1. 北海道大学、2. 近畿大学)[P21] アミン溶液の固液相変化を利用した低濃度 CO₂ 回収システム○天本 和志¹、吉川 聡一^{1,2,3}、藤木 裕宇¹、平山 純^{1,2}、加藤 玄⁴、三浦 大樹^{2,3,4}、宍戸 哲也^{2,3,4}、山添 誠司^{1,2,3,5} (1. 東京都立大学大学院 理学研究科 化学専攻、2. 京都大学 触媒・電池の元素戦略研究拠点、3. 東京都立大学大 水素エネルギー社会構築推進研究センター、4. 東京都立大学大学院 都市環境科学研究科 環境応用化学域、5. 国立研究開発法人科学技術振興機構 さきがけ)

[P23] 非環式ジエンメタセシス重合を用いる可溶性のバイオベースネットワークポリマーの合成

○GO Lance O' Hari P.¹、Abdellatif Mohamed Mehawed¹、野村 琴広¹ (1. 東京都立大学)

[P25] 非環式ジエンメタセシス (ADMET) 共重合によるバイオベースポリエステル合成

○小嶋 美華¹、野村 琴広¹ (1. 東京都立大学)

[P27] フェノキシ配位子を有する芳香族イミド配位ニオブ錯体の合成とエチレンとの反応

○中島 野乃香¹、小出 晃士、野村 琴広¹ (1. 東京都立大学)

[P29] 単核及び複核 NHC銀錯体によるエチレン重合

○木村 なな子¹、竹内 大介¹、小倉 沙代子²、高澤 彩香²、攪上 将規²、山延 健²、上原 宏樹² (1. 弘前大学大学院理工学研究科、2. 群馬大学大学院理工学府)

[P31] 有機ジルコニウム錯体によるベンゼンからのフェノール合成

○西川 諒^{1,2}、鮫島 皓^{1,2}、松本 崇弘^{1,2,3,4}、小江 誠司^{1,3,4} (1. 九州大学大学院工学研究院応用化学部門、2. 国立研究開発法人科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業さきがけ、3. 九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所、4. 九州大学小分子エネルギーセンター)

[P33] 均一系ルテニウム錯体による飽和炭化水素の光変換反応

○中村 玄太^{1,2}、松本 崇弘^{1,2,3,4}、木村 健人^{1,2}、中野 龍也^{1,2}、阿部 司^{5,6}、塩田 淑仁^{5,6}、吉澤 一成^{5,6}、小江 誠司^{1,3,4} (1. 九州大学大学院工学研究院応用化学部門、2. 国立研究開発法人科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業さきがけ、3. 九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所、4. 九州大学小分子エネルギーセンター、5. 九州大学先端物質化学研究所、6. 国立研究開発法人科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業CREST)

[P35] セリアージルコニア複合酸化物に担持した銅触媒の三元触媒活性

○篠原 慧也¹、西田 吉秀¹、羽田 政明¹ (1. 名古屋工業大学)

低塩分濃度水攻法における圧入水の塩構成及び pH が炭酸塩岩コアの濡れ性及び圧力挙動に与える影響

(秋田大学大学院国際資源学研究科*) ○高岡 由貴*, 阿部 一徳*

石油増進回収法の一つである低塩分濃度水攻法 (LSWF: Low Salinity Water Flooding) は、砂岩及び炭酸塩岩双方の貯留層において最大 20%程度の増油効果が報告されている。増油メカニズムの一つとして貯留岩表面の濡れ性改質が挙げられているが、炭酸塩岩表面においては水相中イオンの吸脱着や溶解反応が同時に起こるため、表面改質プロセスには不明瞭な点も多い。そのため、水相成分と岩石表面に焦点を絞り、濡れ性改質効果との相関関係を検討する必要がある。炭酸塩岩の濡れ性変化は、塩水中の二価の陽イオンや硫酸イオンの影響を大きく受けると推測されるため、塩水の組成が炭酸塩岩の濡れ性改質に与える影響を評価することが重要である。さらに、LSWF の掃攻試験

