

2021年11月12日(金)

ポスター sess. (偶数番号)

ポスター発表

[Poster even no.] ポスター発表

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

[P02] 砂岩中の粘土鉱物が SiO₂ナノ粒子の透過性及び油置換効率に与える影響

○猪俣 泰祐¹、阿部 一徳¹ (1. 秋田大学 大学院国際資源学
研究科)

11:45 ~ 12:45

[P04] リン化合物-硫化物複合触媒の調製と水素化脱硫活性

○張 天馳¹、張 治宇¹、神田 康晴¹ (1. 室蘭工業大学学
院)

[P06] 化学発光硫黄検出システム Nexis SCD-2030を用いた
軽油中の総硫黄量分析

○北野 理基¹、長尾 優¹、武守 佑典¹、近藤 友明¹、Piparo
Marco²、Giusti Pierre² (1. 株式会社島津製作所、2. Total
Research & Technology Gonfreville)

[P08 (オンライン発表)] 工業的に使われる不純物除去技術
ー水銀吸着剤と酸化触媒ー

○下澤 健一¹ (1. ジョンソン・マッセ
イ・ジャパン合同会社 資源技術開発
部門)

[P10] ZIF-8を用いた休廃止鉱山由来汚染水の浄化検討とメ
カニズムの考察

○谷原 彩音¹、菊地 紘平¹、今野 大輝¹ (1. 東邦大学)

[P12] MOFを利用した ZrO₂被覆 SAPO-34ゼオライトの合成

○藤本 侑吾¹、周 安博¹、三宅 浩史¹、内田 幸明¹、西山 憲和¹
(1. 大阪大学)

[P14] プラスチック分解に向けた構造欠陥導入ゼオライト触
媒の開発

○國領 伸哉¹、三宅 浩史¹、内田 幸明¹、水沢 厚志²、久保
直嗣²、西山 憲和¹ (1. 大阪大学、2. AC Biode(株))

[P16] 水安定な BaTiO_{3-x}N_yH_z 担持 Ni触媒によるアンモニア
分解

○小笠原 気八¹、宮崎 雅義¹、北野 政明¹、細野 秀雄¹ (1.
東京工業大学)

[P18] キレート剤により金属を導入した NiCuAl-LDH触媒の
メタノール水蒸気改質における安定性評価

○赤木 太政¹、池永 直樹² (1. 関西大学大学院、2. 関西大
学)

[P20 (On-line presentation)] 単一金属からバイメタルサ
イトへ：バイメタル触媒を
用いた高い炭化水素収率の

CO₂水素化

○Cui Yu¹、Guo Lisheng¹、Y
ang Guohui¹、椿 範立¹ (1.
富山大学)

[P22] ハーフチタノセン触媒によるエチレンとアリルベンゼ
ンとの共重合

○郭 麗娟¹、野村 琴広¹ (1. 東京都立大学)

[P24] 溶液 XAFS手法を用いたハーフチタノセン触媒による
シンジオ特異的スチレン重合の機構解析

○岩瀬 龍祐¹、伊澤 樹、中谷 直輝¹、山添 誠司¹、野村 琴広¹
(1. 東京都立大学)

[P26] ハーフチタノセン錯体触媒による新規環状オレフィン
共重合体の合成

○岡部 正暉¹、野村 琴広¹ (1. 東京都立大学)

[P28] 単座グアニジン配位子を有するイミド配位有機ニオブ
錯体の合成とその反応性

○渡部 楓音¹、小出 晃士¹、野村 琴広¹ (1. 東京都立大学)

[P30 (オンライン発表)] 化学的活性化法による Ziegler-
Natta触媒の活性ナノ構造の形成

○和田 透^{1,2}、ピオヴァノ アレッサン
ドロ^{2,3}、高埴 玄徳¹、チャミンクワン
パッチャニー^{1,2}、グロッポ エレナ
^{2,3}、寺野 稔^{1,2}、谷池 俊明^{1,2} (1. 北陸
先端科学技術大学院大学、2. DPI、3.
トリノ大学)

[P32 (オンライン発表)] 有機鉄錯体によるメタンの光酸化
反応

○木村 健人^{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)

[P34 (オンライン発表)] 均一系イリジウム錯体を触媒とす
るメタンの光変換反応

○三瀬 周平^{1,2}、村上 雅人^{1,2}、木村
健人^{1,2}、西川 諒^{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)

ポスター発表

[Poster even no.] ポスター発表

14:00 ~ 15:30 ポスター sess. (偶数番号) (函館アリーナ 武道館 B)

[P02] 砂岩中の粘土鉱物が SiO₂ ナノ粒子の透過性及び油置換効率に与える影響

○猪俣 泰祐¹、阿部 一徳¹ (1. 秋田大学 大学院国際資源学 研究科)

[P04] リン化合物-硫化物複合触媒の調製と水素化脱硫活性

○張 天馳¹、張 治宇¹、神田 康晴¹ (1. 室蘭工業大学 大学院)

[P06] 化学発光硫黄検出システム Nexis SCD-2030を用いた軽油中の総硫黄量分析

○北野 理基¹、長尾 優¹、武守 佑典¹、近藤 友明¹、Piparo Marco²、Giusti Pierre² (1. 株式会社島津製作所、2. Total Research & Technology Gonfreville)

[P08] 工業的に使われる不純物除去技術-水銀吸着剤と酸化触媒-

○下澤 健一¹ (1. ジョンソン・マッセイ・ジャパン合同会社 資源技術開発部門)

[P10] ZIF-8を用いた休廃止鉱山由来汚染水の浄化検討とメカニズムの考察

○谷原 彩音¹、菊地 紘平¹、今野 大輝¹ (1. 東邦大学)

[P12] MOFを利用した ZrO₂被覆 SAPO-34ゼオライトの合成

○藤本 侑吾¹、周 安博¹、三宅 浩史¹、内田 幸明¹、西山 憲和¹ (1. 大阪大学)

[P14] プラスチック分解に向けた構造欠陥導入ゼオライト触媒の開発

○國領 伸哉¹、三宅 浩史¹、内田 幸明¹、水沢 厚志²、久保 直嗣²、西山 憲和¹ (1. 大阪大学、2. AC Biode(株))

[P16] 水安定な BaTiO_{3-x}N_yH_z 担持 Ni触媒によるアンモニア分解

○小笠原 気八¹、宮崎 雅義¹、北野 政明¹、細野 秀雄¹ (1. 東京工業大学)

[P18] キレート剤により金属を導入した NiCuAl-LDH触媒のメタノール水蒸気改質における安定性評価

○赤木 太政¹、池永 直樹² (1. 関西大学大学院、2. 関西大学)

[P20] 単一金属からバイメタルサイトへ：バイメタル触媒を用いた高い炭化水素収率の CO₂水素化

○Cui Yu¹、Guo Lisheng¹、Yang Guohui¹、椿 範立¹ (1. 富山大学)

[P22] ハーフチタノセン触媒によるエチレンとアリルベンゼンとの共重合

○郭 麗娟¹、野村 琴広¹ (1. 東京都立大学)

[P24] 溶液 XAFS手法を用いたハーフチタノセン触媒による

シンジオ特異的スチレン重合の機構解析

○岩瀬 龍祐¹、伊澤 樹、中谷 直輝¹、山添 誠司¹、野村 琴広¹ (1. 東京都立大学)

[P26] ハーフチタノセン錯体触媒による新規環状オレフィン共重合体の合成

○岡部 正暉¹、野村 琴広¹ (1. 東京都立大学)

[P28] 単座グアニジン配位子を有するイミド配位有機ニオブ錯体の合成とその反応性

○渡部 楓音¹、小出 晃士¹、野村 琴広¹ (1. 東京都立大学)

[P30] 化学的活性化法による Ziegler-Natta触媒の活性ナノ構造の形成

○和田 透^{1,2}、ピオヴァノ アレッサンドロ^{2,3}、高埴 玄徳¹、チャミンクワン パッチャニー^{1,2}、グロッポ エレナ^{2,3}、寺野 稔^{1,2}、谷池 俊明^{1,2} (1. 北陸先端科学技術大学院大学、2. DPI、3. トリノ大学)

[P32] 有機鉄錯体によるメタンの光酸化反応

○木村 健人^{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)

[P34] 均一系イリジウム錯体を触媒とするメタンの光変換反応

○三瀬 周平^{1,2}、村上 雅人^{1,2}、木村 健人^{1,2}、西川 諒^{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)