において、低塩分濃度水圧入時、差圧の上昇と模擬貯留層の有効浸透率の低下が報告されている。砂岩を対象とした先行研究では、圧入水の pH を低下させることで、急激な圧入圧力の上昇と浸透率の低下を抑制することが示されているが、炭酸塩岩における圧力挙動に関しては検討段階である。したがって本研究では、炭酸塩岩を対象とした際の圧入塩水のイオン組成と pH に着目した。掃攻試験では、圧入する塩水のイオン組成や pH を調整し、それぞれの増油効果と圧力挙動の評価を行った。また、同様の塩水を用いた際の相対浸透率測定及びゼータ電位測定を行い、岩石表面の濡れ性変化や微細粒子の移動に関する検討を行った。

シリカ-アルミナ担持硫化物触媒の酸性質

(都立大院都市環境 1*, 都立大水素社会構築セ 2**, 京大 ESICB3***)

○野上^{のがみ} 健幸^{たけゆき}1*, 三浦^{みうら} 大樹^{ひろき}1*2**3*** 宍戸^{ししど} 哲也^{てつや}1*2**3***

最近、金属硫化物の特徴的な酸性質やその発現機構について報告がなされている。しかし、金属硫化物の酸性質については、未だ不明な点が多い。本研究では、様々な $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を有する $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ を担体とした $\text{WO}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ および $\text{WS}_2/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒を調製し、その構造と酸性質の相関について検討をおこなった。

$\text{WO}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒は、含浸法により調製し、空气中 773 K で焼成することにより得た。得られた $\text{WO}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒を 3% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 流通下、773 K で硫化し、 $\text{WS}_2/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒を得た。触媒の活性は、パルス反応装置、流通型反

応装置によるクメンのクラッキングにより評価した。触媒の構造解析は XRD, XPS によって行い、酸性質の評価は、Pyridine 吸着 IR, $\text{NH}_3\text{-TPD}$ により行った。

XRD と XPS の結果から、担体の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比によって WO_3 の担持状態が変化すること、硫化によって構造と W の電子状態が変化することが分かった。触媒の活性は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比に大きく影響を受け、硫化による大きな活性の低下はなかった。クメンのクラッキングにおける失活挙動の違いから、硫化によって酸強度の異なる新たな酸点の形成が示唆された。

GC-SCD 法による等モル感度特性を利用した軽油中硫黄化合物の分析

(株式会社島津製作所*, Shimadzu Europa GmbH**, Total Research & Technology Gonfreville***) ○長尾優*, 北野理基*, 武守佑典*, 近藤友明*, Kelting Rebecca**, Marco Piparo***, Pierre Giusti***

石油化学製品において硫黄濃度の管理は重要であり、軽油やガソリンなどに含まれる硫黄総量は脱硫工程を経ることで、10ppm 以下の微量で管理されています。微小な硫黄化合物を測定する有効な分析法として、GC による化学発光硫黄検出器 (SCD) を用いた手法が挙げられます。SCD は硫黄化合物に対して、その硫黄原子の数に比例した感度応答をする (等モル感度特性) ため、石油化学製品に含まれる微小かつ多種の硫黄化合物を定性せずとも、その含有する硫黄量を定量することが可能です。本研究では

Nexis SCD-2030 システムにより、硫黄数の異なる硫黄化合物への等モル感度特性を調べたところ、分子内硫黄数が 1, 2, 3 の硫黄化合物に対して硫黄数に比例した感度が確認できました。また、石油化学製品に代表的な 7 種の硫黄化学種をヘキサン、軽油にそれぞれ溶解し測定したところ、等モル感度特性 RRF は 75~120% となり、繰り返し面積再現性は RSD<4% でした。SCD は多量の炭化水素マトリクスの影響下においても極めて選択的に硫黄化合物を検出でき、等モル感度特性を保つことが分かりました。

ラマン散乱測定によるアスファルテン および構成分子を模したモデル分子の凝集状態観察の試み

(千葉大学*, 産業技術総合研究所**, 関西大学***, 出光興産****, 石油エネルギー技術センター*****)