ポスター発表

[Poster even no.] ポスター発表

2日目の QAは偶数番号となります。

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

- [P02] 砂岩中の粘土鉱物が SiO₂ ナノ粒子の透過性及び油置換効率に与える影響
○猪俣 泰祐¹、阿部 一徳¹ (1. 秋田大学 大学院国際資源学研究科)
11:45 ～ 12:45
- [P04] リン化合物－硫化物複合触媒の調製と水素化脱硫活性
○張 天馳¹、張 治宇¹、神田 康晴¹ (1. 室蘭工業大学大学院)
- [P06] 化学発光硫黄検出システム Nexis SCD-2030を用いた軽油中の総硫黄量分析
○北野 理基¹、長尾 優¹、武守 佑典¹、近藤 友明¹、Piparo Marco²、Giusti Pierre² (1. 株式会社島津製作所、2. Total Research & Technology Gonfreville)
- [P08 (オンライン発表)] 工業的に使われる不純物除去技術－水銀吸着剤と酸化触媒－
○下澤 健一¹ (1. ジョンソン・マッセイ・ジャパン合同会社 資源技術開発部門)
- [P10] ZIF-8を用いた休廃止鉱山由来汚染水の浄化検討とメカニズムの考察
○谷原 彩音¹、菊地 紘平¹、今野 大輝¹ (1. 東邦大学)
- [P12] MOFを利用した ZrO₂被覆 SAPO-34ゼオライトの合成
○藤本 侑吾¹、周 安博¹、三宅 浩史¹、内田 幸明¹、西山 憲和¹ (1. 大阪大学)
- [P14] プラスチック分解に向けた構造欠陥導入ゼオライト触媒の開発
○國領 伸哉¹、三宅 浩史¹、内田 幸明¹、水沢 厚志²、久保 直嗣²、西山 憲和¹ (1. 大阪大学、2. AC Biode(株))
- [P16] 水安定な BaTiO_{3-x}N_yH_z 担持 Ni触媒によるアンモニア分解
○小笠原 気八¹、宮崎 雅義¹、北野 政明¹、細野 秀雄¹ (1. 東京工業大学)
- [P18] キレート剤により金属を導入した NiCuAl-LDH触媒のメタノール水蒸気改質における安定性評価
○赤木 太政¹、池永 直樹² (1. 関西大学大学院、2. 関西大学)
- [P20 (On-line presentation)] 単一金属からバイメタルサイトへ：バイメタル触媒を用いた高い炭化水素収率の CO₂水素化
○Cui Yu¹、Guo Lisheng¹、Yang Guohui¹、椿 範立¹ (1. 富山大学)
- [P22] ハーフチタノセン触媒によるエチレンとアリルベンゼンとの共重合
○郭 麗娟¹、野村 琴広¹ (1. 東京都立大学)
- [P24] 溶液 XAFS手法を用いたハーフチタノセン触媒によるシンジオ特異的スチレン重合の機構解析

- [P26] ○岩瀬 龍祐¹、伊澤 樹、中谷 直輝¹、山添 誠司¹、野村 琴広¹（1. 東京都立大学）
ハーフチタノセン錯体触媒による新規環状オレフィン共重合体の合成
- [P28] ○岡部 正暉¹、野村 琴広¹（1. 東京都立大学）
単座グアニジン配位子を有するイミド配位有機ニオブ錯体の合成とその反応性
- [P30（オンライン発表）] ○渡部 楓音¹、小出 晃士¹、野村 琴広¹（1. 東京都立大学）
化学的活性化法による Ziegler-Natta触媒の活性ナノ構造の形成
- [P32（オンライン発表）] ○和田 透^{1,2}、ピオヴァノ アレッサンドロ^{2,3}、高棹 玄德¹、チャミンクワン パッチャニー^{1,2}、グロッポ エレナ^{2,3}、寺野 稔^{1,2}、谷池 俊明^{1,2}（1. 北陸先端科学技術大学院大学、2. DPI、3. トリノ大学）
有機鉄錯体によるメタンの光酸化反応
- [P34（オンライン発表）] ○木村 健人^{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）
均一系イリジウム錯体を触媒とするメタンの光変換反応
- 三瀬 周平^{1,2}、村上 雅人^{1,2}、木村 健人^{1,2}、西川 諒^{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）

砂岩中の粘土鉱物が SiO₂ ナノ粒子の透過性及び油置換効率に与える影響

(秋田大学大学院国際資源学研究科*) ○猪俣 泰祐*, 阿部 一徳*

SiO₂ ナノ粒子(以下 SNPs)を用いた石油増進回収法(以下 EOR)は、砂岩コアを用いた掃攻試験において油回収率の向上が報告されており、主な増油機構は岩石表面の濡れ性改善効果が挙げられている。フィールド適用に向けては、一般的に油の掃攻効率を下げないために、貯留層内において圧入流体中の薬剤の残存率を最小限に抑えることが望ましいとされているが、貯留層条件下における SNPs の安定性や挙動は不明瞭な点も多い。また、砂岩コアの特性に着目すると、砂岩に含まれる粘土鉱物は、油と吸着しやすく親油性の傾向を持つことや、砂岩の主成分である石英とは異なる電荷を持つため、SNPs-岩石表面間の相互作用等に影響を与える可能性がある等、油回収率や SNPs の岩

石透過性に大きく寄与すると考えられる。そのため、SNPs の材料特性に加えて砂岩中の各含有鉱物等に焦点を当て、濡れ性改善効果と SNPs の岩石透過性を合わせて評価することは重要である。そこで、本研究では粘土鉱物量が異なる砂岩コアを用いた掃攻試験を実施し、増油効果に与える影響、掃攻試験の排出液中の SNPs の濃度測定の実施、および掃攻試験の条件における SNPs-岩石間の相互作用を求め、SNPs の岩石透過性に与える影響を評価した。本掃攻試験の結果、いずれの岩石コアにおいても一定の油の追加回収が認められた。また、本掃攻試験において、圧入した SNPs の 82%~91% 程度が岩石から排出されたことを確認した。

リン化合物－硫化物複合触媒の調製と水素化脱硫活性

(室蘭工業大学) ○張天馳, 張治宇, 神田康晴

近年, 燃料中の硫黄分の規制値が強化されており, 高活性な水素化脱硫 (HDS) 触媒の開発が求られている. 我々は, 工業的に HDS 反応に用いられる NiMo 系触媒よりも高い HDS 活性を示す貴金属リン化合物触媒を開発した. しかし, この触媒の水素化能は高いが, C-S 結合の切断能が低い. 一方で, NiMo 系触媒は C-S 結合の切断能が高いものの, 水素化能は低い. そこで, これらを複合化することで高活性な HDS 触媒が開発できると考えた.

複合触媒は硫化処理前の NiMoP/Al₂O₃ 触媒と 550℃で水素還元した Rh-P/SiO₂ 触媒を混合することで得た. この複合触媒を硫化する際には,

Rh-P 触媒に対しても硫化処理が行われることになる. そこで, Rh-P 触媒の耐硫黄性と Rh-P+NiMoP 複合触媒の硫化挙動を確認するため, 昇温硫化 (TPS) プロファイルを測定した. その結果, Rh-P 触媒のみではほとんど H₂S 消費量が見られず, この触媒は高い耐硫黄性を示すことがわかった. また, 複合触媒では NiMoP 触媒の硫化が確認された. さらに複合触媒では, 芳香環の水素化とこれに続く C-S 結合の切断が促進され, 高い HDS 活性が得られた. Rh₂P に起因する高い水素化能と NiMoS に起因する高い C-S 結合の切断能を有するため, 複合触媒は高い HDS 活性を示すと考えられた.

化学発光硫黄検出システム Nexis SCD-2030 を用いた軽油中の総硫黄量分析

(株式会社島津製作所*, Total Research & Technology Gonfreville**)

○北野理基*, 長尾優*, 武守佑典*, 近藤友明*, Marco Piparo**, Pierre Giusti**

硫黄化合物は微量でも人体に有毒性があり、加えて触媒被毒を起こすため、石油化学製品において硫黄濃度が管理されています。化学発光硫黄検出器（SCD）は選択的に硫黄化合物を検出するものであり、高マトリックス中の微量検出に有効です。さらに、硫黄原子の数に対して線形的に応答する等モル感度特定を有しているため、クロマトグラムにてピークを厳密に分離し各々の定量を行うことなく、含有硫黄総量を簡便に定量することが可能です。また、石油製品によく用いられる全硫黄分析装置と異なり、クロマトグラムによる情報が得られるため、含

有される硫黄化合物の組成を大まかに確認することが可能です。

本研究では、化学発光硫黄検出システム Nexis SCD-2030 の優れた等モル感度特性を利用し、含有硫黄濃度の異なる軽油を対象として全硫黄量を測定しました。結果、約 10~10000 mg/kg の幅広い濃度範囲において、全硫黄量を測定することができました。また、得られたクロマトグラムから組成毎の濃度比率も確認することができました。得られた全硫黄量は、全硫黄分析装置で得られた結果と同等の結果となりました。

工業的に使われる不純物除去技術－水銀吸着剤と酸化触媒－

(ジョンソン・マッセイ・ジャパン) 下澤 健一

石油化学品原料に含まれている水銀は設備を腐食したり後段の触媒反応を阻害したりするため、プロセスの早い段階で吸着剤により除去されている。また、火力発電設備や焼却炉からの排ガスには水銀を含むものがあり、この水銀は触媒で酸化後、アルカリスクラバーで除去されている。

1. 金属硫化物系水銀吸着剤

ジョンソン・マッセイでは、1990 年代初頭から金属硫化物による水銀吸着剤を供給している。現在も技術的改良は続けており、最近は下記のような開発を行なっている。

- ・吸着速度向上(吸着槽容積削減, 寿命延長) (図 1)
- ・耐凝集性向上 (抜き出し時の凝集防止)
- ・製造時使用エネルギー削減

2. 酸化触媒

排ガス中の水銀の酸化には、プレート型酸化触媒を供給している (図 2)。

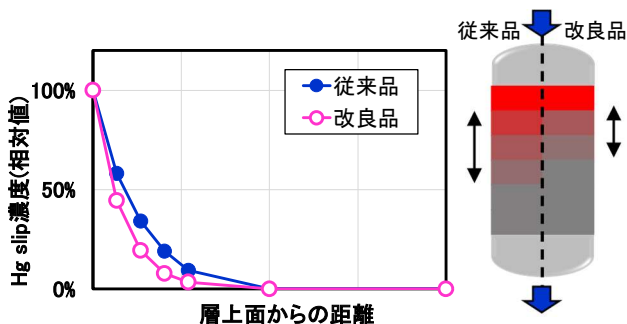


図 1. 吸着速度の改善と吸着境界層厚み。



図 2. プレート型酸化触媒。

ZIF-8 を用いた休廃止鉱山由来汚染水の浄化検討とメカニズムの考察

(東邦大学大学院 理学研究科 環境科学専攻) ○谷原彩音, 菊地紘平, 今野大輝

かつて日本には多数の鉱山が稼働し、そこで採掘された資源が経済活動を支えていたものの、現在は 5,000 か所以上の休廃止鉱山が存在している。この鉱山跡地から半永久的に排出される坑廃水は高濃度の重金属を含む酸性水であり、周辺河川の水質や生態系に影響を及ぼすため、持続的な処理対策が重要な課題となっている。そこで本研究では、そのような坑廃水が引き起こす周辺河川水の汚染問題への対策技術を検討するため、多孔性錯体結晶である Zeolitic imidazolate framework 8 (ZIF-8) の水中重金属イオンに対する浄化性能やそのメカニズムを明らかにすることで、新たな坑廃水処理技術に向けた適用可能性を検証した。

従来吸着剤である活性炭やゼオライトと比較して、ZIF-8 は水中 Pb^{2+} , Cu^{2+} イオンに対する高い除去性能を示すことが確認された。そこでメカニズムを明らかにすべく、 Pb^{2+} , Cu^{2+} 除去後の ZIF-8 の構造を確認した。X 線回折パターン、IR スペクトル、 N_2 吸着等温線、そして SEM 画像から、 Pb^{2+} 除去後では ZIF-8 の結晶構造が維持されているのに対し、 Cu^{2+} の場合は破壊されていることが示唆された。結晶サイズの異なる ZIF-8 を吸着剤とした場合に、 Pb^{2+} では吸着速度に差があったのに対して、 Cu^{2+} の場合には変わらなかったことから、 Pb^{2+} の場合は主に吸着現象、 Cu^{2+} の場合にはイオン交換現象が進行することが明らかとなった。

MOF を利用した ZrO_2 被覆 SAPO-34 ゼオライトの合成

(大阪大) ○藤本侑吾、周安博、三宅浩史、内田幸明、西山憲和

低級オレフィン、非常に重要な基礎化学品である。近年、非石油資源から低級オレフィンを得る手法として **methanol-to-olefins (MTO)** 反応が注目を集めている。小細孔ゼオライトの 1 つである **SAPO-34** は、その酸性質と細孔径に由来する高い低級オレフィン選択性により、**MTO** 反応に有効な触媒であることが知られている。しかし、コーク堆積による急速な失活が問題視されている。

そこで、本研究では、**SAPO-34** を結晶性 ZrO_2 で被覆し、外表面の触媒活性点を不活性化することで触媒寿命の改善を試みた。結晶性 ZrO_2 は **Brønsted** 酸性を殆ど示さないため、**SAPO-34** 外表面上に形成するコークを抑制できると考えら

れる。また、**SAPO-34** の骨格構造を保ちつつ結晶性 ZrO_2 ナノ粒子を被覆する手法として、金属有機構造体 (MOF) を ZrO_2 の前駆体として利用する新規法を開発した。

PXRD 測定の結果から、**SAPO-34** と結晶性 ZrO_2 の複合体の形成を確認した。ピリジンをプローブ分子に用いた **FT-IR** により、外表面上の酸性質分析を行ったところ、 ZrO_2 被覆によって不活性化されていることが判った。この触媒を用いて **MTO** 反応を行ったところ、結晶性 ZrO_2 を修飾していない従来の **SAPO-34** よりも優れた触媒寿命を有することが判った。

プラスチック分解に向けた構造欠陥導入ゼオライト触媒の開発

(大阪大*, AC Biode**) ○國領伸哉*, 三宅浩史*, 内田幸明*,
水沢厚志**, 久保直嗣**, 西山憲和*

廃プラスチックの深刻な増加に伴って、近年ケミカルリサイクルへの注目が高まっている。この方法によって、プラスチック資源の循環が実現する。しかし、化学分解に要するエネルギーが膨大であるため、未だ社会にはほとんど実装されていない。したがって、適切な触媒を設計し、分解温度を低下させて省エネ化することが目下の課題である。この反応の触媒として主に用いられているゼオライトの中でも、*BEA 型ゼオライトである **Beta** は、高い外表面積と大きなマイクロ細孔を持つため、ポリマー分解において非常に高い触媒活性を示すことが知られてい

る。しかし、外表面積とマイクロ細孔径の制御による性能向上は限界を迎えつつあるため、新たなアプローチが必要である。我々は、**Beta** が他のゼオライトと比べて結晶内部に多くの構造欠陥を有することに着目した。

本研究では、methyltriethoxysilane(MTES)を添加することで、意図的に多くの構造欠陥を導入した **MTES-Beta** を合成した。その結果、構造欠陥由来のシラノール基と骨格外の 6 配位 Al 原子が増加した。その増加に伴って、ゼオライトの Lewis 酸性が向上し、低密度ポリエチレン(LDPE)分解性能が向上することを確認した。

水安定な $\text{BaTiO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 担持 Ni 触媒によるアンモニア分解

(東京工業大学) ○小笠原気八, 宮崎雅義

北野政明, 細野秀雄

炭素フリーな水素キャリアであるアンモニアから、効率よく水素を製造するための安価で高性能な触媒が必要とされている。我々はこれまでに窒素化合物 (CaNH や CeN) に Ni を担持することでアンモニア分解活性が飛躍的に向上することを報告してきた。一方でこれらの化合物は大気不安定な物質であることから、本研究では大気中および水中で安定な $\text{BaTiO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ を開発しアンモニア分解触媒への応用を試みた。

$\text{BaTiO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ は BaH_2 と TiO_2 を前駆体として合成した $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_y$ を窒化することで合成した。

Ni/ $\text{BaTiO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 触媒のアンモニア分解活性を評

価したところ、Ni/ BaTiO_3 触媒に比べて約 14 倍高い活性を示すことが明らかとなった。また、同触媒を水洗浄した後、再度活性試験を実施したところ触媒活性が維持されていることがわかった。以上の結果から同触媒は優れた促進効果と高い耐久性を持つことが示された。アンモニア分解反応の機構を調べるために、Ni/ $\text{BaTiO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}$ 触媒上で $^{15}\text{NH}_3$ ガスの分解実験を実施したところ質量数 29, 30 の窒素種の生成が確認された。よって、Ni/ $\text{BaTiO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 触媒上では Mars-van Krevelen 型の機構で反応が進行していると考えられる。

キレート剤により金属を導入した NiCuAl-LDH 触媒の メタノール水蒸気改質における安定性評価

(関西大) ○赤木 太政, 池永 直樹

現在、資源枯渇の観点からバイオマス由来のメタノールから水素 (H_2) を製造する水蒸気改質 (MSR) が研究されている。キレート剤は吸着金属の分散性を向上させることで知られている。また、当研究室では、LDH 由来 NiCuAl 複合酸化物触媒が高いメタノール転化率および H_2 収率を示すことを明らかにしている。本研究では、この複合酸化物と金属を吸着したキレート剤を複合した触媒を調製し、MSR に対する活性および安定性評価を行った。

触媒は、共沈法により調製した NiCuAl-LDH を空気流通下 500 °C で焼成後、pH=7 に調整した

キレート剤 (EDTA、DTPA、NTA およびグルコン酸) と金属種を含む水溶液中に浸漬・ろ過し得た。触媒活性評価は常圧固定床流通式反応装置を用い、反応管に触媒 100 mg を充填し、450 °C で 1 h の H_2 還元後、メタノール-水混合溶液を供給し 280 °C で 0.5~10 h の反応を行った。

その結果、キレート剤 EDTA を用いて LDH に Cu を導入した触媒が高い転化率 82.6 %および H_2 収率 53.5 %を示し、10 h の反応後でもそれぞれ 43.7 %、23.9 %の高い値を示した。この活性向上には、金属表面積や触媒表面上の電子状態および炭素析出量が影響していることがわかった。

From Single Metal to Bimetallic Sites: Enhanced Higher Hydrocarbons Yield of CO₂ Hydrogenation over Bimetallic Catalysts

(University of Toyama) ○Yu Cui, Lisheng Guo
Guohui Yang, Noritatsu Tsubaki

Massive CO₂ emission has led to a series of ecological and environmental problems. Sustainable conversion and utilization of CO₂ is one of the focuses of today's society. However, the inertness of CO₂ molecules and weak chain growth ability limit the efficient utilization of CO₂. Herein, different from conventional Fe-based catalysts, a series of bimetallic catalysts (FeCo) were prepared to investigate the effects of cobalt species existence on catalytic yield of CO₂ hydrogenation. The existence of cobalt

promotes the formation of small-size iron carbides. Meanwhile, a suitable surface composition of Co (2.4 at. %) and Fe (7.4 at. %) element is helpful to promote the selective generation of C₂₊ products, thus presenting a high yield (Co/Fe@C-8). This study can provide a systematic guidance to the utilization of high-efficiently bimetallic catalysts for higher hydrocarbon formation with high yield from CO₂.