○森田 剛*, 森本 正人**, 山本 秀樹***, 田中 隆三****, *****, 鈴木 昭雄*****

ラマン散乱は、古典的には分子内分極率のゆらぎにより、輻射として入射光(レイリー光)波長からずれた散乱光が生じる現象である。スペクトロスコープとして、分子内の特定部位の振動状態や相互作用に関する情報を弁別しながら取得できる。本研究はこの観点で、アスファルテン、および、構成分子を模し特別に化学合成されたモデル分子に対して、トルエン溶液中でのラマン散乱測定を行い、凝集状態の直接的観測を行った。測定には、ファイバー型の高感度分光器と励起レーザーを用い、励起波長は 785 nm とし蛍光の影響を

軽減して実施した。測定時間を 1 秒露光 30 回サイクルとすることで高 S/N でシグナルを得ることができた。初期的観測の結果、アスファルテンでは、G バンドと D1 バンドを良好な S/N で得ることができた。G バンドと D1 バンドは、それぞれ、多体凝集した芳香族部分の炭素 sp^2 伸縮振動、および、凝集せずランダム構造を有する芳香族部分に帰属される。今後、モデル化合物を含め、装置構築を経て、高温高压下でラマン散乱測定を実施することで、アスファルテン凝集に関するより詳細な知見が得られるものと期待される。

使用済 PET ボトルの MIL-53(AI) へのワンポット変換と 水中フェノール吸着特性評価

(東邦大学大学院 理学研究科 環境科学専攻) ○佐藤 宏基, 今野 大輝

金属有機構造体の一種でアルミニウムイオンとテレフタル酸の配位結合で合成される MIL-53(AI)は、高比表面積と耐加水分解性を持つため、液相吸着剤として可能性を有している。一方、国内の使用済み PET ボトルは、繊維化やフィルム化によるマテリアルリサイクルが主流であり、ケミカルリサイクルによる循環利用例は少ない。そこで本研究では、PET ボトルの加水分解 (≒テレフタル酸へのモノマー化) および MIL-53(AI)への結晶成長を同時に行うワンポット合成と、そのようにして得られた PET 由来 MIL-53(AI)の吸着特性を評価した。水熱合成条件と焼成条件の適切な条

件を見出したことで、試薬テレフタル酸由来の MIL-53(AI)と同等の BET 比表面積を有する PET 由来 MIL-53(AI)を得られた。さらに水環境汚染モデル物質としてフェノールに対する吸着特性を確認したところ、おおよそ同等の吸着容量を示す結果となった。また得られた吸着等温線の解析から、*Langmuir* 吸着モデルに適応することが確認でき、これは MIL-53(AI)がマイクロ孔を有する多孔性材料であることから、水中フェノールは MIL-53(AI)細孔内へ吸着されていることが示唆された。

本研究の一部は、JSPS 科研費、および公益財団法人 JKA の助成を受けて実施されました。

イミダゾレート錯体のガソリンベーパー吸着特性に与える 細孔構造の影響

(東邦大学大学院 理学研究科 環境科学専攻) ○小泉 大生, 今野 大輝

ガソリンベーパーは大気汚染を招く VOC の一種であり、欧米を中心に厳しい排出抑制が行われている。自動車用ガソリンベーパー回収剤には活性炭が用いられているが、吸着容量や選択性の観点から、より高性能な吸着剤の登場が期待されている。一方で Metal-Organic Frameworks (MOFs) は次世代の多孔性材料として注目を集めている。本研究では、MOFs の中でもイミダゾレート錯体の ZIF-8 (細孔径 0.34 nm, SOD 型, $S_{\text{BET}} = 1650 \text{ m}^2/\text{g}$) と MAF-6 (細孔径 0.74 nm, RHO 型, $S_{\text{BET}} = 1100 \text{ m}^2/\text{g}$) に焦点を当て、炭化水素蒸気に対する吸着特性を評価し、細孔構造の影響を明らかにした。

n-Hexane を吸着質とした場合、ZIF-8 と MAF-6 の各吸着量は BET 比表面積におよそ比例する結果となった。一方 Cyclohexane の場合は、MAF-6 が高い吸着量を示した。また Cyclohexane 吸着における速度解析を実施したところ、ZIF-8 を吸着剤とした場合は擬一次モデルに、MAF-6 の場合は擬二次モデルに、それぞれ適合する結果となった。つまり ZIF-8 の場合は表面吸着が、そして MAF-6 の場合は細孔内拡散が、それぞれ律速段階であることが示唆された。このように MOFs の細孔構造は、炭化水素吸着量と吸着現象における律速段階に影響を与えることが明らかになった。

エタン脱水素化反応に向けた MFI 型ゼオライトの開発

(大阪大) ○鷲見知香、三宅浩史、内田幸明、西山憲和

BTX (Benzene, Toluene, Xylene)は、基礎化学製品の原料として、非常に需要の高い物質である。現行では、石油資源由来のナフサの熱分解により製造されているが、石油資源の枯渇の懸念から、天然ガスの利用が注目されている。天然ガスに含まれる成分の中でも特に、エタンから BTX を直接得る触媒の合成の開発が盛んに行われている。

エタンの脱水素芳香族化反応の触媒の一つとして、ゼオライトが挙げられる。近年、エタンを BTX へ転換する触媒の開発として、 Zn^{2+} でイオン交換した MFI 型ゼオライト ($Zn-[Al]-MFI$)が

有用であることが報告されている。しかし、この触媒は、酸強度が強く、コークの生成速度が大きいため、細孔閉塞によって急速な失活を引き起こすことが問題点として挙げられる。

そこで、本研究では、コーキング抑制に有効とされている固体塩基の MgO を担持した触媒 $MgO/Zn-[Al]-MFI$ を調製し、エタンの脱水素芳香族化反応における触媒寿命の向上について調べた。その結果、 MgO を担持することにより、エタン転化率および BTX の収率の低下が抑制され、触媒寿命が向上することがわかった。

In 添加 Pt 触媒によるメチルシクロヘキサン脱水素反応

(室蘭工大) ○小林歩夢, 三浦潤, 神田康晴

次世代のエネルギーとして水素が期待されているが、その貯蔵・輸送方法が課題となっている。この方法として、トルエン-メチルシクロヘキサン(MCH)系による有機ハイドライド法に注目した。本研究では、高性能なMCH脱水素触媒の開発のため、Pt/Al₂O₃触媒のMCH脱水素活性に与えるInの添加効果について検討した。

Inの添加により、活性の安定性とトルエンの選択率が向上した。また、1wt%のPtに対するIn添加量の最適値は、0.8wt%であることが分かった。さらに、非担持のPt粉末とSiO₂を物理混合した触媒は、Pt粉末のみと同等の活性を示した。一方、

Pt粉末にIn₂O₃を混合した触媒では、Pt粉末の2倍程度の活性が得られた。これより、In添加による高活性の発現には、PtとIn₂O₃の界面が重要であるといえる。

In添加Pt/Al₂O₃触媒のキャラクタリゼーションより、Inの添加によりPt粒子の凝集は確認されず、Ptは負に帯電することが明らかとなった。これより、負に帯電したPtが、活性の安定性と生成物選択性に重要な役目を果たしたと判断した。

以上のことから、In₂O₃修飾された粒子径の小さなPtが負に帯電することで、高い活性と安定性に加え、優れた生成物選択性を示したと考えた。

CoN_x を含有したマイクロ/メソポーラスカーボンの合成とその ORR 性能

(大阪大) ○周安博、三宅浩史、内田幸明、西山憲和

近年、持続循環可能社会の実現に向けた次世代のエネルギーデバイスとして、水素と酸素を原料とした燃料電池が大きな注目を浴びている。現在、燃料電池の電極には白金を用いた触媒が使用されているが、その希少性とコストの高さが問題となっている。そのため、安価かつ高効率な代替触媒の開発が求められている。代替触媒として、コバルト/窒素 (CoN_x) 種を含有した炭素材料が有効であると考えられている。

当該触媒では、CoN_x 種を高分散かつ選択的に形成させることで触媒界面を増大できるため、触媒作用の向上に適した解決法であると考えられる。しかし、高分散 CoN_x 種含有触媒を作る際

の問題点となるのが、合成時の金属粒子の凝集による触媒性能の低下である。

そこで、本研究では Co 含有イオン液体の導入による高分散 CoN_x 含有メソポーラスカーボンの合成を試みた。イオン液体と界面活性剤の相互作用を用いることで、合成時の金属粒子の凝集の抑制を可能にした。得られたサンプルに対して、窒素脱着吸着測定、PXRD 測定及び透過型電子顕微鏡観察を行い、特性評価を行った。また、この触媒を用いて塩基溶液中における触媒性能を測定した結果、高い触媒性能と白金触媒より優れた耐久性を示した。