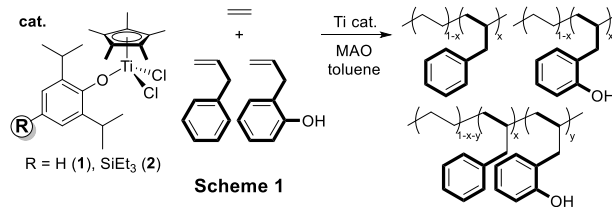
Ethylene copolymerization with allylbenzene containing hydroxy group

(都立大院理) ○Lijuan Guo, Kotohiro Nomura

Introduction of polar functional group into polyolefin has been an attractive subject for development of value-added polyolefins. The subject by adopting the direct copolymerization approach using the early transition metal complex catalysts generally faces a difficulty due to an interaction of the polar functional group in inserted monomer and the centered metal, leading synthesis of low molecular weight polymers with low efficiency (low content, activity, decomposition etc.). Recently, the phenoxide modified half-titanocenes, $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2(\text{O}-2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{-4-R-C}_6\text{H}_2)$ [$\text{R} = \text{H}$ (**1**), SiEt_3 (**2**)], especially **2** showed both remarkable catalytic and efficient comonomer incorporation in ethylene copolymerization with alkene-1-ol.¹

We herein present our results for ethylene copolymerization with allylbenzene containing hydroxy group using phenoxide-modified half-titanocenes (**1**, **2**) in the presence of MAO (**Scheme 1**). The ethylene copolymerization with allylbenzene (AB)

yielded high molecular weight copolymers with efficient comonomer incorporation (5.6-26.9 mol%). It was revealed that the ethylene/AB copolymerization in the presence of 2-hydroxyallylbenzene (HAB) proceeded to afford the copolymers containing hydroxy group. Moreover, the ethylene/HAB copolymerization also gave the copolymers with uniform compositions. Details will be introduced in the symposium.



References

- (1) S. Kitphaitun, Q. Yan, K. Nomura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 23072-23076.

溶液 XAFS 手法を用いたハーフチタノセン触媒による シンジオ特異的スチレン重合の機構解析

(都立大院理) ○岩瀬龍祐, 伊澤樹, 中谷直輝, 山添誠司, 野村琴広

ハーフチタノセン錯体、 CpTiCl_3 (**1**), Cp^*TiX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OMe}$), $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2(\text{O}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (**2**), はシンジオタクチックポリスチレンの合成触媒として知られている¹⁾。最近の溶液 XAFS 測定による $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2(\text{O}-2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ ($\text{Cp}' = \text{Cp}, i\text{-BuC}_5\text{H}_4$) 触媒によるシンジオ特異的スチレン重合の機構解析では、MAO ではなく、スチレンにより中心金属が還元された中性の 3 価錯体が活性種として作用することが示唆された²⁾。従って、この事実が一般的なチタン錯体触媒に共通の事実であることを確認するために、各種ハーフチタノセン触媒によるスチレン重合の機構解析に取り組んだ。

トルエン溶液の Ti K-Edge XANES スペクトル (**Figure 1**) より、錯体 **1** や **2** に MAO を添加し

ても価数変化は見られず、スチレンの添加により 3 価種の生成が観測された。この事実は、既報の結果²⁾と一致し、この種の錯体触媒でも中性の 3 価種がスチレンのシンジオ特異性重合の活性種となることが示唆された。詳細を報告予定である。

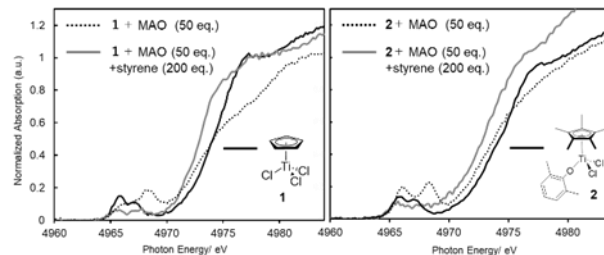


Figure 1. Ti K-Edge XANES スペクトル

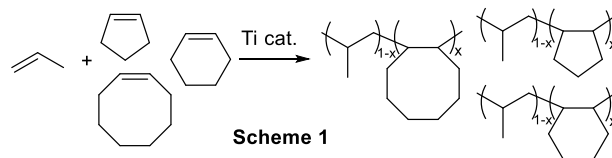
- 1) Byun, D. J. et al., *Macromolecules* **2004**, 37, 5530.
- 2) K. Nomura et al., *Organometallics* **2019**, 38, 4497.

ハーフチタノセン錯体触媒による新規環状オレフィン共重合体の合成

(都立大院理) ○岡部 正暉, 野村 琴広

環状オレフィン系共重合体は、高透明性や高耐熱性、低吸湿性等に優れた機能性高分子材料として、光学レンズや医用材料等に利用されている。しかし、その報告例はエチレンと環ひずみの高いノルボルネンとの共重合に限定され、低ひずみの環状オレフィンとの報告例は希少である。一方、当研究室では、エチレンと低ひずみの環状オレフィンとの共重合を可能とする、非架橋型ハーフチタノセン触媒の創製に成功している¹⁾。そこで、本研究では同触媒を用いるプロピレンと各種環状オレフィンとの共重合を検討した。

Cp 配位子上の置換基やアニオン性配位子の異なる各種錯体触媒による検討の結果、プロピレンとシクロオクテンやシクロペンテン、シクロヘキ



センなどの低歪み環状オレフィンとの共重合が進行し、GPC や DSC などの結果を基に、分子量の揃った均一組成の非晶性ポリマーが得られた。環状オレフィン含量とガラス転移温度は直線関係が成立し、特に低環状オレフィン含量では、エチレン共重合体よりガラス転移温度が高くなることが判明した。ポスター発表にて詳細を報告する。

1) (a) Wang, W.; Fujiki, M.; Nomura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 128, 4582; (b) Liu, J.; Nomura, K. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 2235; (c) Harakawa, H.; Okabe, M.; Nomura, K. *Polymer Chemistry* **2020**, 11, 5590.

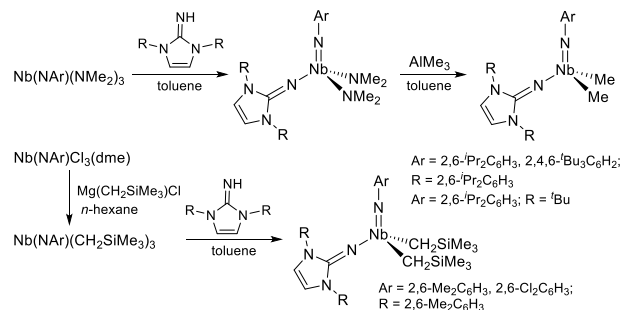
単座グアニジン配位子を有するイミド配位有機ニオブ錯体の合成とその反応性

(都立大院理) ○渡部 楓音, 小出 晃士, 野村 琴広

高酸化状態の前周期遷移金属アルキリデン錯体はオレフィンメタセシス反応に有用な触媒である。特に、イミド配位ニオブ錯体では、他の遷移金属触媒では報告例のない2置換アセチレンのリビング重合が進行する¹⁾。本研究では、電子供与性で電子の非局在化により高酸化状態の錯体の安定化が可能な単座グアニジン配位子に着目し、特に本発表では imidazolin-2-iminato 配位子を有する有機ニオブ錯体の合成の検討結果を報告する。

$\text{Nb}(\text{NAr})(\text{NMe}_2)_3$ 錯体と AlMe_3 との反応によりジメチル錯体の合成では、芳香族イミド配位子上にかさ高い置換基のある場合に合成可能となる。得られた錯体は MAO 助触媒の存在下、エチレン重合に活性を示した。一方で、配位子上の置換基

の異なる各種イミド配位錯体の合成が可能なトリクロリド錯体では、**Grignard** 試薬との反応で容易にアルキル化が可能で続く配位子前駆体との反応でジアルキル錯体が得られる。本発表では合成の詳細とアルキリデン錯体の合成を検討した結果についても紹介する。



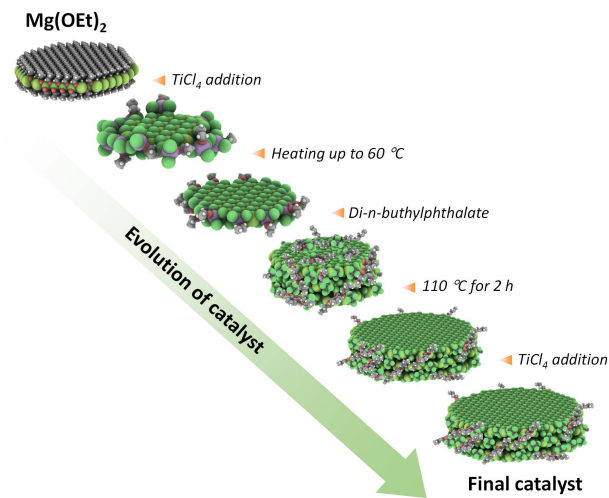
1) Izawa, I.; Nomura, K. *Macromolecules* **2020**, *53*, 5266.