竹からの固体セルロース単離と樹脂複合材への利用

(北海道大*, 近畿大**) ○松本美涼*, 石丸裕也*
吉川琢也*, 佐藤太裕*, 中坂佑太*, 井上昭夫**, 増田隆夫*

竹は構造力学的に最適化されたセルロース繊維配列を持つため¹⁾, 他の草本類と比べ高強度である。竹に合成樹脂を含浸することで腐朽劣化を抑えられるため, 構造材としての利用可能性がある。樹脂充填率の増加により, その複合効果の向上が期待される。当研究室では, オルガノソルブ処理による木質・草本系バイオマスの成分分離技術を開発している。本研究では同法を応用し, 竹に含まれるリグニンとヘミセルロースの分離を制御し, 回収した竹由来セルロースに合成樹脂を含浸させることで, 新素材の創製を検討した。

まず回分反応器を用い, セルロース単離の処理

条件を最適化した。回収したセルロースは, リグニン・ヘミセルロースの分離によりメソ孔が形成された。また, 未処理竹と比較して熱分解に伴う吸熱ピーク温度が上昇し, 熱安定性が向上した。単離処理により, セルロースの結晶化度が向上したためと考えられる。次に, 単離処理後の竹片に樹脂液を含浸させ, 樹脂複合材を作製した。単離後竹片の樹脂充填率は, 未処理竹と比較し大幅に増加した。単離処理により生じたメソ孔にも樹脂が含浸されたためと考えられる。[謝辞] 本研究は科研費(JP18KT0037)の助成を受けたものである。

1) M.Sato *et al.*, *PLoS One*, 12 (2017)

アミン溶液の固液相変化を利用した低濃度 CO₂ 回収システム

(都立大院理¹, 京大 ESICB², 都立大 ReHES³, 都立大院都市環境⁴, JST さきがけ⁵)

○天本 和志¹, 吉川 聡一^{1,2,3}, 藤木 裕宇¹, 平山 純^{1,2}, 加藤 玄⁴, 三浦 大樹^{2,3,4},
宍戸 哲也^{2,3,4}, 山添 誠司^{1,2,3,5}

化石燃料に依存した我々の生活を維持するためには、大気中の CO₂ を直接回収する (DAC) システムの確立が課題である。工業排ガスなど比較的高濃度の CO₂ の回収にはモノエタノールアミン (MEA) を代表とするアミン水溶液が検討されているが、平衡の制約を受けるため、低濃度 CO₂ に対する吸収効率は低い。本研究では、固体の析出を利用した固液相変化によって低濃度 CO₂ の吸収し、低温で効率よく放出できる DAC システムの開発を検討した。

アミン 1 mmol の DMSO 溶液に室温で 400ppm の CO₂ (75 mL min⁻¹) を流通した。CO₂ の脱離は N₂

流通下、60 °C で評価した。オンラインの赤外分光光度計により下流の CO₂ 濃度の経時変化を定量した。従来型の MEA 溶液では、400ppm CO₂ の除去効率が 2 h で 90% 以下に低下するのに対し、本研究の固液相変化システムでは 13 h にわたり高い除去率 (>90%) を維持し、用いたアミンと等量の CO₂ を吸収した。また、吸収した CO₂ と等量の CO₂ を 60 °C で放出し、吸収・放出を 5 回にわたって繰り返しても顕著な性能の低下は認められなかった。このように、大流量の低濃度 CO₂ を高効率で吸収・放出する DAC システムの構築をアミン溶液の固液相変化によって達成した。

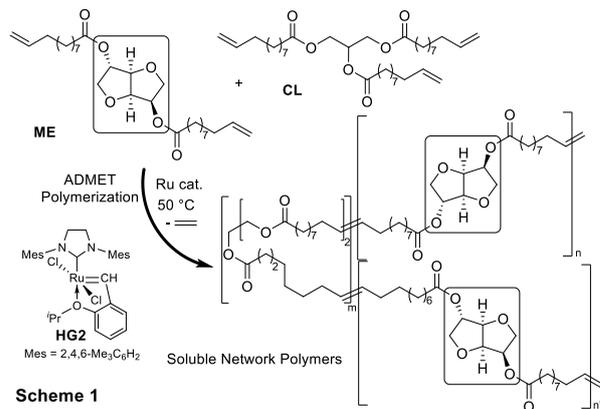
Synthesis of bio-based network polymers by acyclic diene metathesis polymerization