Formation of active nanostructures of Ziegler-Natta catalysts by chemical activation protocol

(JAIST* • DPI** • UNITO***) ○Toru Wada^{*,**}, Alessandro Piovano^{**,***},
Gentoku Takasao^{*}, Patchanee Chammingkwan^{**,*}, Elena Groppo^{**,***},
Minoru Terano^{*,**}, Toshiaki Taniike^{*,**}

Ziegler-Natta catalysts, obtained by chemical activation, are known to be highly active in olefin polymerization. We pursued the evolution of catalysts during preparation by multifaceted analytical methods to investigate the origin of the active nanostructures.

Acknowledgments: The work of T. W., A. P., P. C., E. G., M. T., and T. T. forms part of the research programme of DPI (P.O. Box 902, 5600 AX Eindhoven, the Netherlands), project #802.



有機鉄錯体によるメタンの光酸化反応

(九大院工¹, JST さきがけ², WPI-I2CNER³)

○木村健人^{1,2}, 松本崇弘^{1,2,3}, 小江誠司^{1,3}

メタンガスは、バイオマスから安定的に製造可能であることから、カーボンニュートラルな再生可能資源としての認識が高まっており、ナフサに替わる化学原料としての役割が期待されている。しかし、メタンはその不活性さ故に、利用範囲が今も限定的であり、化学原料として広範囲かつ汎用的に利用するためには新たな変換方法の探索が必要である。本研究では、光応答性有機鉄錯体 $[\text{Fe}^{\text{I}}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_2]$ (**1**) を用いることで、メタンの酸素酸化によるメタノールへの変換を達成した (図 1)。錯体 **1** は光照射によって CO の脱離と単核種への変換が知られている。この錯

体 **1** のアセトニトリル溶液に、メタン (4 MPa) と酸素 (2 MPa) を添加し、紫外光照射 (250-385 nm) することでメタノールの生成を GC-MS によって明らかにした。

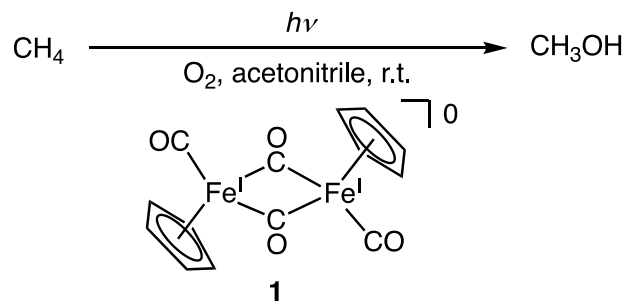


図 1. 有機鉄錯体による光駆動型メタン酸化

均一系イリジウム錯体を触媒とするメタンの光変換反応

(九大院工¹, JST さきがけ², WPI-I2CNER³)

○三瀬周平^{1,2}, 村上雅人^{1,2}, 木村健人^{1,2}, 西川諒^{1,2},
松本崇弘^{1,2,3}, 小江誠司^{1,3},

メタンは最も高い C-H 解離エネルギー (105 kcal/mol) を持つ飽和炭化水素であるため、その C-H 結合の酸化は高難度反応として知られている。その一方で、酸化生成物であるメタノールの酸化のされ易さから、メタンからメタノールへの変換は極めて難しい反応とされている。本研究では、光エネルギーを駆動力とすることで、均一系有機 Ir^I 錯体 [Ir^I(η⁵-C₅Me₅)(CO)₂] (**1**) によるメタンからメタノールへの酸素酸化を見出した (図 1)。Ir 錯体 **1** をアセトニトリルに溶解し、メタン (2.0 MPa) を加えて、紫外光を照射すると、メタ

ンの C-H 結合のホモリティックな開裂を伴い、Ir^I 中心に酸化的付加することで、ヒドリド基とメチル基が結合した Ir^{III} 錯体 [Ir^{III}(η⁵-C₅Me₅)(CH₃)(H)] (**2**) が生成した。次いで、酸素を添加し、紫外光を照射することで、メタノールが生成することを明らかにした。

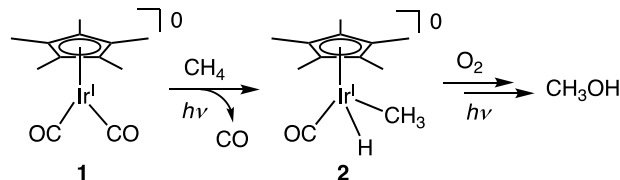


図 1. Ir 錯体を用いるメタンの光酸化反応

ポスター発表

[Poster even no.] ポスター発表

2021年11月12日(金) 14:00 ~ 15:30 ポスター sess. (偶数番号) (函館アリーナ 武道館B)

[P02] 砂岩中の粘土鉱物が SiO₂ ナノ粒子の透過性及び油置換効率に与える影響○猪俣 泰祐¹、阿部 一徳¹ (1. 秋田大学 大学院国際資源学研究科)

[P04] リン化合物-硫化物複合触媒の調製と水素化脱硫活性

○張 天馳¹、張 治宇¹、神田 康晴¹ (1. 室蘭工業大学大学院)

[P06] 化学発光硫黄検出システム Nexis SCD-2030を用いた軽油中の総硫黄量分析

○北野 理基¹、長尾 優¹、武守 佑典¹、近藤 友明¹、Piparo Marco²、Giusti Pierre² (1. 株式会社島津製作所、2. Total Research & Technology Gonfreville)

[P08] 工業的に使われる不純物除去技術-水銀吸着剤と酸化触媒-

○下澤 健一¹ (1. ジョンソン・マッセイ・ジャパン合同会社 資源技術開発部門)

[P10] ZIF-8を用いた休廃止鉱山由来汚染水の浄化検討とメカニズムの考察

○谷原 彩音¹、菊地 紘平¹、今野 大輝¹ (1. 東邦大学)[P12] MOFを利用した ZrO₂被覆 SAPO-34ゼオライトの合成○藤本 侑吾¹、周 安博¹、三宅 浩史¹、内田 幸明¹、西山 憲和¹ (1. 大阪大学)

[P14] プラスチック分解に向けた構造欠陥導入ゼオライト触媒の開発

○國領 伸哉¹、三宅 浩史¹、内田 幸明¹、水沢 厚志²、久保 直嗣²、西山 憲和¹ (1. 大阪大学、2. AC Biode(株))[P16] 水安定な BaTiO_{3-x}N_yH_z 担持 Ni触媒によるアンモニア分解○小笠原 気八¹、宮崎 雅義¹、北野 政明¹、細野 秀雄¹ (1. 東京工業大学)

[P18] キレート剤により金属を導入した NiCuAl-LDH触媒のメタノール水蒸気改質における安定性評価

○赤木 太政¹、池永 直樹² (1. 関西大学大学院、2. 関西大学)[P20] 単一金属からバイメタルサイトへ：バイメタル触媒を用いた高い炭化水素収率の CO₂水素化○Cui Yu¹、Guo Lisheng¹、Yang Guohui¹、椿 範立¹ (1. 富山大学)

[P22] ハーフチタノセン触媒によるエチレンとアリルベンゼンとの共重合

○郭 麗娟¹、野村 琴広¹ (1. 東京都立大学)

[P24] 溶液 XAFS手法を用いたハーフチタノセン触媒によるシンジオ特異的スチレン重合の機構解析

○岩瀬 龍祐¹、伊澤 樹、中谷 直輝¹、山添 誠司¹、野村 琴広¹ (1. 東京都立大学)

[P26] ハーフチタノセン錯体触媒による新規環状オレフィン共重合体の合成

○岡部 正暉¹、野村 琴広¹ (1. 東京都立大学)

[P28] 単座グアニジン配位子を有するイミド配位有機ニオブ錯体の合成とその反応性

○渡部 楓音¹、小出 晃士¹、野村 琴広¹ (1. 東京都立大学)

[P30] 化学的活性化法による Ziegler-Natta触媒の活性ナノ構造の形成

○和田 透^{1,2}、ピオヴァノ アレッサンドロ^{2,3}、高棹 玄徳¹、チャミンクワン パッチャニー^{1,2}、グロッポ エレナ^{2,3}、寺野 稔^{1,2}、谷池 俊明^{1,2} (1. 北陸先端科学技術大学院大学、2. DPI、3. トリノ大学)

[P32] 有機鉄錯体によるメタンの光酸化反応

○木村 健人^{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)

[P34] 均一系イリジウム錯体を触媒とするメタンの光変換反応

○三瀬 周平^{1,2}、村上 雅人^{1,2}、木村 健人^{1,2}、西川 諒^{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）