(都立大院理) ○Lance O. P. Go, Mohamed M. Abdellatif, Kotohiro Nomura

Development of bio-based advanced polymers derived from natural abundant non-edible plant resources attracts considerable attention.¹ Previous work on tandem acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization of dianhydro-*D*-glucityl bis(undec-10-enoate) (**ME**) using Ru catalyst (**HG2**) and subsequent hydrogenation yielded rather high molecular weight polymers.² In order to develop more advanced materials, we prepared the network polymers in the presence of tri-arm cross linkers (**Scheme 1**).³

Upon presence of glycerol based cross-linker (**CL**), the ADMET polymerization of **ME** by **HG2** afforded high molecular weight polymers with unimodal molecular weight distributions; both the M_n values and the distributions were affected by the conditions. The results have shown that using 5 mol % of the **CL** results in formation of an organo-gel while 1-2.5 mol % of the **CL** produces a soluble network polymer. This soluble network polymer, after hydrogenation, showed an increase in ultimate strain and toughness compared to the linear

polymers. More details will be presented in the symposium.

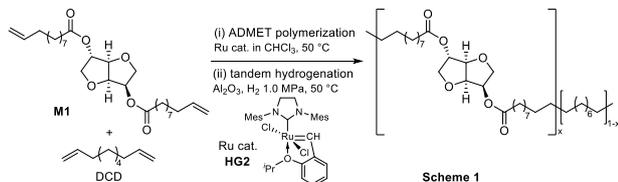


- (1) K. Nomura, N. W. B. Awang, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021, **9**, 5486-5505.
- (2) K. Nomura, P. Chaijaroen, M.M. Abdellatif. *ACS Omega*, 2020, **5**, 18301-18312.
- (3) D. Le, C. Samart, S. Kongparakul, K. Nomura. *RSC Adv.*, 2019, **9**, 10245-10252.

非環式ジエンメタセシス (ADMET) 共重合による バイオベースポリエステル合成

(都立大院理) ○小嶋美華, 野村琴広

非可食の植物資源からリサイクル可能な高分子機能材料の創製は、従来の化学品合成の代替となる重要な基礎技術であると認識されている¹⁾。当研究室で提案された穏和な条件下での非環式ジエンメタセシス (ADMET) 重合とつづく tandem 水素化によるポリエステル合成法²⁾に従い、本研究では植物油と糖化合物から誘導される対称型の α,ω -ジエン (M1) と各種 α,ω -ジエンとの共重合体の合成に取り組んだ (Scheme 1)。



M1 と DCD (1,9-decadiene) の共重合を各種モル比で検討しても、単峰性の分子量分布を有する比較的高分子ポリマーが得られた。得られるポリマーの分子量は Ru 錯体量や重合時間の影響を受け、重合途中で溶媒置換を行うことで分子量が増加した³⁾。重合後の反応溶液に少量のアルミナを添加し、水素化を行った。水素化後のポリマーの融点は単一で、直鎖ジエンの割合を高めると上昇し、融点が 100 °C を超える共重合体が得られた。

References

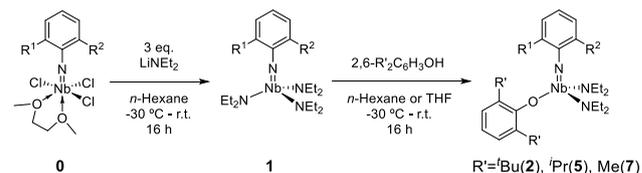
- 1) K. Nomura, N.W. B Awang, *ACS Sustainable Chem Eng.*, **9**, 5485 (2021).
- 2) K. Nomura, Chaijaoroen.P., Abdellatif, M. M., *ACS Omega*, **5**, 18301(2020).
- 3) M. Kojima, M. M. Abdellatif, K. Nomura *Catalysts*, **11**, 1098 (2021).