砂岩中の粘土鉱物が SiO₂ ナノ粒子の透過性及び油置換効率に与える影響

(秋田大学大学院国際資源学研究科*) ○猪俣 泰祐*, 阿部 一徳*

SiO₂ ナノ粒子(以下 SNPs)を用いた石油増進回収法(以下 EOR)は、砂岩コアを用いた掃攻試験において油回収率の向上が報告されており、主な増油機構は岩石表面の濡れ性改善効果が挙げられている。フィールド適用に向けては、一般的に油の掃攻効率を下げないために、貯留層内において圧入流体中の薬剤の残存率を最小限に抑えることが望ましいとされているが、貯留層条件下における SNPs の安定性や挙動は不明瞭な点も多い。また、砂岩コアの特性に着目すると、砂岩に含まれる粘土鉱物は、油と吸着しやすく親油性の傾向を持つことや、砂岩の主成分である石英とは異なる電荷を持つため、SNPs-岩石表面間の相互作用等に影響を与える可能性がある等、油回収率や SNPs の岩

石透過性に大きく寄与すると考えられる。そのため、SNPs の材料特性に加えて砂岩中の各含有鉱物等に焦点を当て、濡れ性改善効果と SNPs の岩石透過性を合わせて評価することは重要である。そこで、本研究では粘土鉱物量が異なる砂岩コアを用いた掃攻試験を実施し、増油効果に与える影響、掃攻試験の排出液中の SNPs の濃度測定の実施、および掃攻試験の条件における SNPs-岩石間の相互作用を求め、SNPs の岩石透過性に与える影響を評価した。本掃攻試験の結果、いずれの岩石コアにおいても一定の油の追加回収が認められた。また、本掃攻試験において、圧入した SNPs の 82%~91% 程度が岩石から排出されたことを確認した。

リン化合物－硫化物複合触媒の調製と水素化脱硫活性

(室蘭工業大学) ○張天馳, 張治宇, 神田康晴

近年, 燃料中の硫黄分の規制値が強化されており, 高活性な水素化脱硫 (HDS) 触媒の開発が求られている. 我々は, 工業的に HDS 反応に用いられる NiMo 系触媒よりも高い HDS 活性を示す貴金属リン化合物触媒を開発した. しかし, この触媒の水素化能は高いが, C-S 結合の切断能が低い. 一方で, NiMo 系触媒は C-S 結合の切断能が高いものの, 水素化能は低い. そこで, これらを複合化することで高活性な HDS 触媒が開発できると考えた.

複合触媒は硫化処理前の NiMoP/Al₂O₃ 触媒と 550℃で水素還元した Rh-P/SiO₂ 触媒を混合することで得た. この複合触媒を硫化する際には,

Rh-P 触媒に対しても硫化処理が行われることになる. そこで, Rh-P 触媒の耐硫黄性と Rh-P+NiMoP 複合触媒の硫化挙動を確認するため, 昇温硫化 (TPS) プロファイルを測定した. その結果, Rh-P 触媒のみではほとんど H₂S 消費量が見られず, この触媒は高い耐硫黄性を示すことがわかった. また, 複合触媒では NiMoP 触媒の硫化が確認された. さらに複合触媒では, 芳香環の水素化とこれに続く C-S 結合の切断が促進され, 高い HDS 活性が得られた. Rh₂P に起因する高い水素化能と NiMoS に起因する高い C-S 結合の切断能を有するため, 複合触媒は高い HDS 活性を示すと考えられた.

化学発光硫黄検出システム Nexis SCD-2030 を用いた軽油中の総硫黄量分析

(株式会社島津製作所*, Total Research & Technology Gonfreville**)

○北野理基*, 長尾優*, 武守佑典*, 近藤友明*, Marco Piparo**, Pierre Giusti**

硫黄化合物は微量でも人体に有毒性があり、加えて触媒被毒を起こすため、石油化学製品において硫黄濃度が管理されています。化学発光硫黄検出器（SCD）は選択的に硫黄化合物を検出するものであり、高マトリックス中の微量検出に有効です。さらに、硫黄原子の数に対して線形的に応答する等モル感度特定を有しているため、クロマトグラムにてピークを厳密に分離し各々の定量を行うことなく、含有硫黄総量を簡便に定量することが可能です。また、石油製品によく用いられる全硫黄分析装置と異なり、クロマトグラムによる情報が得られるため、含

有される硫黄化合物の組成を大まかに確認することが可能です。

本研究では、化学発光硫黄検出システム Nexis SCD-2030 の優れた等モル感度特性を利用し、含有硫黄濃度の異なる軽油を対象として全硫黄量を測定しました。結果、約 10~10000 mg/kg の幅広い濃度範囲において、全硫黄量を測定することができました。また、得られたクロマトグラムから組成毎の濃度比率も確認することができました。得られた全硫黄量は、全硫黄分析装置で得られた結果と同等の結果となりました。

工業的に使われる不純物除去技術－水銀吸着剤と酸化触媒－

(ジョンソン・マッセイ・ジャパン) 下澤 健一

石油化学品原料に含まれている水銀は設備を腐食したり後段の触媒反応を阻害したりするため、プロセスの早い段階で吸着剤により除去されている。また、火力発電設備や焼却炉からの排ガスには水銀を含むものがあり、この水銀は触媒で酸化後、アルカリスクラバーで除去されている。

1. 金属硫化物系水銀吸着剤

ジョンソン・マッセイでは、1990 年代初頭から金属硫化物による水銀吸着剤を供給している。現在も技術的改良は続けており、最近は下記のような開発を行なっている。

- ・吸着速度向上(吸着槽容積削減, 寿命延長) (図 1)
- ・耐凝集性向上 (抜き出し時の凝集防止)
- ・製造時使用エネルギー削減

2. 酸化触媒

排ガス中の水銀の酸化には、プレート型酸化触媒を供給している (図 2)。

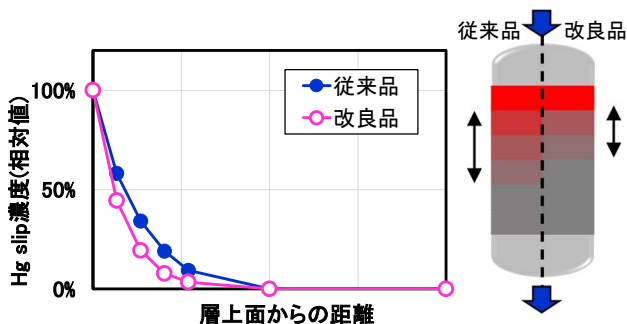


図 1. 吸着速度の改善と吸着境界層厚み。



図 2. プレート型酸化触媒。

ZIF-8 を用いた休廃止鉱山由来汚染水の浄化検討とメカニズムの考察

(東邦大学大学院 理学研究科 環境科学専攻) ○谷原彩音, 菊地紘平, 今野大輝

かつて日本には多数の鉱山が稼働し、そこで採掘された資源が経済活動を支えていたものの、現在は 5,000 か所以上の休廃止鉱山が存在している。この鉱山跡地から半永久的に排出される坑廃水は高濃度の重金属を含む酸性水であり、周辺河川の水質や生態系に影響を及ぼすため、持続的な処理対策が重要な課題となっている。そこで本研究では、そのような坑廃水が引き起こす周辺河川水の汚染問題への対策技術を検討するため、多孔性錯体結晶である Zeolitic imidazolate framework 8 (ZIF-8) の水中重金属イオンに対する浄化性能やそのメカニズムを明らかにすることで、新たな坑廃水処理技術に向けた適用可能性を検証した。

従来吸着剤である活性炭やゼオライトと比較して、ZIF-8 は水中 Pb^{2+} , Cu^{2+} イオンに対する高い除去性能を示すことが確認された。そこでメカニズムを明らかにすべく、 Pb^{2+} , Cu^{2+} 除去後の ZIF-8 の構造を確認した。X 線回折パターン、IR スペクトル、 N_2 吸着等温線、そして SEM 画像から、 Pb^{2+} 除去後では ZIF-8 の結晶構造が維持されているのに対し、 Cu^{2+} の場合は破壊されていることが示唆された。結晶サイズの異なる ZIF-8 を吸着剤とした場合に、 Pb^{2+} では吸着速度に差があったのに対して、 Cu^{2+} の場合には変わらなかったことから、 Pb^{2+} の場合は主に吸着現象、 Cu^{2+} の場合にはイオン交換現象が進行することが明らかとなった。

MOF を利用した ZrO_2 被覆 SAPO-34 ゼオライトの合成

(大阪大) ○藤本侑吾、周安博、三宅浩史、内田幸明、西山憲和

低級オレフィン、非常に重要な基礎化学品である。近年、非石油資源から低級オレフィンを得る手法として **methanol-to-olefins (MTO)** 反応が注目を集めている。小細孔ゼオライトの 1 つである **SAPO-34** は、その酸性質と細孔径に由来する高い低級オレフィン選択性により、**MTO** 反応に有効な触媒であることが知られている。しかし、コーク堆積による急速な失活が問題視されている。

そこで、本研究では、**SAPO-34** を結晶性 ZrO_2 で被覆し、外表面の触媒活性点を不活性化することで触媒寿命の改善を試みた。結晶性 ZrO_2 は **Brønsted** 酸性を殆ど示さないため、**SAPO-34** 外表面上に形成するコークを抑制できると考えら

れる。また、**SAPO-34** の骨格構造を保ちつつ結晶性 ZrO_2 ナノ粒子を被覆する手法として、金属有機構造体 (MOF) を ZrO_2 の前駆体として利用する新規法を開発した。

PXRD 測定の結果から、**SAPO-34** と結晶性 ZrO_2 の複合体の形成を確認した。ピリジンをプローブ分子に用いた **FT-IR** により、外表面上の酸性質分析を行ったところ、 ZrO_2 被覆によって不活性化されていることが判った。この触媒を用いて **MTO** 反応を行ったところ、結晶性 ZrO_2 を修飾していない従来の **SAPO-34** よりも優れた触媒寿命を有することが判った。

プラスチック分解に向けた構造欠陥導入ゼオライト触媒の開発

(大阪大*, AC Biode**) ○國領伸哉*, 三宅浩史*, 内田幸明*,
水沢厚志**, 久保直嗣**, 西山憲和*

廃プラスチックの深刻な増加に伴って、近年ケミカルリサイクルへの注目が高まっている。この方法によって、プラスチック資源の循環が実現する。しかし、化学分解に要するエネルギーが膨大であるため、未だ社会にはほとんど実装されていない。したがって、適切な触媒を設計し、分解温度を低下させて省エネ化することが目下の課題である。この反応の触媒として主に用いられているゼオライトの中でも、*BEA 型ゼオライトである **Beta** は、高い外表面積と大きなマイクロ細孔を持つため、ポリマー分解において非常に高い触媒活性を示すことが知られてい

る。しかし、外表面積とマイクロ細孔径の制御による性能向上は限界を迎えつつあるため、新たなアプローチが必要である。我々は、**Beta** が他のゼオライトと比べて結晶内部に多くの構造欠陥を有することに着目した。

本研究では、methyltriethoxysilane(MTES)を添加することで、意図的に多くの構造欠陥を導入した **MTES-Beta** を合成した。その結果、構造欠陥由来のシラノール基と骨格外の 6 配位 Al 原子が増加した。その増加に伴って、ゼオライトの Lewis 酸性が向上し、低密度ポリエチレン(LDPE)分解性能が向上することを確認した。

水安定な $\text{BaTiO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 担持 Ni 触媒によるアンモニア分解

(東京工業大学) ○小笠原気八, 宮崎雅義

北野政明, 細野秀雄

炭素フリーな水素キャリアであるアンモニアから、効率よく水素を製造するための安価で高性能な触媒が必要とされている。我々はこれまでに窒素化合物 (CaNH や CeN) に Ni を担持することでアンモニア分解活性が飛躍的に向上することを報告してきた。一方でこれらの化合物は大気不安定な物質であることから、本研究では大気中および水中で安定な $\text{BaTiO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ を開発しアンモニア分解触媒への応用を試みた。

$\text{BaTiO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ は BaH_2 と TiO_2 を前駆体として合成した $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_y$ を窒化することで合成した。

Ni/ $\text{BaTiO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 触媒のアンモニア分解活性を評

価したところ、Ni/ BaTiO_3 触媒に比べて約 14 倍高い活性を示すことが明らかとなった。また、同触媒を水洗浄した後、再度活性試験を実施したところ触媒活性が維持されていることがわかった。以上の結果から同触媒は優れた促進効果と高い耐久性を持つことが示された。アンモニア分解反応の機構を調べるために、Ni/ $\text{BaTiO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}$ 触媒上で $^{15}\text{NH}_3$ ガスの分解実験を実施したところ質量数 29, 30 の窒素種の生成が確認された。よって、Ni/ $\text{BaTiO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 触媒上では Mars-van Krevelen 型の機構で反応が進行していると考えられる。

キレート剤により金属を導入した NiCuAl-LDH 触媒の メタノール水蒸気改質における安定性評価

(関西大) ○赤木 太政, 池永 直樹

現在、資源枯渇の観点からバイオマス由来のメタノールから水素 (H_2) を製造する水蒸気改質 (MSR) が研究されている。キレート剤は吸着金属の分散性を向上させることで知られている。また、当研究室では、LDH 由来 NiCuAl 複合酸化物触媒が高いメタノール転化率および H_2 収率を示すことを明らかにしている。本研究では、この複合酸化物と金属を吸着したキレート剤を複合した触媒を調製し、MSR に対する活性および安定性評価を行った。

触媒は、共沈法により調製した NiCuAl-LDH を空気流通下 500 °C で焼成後、pH=7 に調整した

キレート剤 (EDTA、DTPA、NTA およびグルコン酸) と金属種を含む水溶液中に浸漬・ろ過し得た。触媒活性評価は常圧固定床流通式反応装置を用い、反応管に触媒 100 mg を充填し、450 °C で 1 h の H_2 還元後、メタノール-水混合溶液を供給し 280 °C で 0.5~10 h の反応を行った。

その結果、キレート剤 EDTA を用いて LDH に Cu を導入した触媒が高い転化率 82.6 %および H_2 収率 53.5 %を示し、10 h の反応後でもそれぞれ 43.7 %、23.9 %の高い値を示した。この活性向上には、金属表面積や触媒表面上の電子状態および炭素析出量が影響していることがわかった。

From Single Metal to Bimetallic Sites: Enhanced Higher Hydrocarbons Yield of CO₂ Hydrogenation over Bimetallic Catalysts

(University of Toyama) ○Yu Cui, Lisheng Guo
Guohui Yang, Noritatsu Tsubaki

Massive CO₂ emission has led to a series of ecological and environmental problems. Sustainable conversion and utilization of CO₂ is one of the focuses of today's society. However, the inertness of CO₂ molecules and weak chain growth ability limit the efficient utilization of CO₂. Herein, different from conventional Fe-based catalysts, a series of bimetallic catalysts (FeCo) were prepared to investigate the effects of cobalt species existence on catalytic yield of CO₂ hydrogenation. The existence of cobalt

promotes the formation of small-size iron carbides. Meanwhile, a suitable surface composition of Co (2.4 at. %) and Fe (7.4 at. %) element is helpful to promote the selective generation of C₂₊ products, thus presenting a high yield (Co/Fe@C-8). This study can provide a systematic guidance to the utilization of high-efficiently bimetallic catalysts for higher hydrocarbon formation with high yield from CO₂.

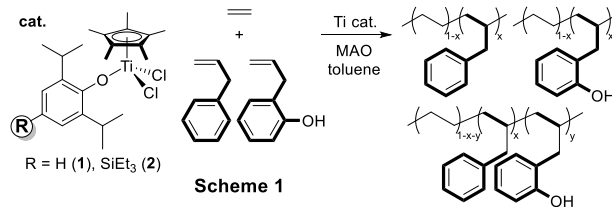
Ethylene copolymerization with allylbenzene containing hydroxy group

(都立大院理) ○Lijuan Guo, Kotohiro Nomura

Introduction of polar functional group into polyolefin has been an attractive subject for development of value-added polyolefins. The subject by adopting the direct copolymerization approach using the early transition metal complex catalysts generally faces a difficulty due to an interaction of the polar functional group in inserted monomer and the centered metal, leading synthesis of low molecular weight polymers with low efficiency (low content, activity, decomposition etc.). Recently, the phenoxide modified half-titanocenes, $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2(\text{O}-2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{-4-R-C}_6\text{H}_2)$ [$\text{R} = \text{H}$ (**1**), SiEt_3 (**2**)], especially **2** showed both remarkable catalytic and efficient comonomer incorporation in ethylene copolymerization with alkene-1-ol.¹

We herein present our results for ethylene copolymerization with allylbenzene containing hydroxy group using phenoxide-modified half-titanocenes (**1**, **2**) in the presence of MAO (**Scheme 1**). The ethylene copolymerization with allylbenzene (AB)

yielded high molecular weight copolymers with efficient comonomer incorporation (5.6-26.9 mol%). It was revealed that the ethylene/AB copolymerization in the presence of 2-hydroxyallylbenzene (HAB) proceeded to afford the copolymers containing hydroxy group. Moreover, the ethylene/HAB copolymerization also gave the copolymers with uniform compositions. Details will be introduced in the symposium.



References

- (1) S. Kitphaitun, Q. Yan, K. Nomura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 23072-23076.