フェノキシ配位子を有する芳香族イミド配位ニオブ錯体の合成とエチレンとの反応

(都立大院理) ○中島 野乃香, 小出 晃士, 野村 琴広

ニオブ触媒はジエンや2置換アセチレン¹⁾の重合等, 他の遷移金属触媒にみられない特徴を示すことから, その分子触媒の開発は興味深い研究対象である. 当研究室ではオレフィン重合や二量化に高性能を発現するバナジウム触媒を報告した背景から, 配位不飽和4配位型ニオブ錯体に注目した^{2,3)}. しかし, ニオブ錯体は中心金属への強い溶媒配位故にバナジウムと同一のトリクロリド錯体を出発化合物とする経路では, 合成可能な錯体が限定される³⁾. トリス(ジメチルアミド)錯体からの錯体合成では⁴⁾, 出発錯体が単離困難で, 使用できるイミド配位子が限定される. 今回, トリス(ジエチルアミド)錯体を出発錯体とする新たな配位不飽和ニオブ錯体の合成ルートを

開拓し, フェノールとの反応で各種フェノキシ配位子を有する各種イミド新規錯体を合成したので, エチレン重合の結果も含めて報告する.



Scheme 1. ニオブ錯体の合成経路

References

- 1) a) K. Nomura et al., *Organometallics* **35**, 2773 (2016);
b) K. Nomura et al., *Macromolecules* **53**, 5266 (2020).
- 2) K. Nomura et al., *Organometallics*, **39**, 3742 (2020).
- 3) K. Nomura et al., *ACS Omega*, **3**, 6166 (2018).
- 4) K. Nomura et al., *Organometallics* **38**, 1544 (2019).

単核および複核 NHC 銀錯体によるエチレン重合

(弘前大*, 群馬大**) ○木村なな子*, 竹内大介*

小倉沙代子**, 高澤彩香**, 攪上将規**, 山延健**, 上原宏樹**

エチレン重合には様々な遷移金属が触媒として用いられてきた。NHC 配位子を持つ三核 Ag 錯体は、エチレン重合に中程度の活性を示すことが報告されているがその重合の詳細は明らかではない。本研究では、種々の NHC 配位子をもつ銀錯体を用いてエチレンの重合を行い、重合の詳細を明らかにすることを目指し検討を行った。

ピリジルメチル基をもつ NHC 銀錯体/MAO を用いたエチレン重合では、高融点のポリエチレンが得られた ($T_m = 141.4^\circ\text{C}$)。得られたポリエチレンのモルフォロジーは cob-web で、超高分子量ポリエチレンの可能性が示唆された。一方で、

複核銀錯体を用いると、高融点のポリエチレンが同様に得られた ($T_m = 140.8^\circ\text{C}$) が、そのモルフォロジーは単核銀錯体を用いた場合とは異なっていた。NHC と MAO を組み合わせた触媒系を用いた場合にも高融点を示すポリエチレンが得られたことから、活性種は NHC 銀錯体ではなく、NHC 配位子が有機アルミニウムに移動した、NHC アルミニウム錯体であることが示唆された。実際に (NHC) 銀錯体と Me_3Al との反応で、NHC アルミニウム錯体が生成することが NMR により確かめられた。

有機ジルコニウム錯体によるベンゼンからのフェノール合成

(九大院工¹, JST さきがけ², WPI-I2CNER³)

○西川諒^{1,2}, 鮫島皓^{1,2}, 松本崇弘^{1,2}, 小江 誠司^{1,3}

フェノールは、フェノール樹脂の原料やエポキシ樹脂の原料となるビスフェノール A の合成に使用されるなど、種々多様な化成品の原料として汎用性の高い化合物である。現在、フェノールの工業的な製造にはクメン法が用いられているが、反応効率の低さや副生成物の課題から代替プロセスの開発が求められている。本研究では、触媒として有機ジルコニウム錯体 $[\text{Zr}^{\text{IV}}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4(\text{Cl})_2(\mu\text{-O})]$ (**1**) を用い、酸素と光エネルギーを利用することで、副生成物が生成しないフェノールの合成反応を新規に開発した (図 1)。速度論的考察では、重ベンゼンを用いた際

の速度論的考察では、重ベンゼンを用いた際

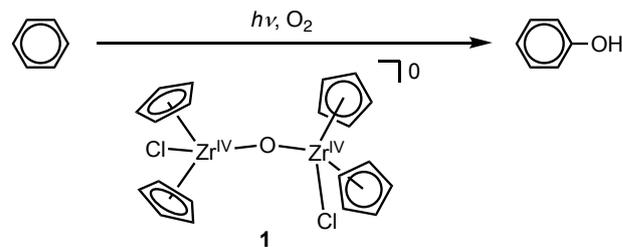


図 1. Zr 錯体によるベンゼンの光酸化反応

均一系ルテニウム錯体による飽和炭化水素の光変換反応

(九大院工¹, JST さきがけ², WPI-I2CNER³, 九大先導研⁴, JST-CREST⁵)

○中村玄太^{1,2}, 松本崇弘^{1,2,3}, 木村健人^{1,2}, 中野龍也^{1,2}, 阿部司^{4,5},
塩田淑仁^{4,5}, 吉澤一成^{4,5}, 小江誠司^{1,3}

近年、メタンは再生可能資源であるバイオマスから製造可能となったことから、環境資源問題の観点からも、有効利用法の開発が求められている。本研究では、均一系触媒である新規 bis(μ -oxo)二核 Ru^{IV} 錯体 [Ru^{IV}₂(η^5 -C₅Me₅)₂(μ -O)₂]²⁺ (**1**) を用いてメタンの光駆動型直接酸化を達成した(図1)。錯体 **1** は、水中で [Ru^{II}(η^5 -C₅Me₅)(H₂O)₃]⁺ と酸素を反応させることで容易に得られる。紫外光透過窓付き耐圧反応容器に、錯体 **1** の水溶液、メタン(4 MPa)、および酸素(2 MPa)を添加し、5 時間、紫外光照射 (250-385 nm) を行ったところ、反応

後にメタノールとホルムアルデヒドが生成していることを明らかにした。

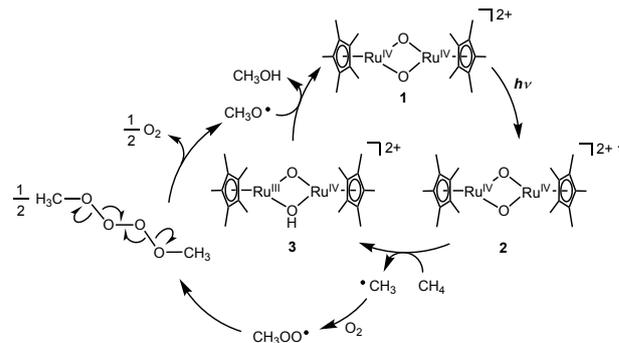


図1. 提案するメタン酸化反応メカニズム

セリアージルコニア複合酸化物に担持した銅触媒の三元触媒活性

(名古屋工大) ○篠原 慧也, 西田 吉秀, 羽田 政明

自動車用三元触媒には、必須成分として貴金属が使用される。しかし貴金属は希少元素のため、高コスト、資源の枯渇などが問題となっており、その代替材料である貴金属フリーな三元触媒の開発が求められている。本研究では、高活性な非貴金属系三元触媒の開発を目的に、NO還元活性を示すCuに着目し、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ へのCu添加効果を検討した。また種々のキャラクタリゼーションにより、触媒活性種としてのCuの状態を明らかにするための検討を行った。

水熱法、共沈法、含浸法を用いて触媒調製を行ったところ、共沈法で得られたサンプルが最も高いNO還元活性を示すことが分かった。そこで共

沈法を用いCu担持量とCe/Zr比の最適化を行ったところ、5wt% Cu-CZ (1:1)が最も優れたNO還元活性を示した。H₂-TPR測定から、Ce/Zr比によりCu種の還元特性が異なること、特にCu-CZの水素消費量はCu/Zrよりも多く、Cuと相互作用を持つCe種が還元されていることが示唆された。また、Ceを含まないCu-Zrは低活性であることから、Cu-CZの高いNO還元活性は、Cu-CZ相互作用を持つ界面サイトに由来し、粒子径や比表面積の制御が触媒活性向上に有効であると結論した。