溶液 XAFS 手法を用いたハーフチタノセン触媒による シンジオ特異的スチレン重合の機構解析

(都立大院理) ○岩瀬龍祐, 伊澤樹, 中谷直輝, 山添誠司, 野村琴広

ハーフチタノセン錯体、 CpTiCl_3 (**1**), Cp^*TiX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OMe}$), $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2(\text{O}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (**2**), はシンジオタクチックポリスチレンの合成触媒として知られている¹⁾。最近の溶液 XAFS 測定による $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2(\text{O}-2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ ($\text{Cp}^* = \text{Cp}, i\text{-BuC}_5\text{H}_4$) 触媒によるシンジオ特異的スチレン重合の機構解析では、MAO ではなく、スチレンにより中心金属が還元された中性の 3 価錯体が活性種として作用することが示唆された²⁾。従って、この事実が一般的なチタン錯体触媒に共通の事実であることを確認するために、各種ハーフチタノセン触媒によるスチレン重合の機構解析に取り組んだ。

トルエン溶液の Ti K-Edge XANES スペクトル (**Figure 1**) より、錯体 **1** や **2** に MAO を添加し

ても価数変化は見られず、スチレンの添加により 3 価種の生成が観測された。この事実は、既報の結果²⁾と一致し、この種の錯体触媒でも中性の 3 価種がスチレンのシンジオ特異性重合の活性種となることが示唆された。詳細を報告予定である。

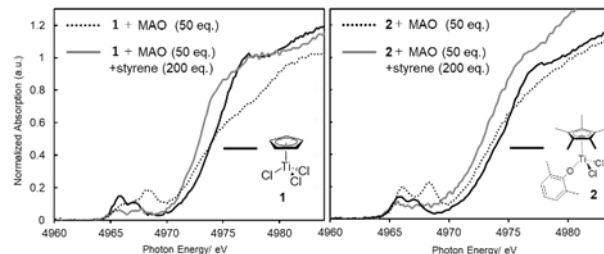


Figure 1. Ti K-Edge XANES スペクトル

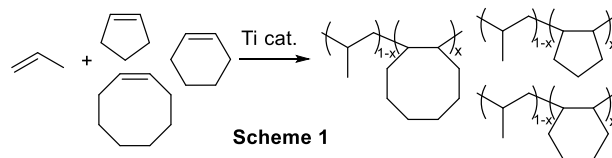
- 1) Byun, D. J. et al., *Macromolecules* **2004**, 37, 5530.
- 2) K. Nomura et al., *Organometallics* **2019**, 38, 4497.

ハーフチタノセン錯体触媒による新規環状オレフィン共重合体の合成

(都立大院理) ○岡部 正暉, 野村 琴広

環状オレフィン系共重合体は、高透明性や高耐熱性、低吸湿性等に優れた機能性高分子材料として、光学レンズや医用材料等に利用されている。しかし、その報告例はエチレンと環ひずみの高いノルボルネンとの共重合に限定され、低ひずみの環状オレフィンとの報告例は希少である。一方、当研究室では、エチレンと低ひずみの環状オレフィンとの共重合を可能とする、非架橋型ハーフチタノセン触媒の創製に成功している¹⁾。そこで、本研究では同触媒を用いるプロピレンと各種環状オレフィンとの共重合を検討した。

Cp 配位子上の置換基やアニオン性配位子の異なる各種錯体触媒による検討の結果、プロピレンとシクロオクテンやシクロペンテン、シクロヘキ



センなどの低歪み環状オレフィンとの共重合が進行し、GPC や DSC などの結果を基に、分子量の揃った均一組成の非晶性ポリマーが得られた。環状オレフィン含量とガラス転移温度は直線関係が成立し、特に低環状オレフィン含量では、エチレン共重合体よりガラス転移温度が高くなることが判明した。ポスター発表にて詳細を報告する。

1) (a) Wang, W.; Fujiki, M.; Nomura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 128, 4582; (b) Liu, J.; Nomura, K. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 2235; (c) Harakawa, H.; Okabe, M.; Nomura, K. *Polymer Chemistry* **2020**, 11, 5590.

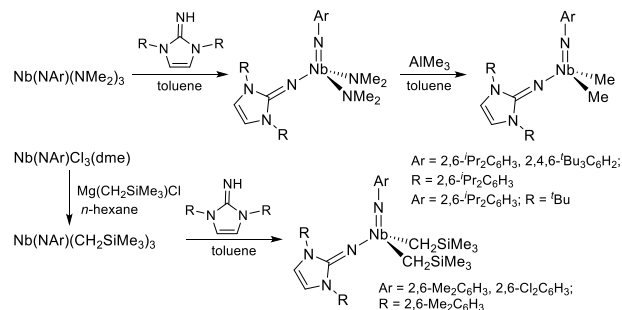
単座グアニジン配位子を有するイミド配位有機ニオブ錯体の合成とその反応性

(都立大院理) ○渡部 楓音, 小出 晃士, 野村 琴広

高酸化状態の前周期遷移金属アルキリデン錯体はオレフィンメタセシス反応に有用な触媒である。特に、イミド配位ニオブ錯体では、他の遷移金属触媒では報告例のない2置換アセチレンのリビング重合が進行する¹⁾。本研究では、電子供与性で電子の非局在化により高酸化状態の錯体の安定化が可能な単座グアニジン配位子に着目し、特に本発表では imidazolin-2-iminato 配位子を有する有機ニオブ錯体の合成の検討結果を報告する。

$\text{Nb}(\text{NAr})(\text{NMe}_2)_3$ 錯体と AlMe_3 との反応によりジメチル錯体の合成では、芳香族イミド配位子上にかさ高い置換基のある場合に合成可能となる。得られた錯体は MAO 助触媒の存在下、エチレン重合に活性を示した。一方で、配位子上の置換基

の異なる各種イミド配位錯体の合成が可能なトリクロリド錯体では、**Grignard** 試薬との反応で容易にアルキル化が可能で続く配位子前駆体との反応でジアルキル錯体が得られる。本発表では合成の詳細とアルキリデン錯体の合成を検討した結果についても紹介する。



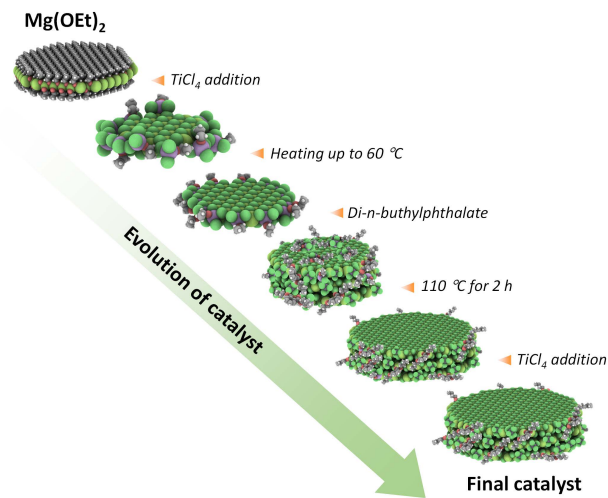
1) Izawa, I.; Nomura, K. *Macromolecules* **2020**, 53, 5266.

Formation of active nanostructures of Ziegler-Natta catalysts by chemical activation protocol

(JAIST* • DPI** • UNITO***) ○Toru Wada^{*,**}, Alessandro Piovano^{**,***},
Gentoku Takasao^{*}, Patchanee Chammingkwan^{**,}, Elena Groppo^{**,***},
Minoru Terano^{*,**}, Toshiaki Taniike^{**,*}

Ziegler-Natta catalysts, obtained by chemical activation, are known to be highly active in olefin polymerization. We pursued the evolution of catalysts during preparation by multifaceted analytical methods to investigate the origin of the active nanostructures.

Acknowledgments: The work of T. W., A. P., P. C., E. G., M. T., and T. T. forms part of the research programme of DPI (P.O. Box 902, 5600 AX Eindhoven, the Netherlands), project #802.



有機鉄錯体によるメタンの光酸化反応

(九大院工¹, JST さきがけ², WPI-I2CNER³)

○木村健人^{1,2}, 松本崇弘^{1,2,3}, 小江誠司^{1,3}

メタンガスは、バイオマスから安定的に製造可能であることから、カーボンニュートラルな再生可能資源としての認識が高まっており、ナフサに替わる化学原料としての役割が期待されている。しかし、メタンはその不活性さ故に、利用範囲が今も限定的であり、化学原料として広範囲かつ汎用的に利用するためには新たな変換方法の探索が必要である。本研究では、光応答性有機鉄錯体 $[\text{Fe}^{\text{I}}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_2]$ (**1**) を用いることで、メタンの酸素酸化によるメタノールへの変換を達成した (図 1)。錯体 **1** は光照射によって CO の脱離と単核種への変換が知られている。この錯

体 **1** のアセトニトリル溶液に、メタン (4 MPa) と酸素 (2 MPa) を添加し、紫外光照射 (250-385 nm) することでメタノールの生成を GC-MS によって明らかにした。

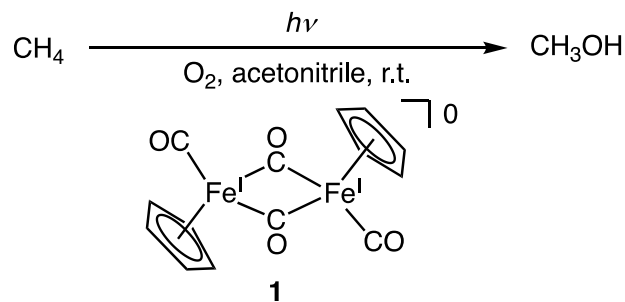


図 1. 有機鉄錯体による光駆動型メタン酸化

均一系イリジウム錯体を触媒とするメタンの光変換反応

(九大院工¹, JST さきがけ², WPI-I2CNER³)

○三瀬周平^{1,2}, 村上雅人^{1,2}, 木村健人^{1,2}, 西川諒^{1,2},
松本崇弘^{1,2,3}, 小江誠司^{1,3},

メタンは最も高い C-H 解離エネルギー (105 kcal/mol) を持つ飽和炭化水素であるため、その C-H 結合の酸化は高難度反応として知られている。その一方で、酸化生成物であるメタノールの酸化のされ易さから、メタンからメタノールへの変換は極めて難しい反応とされている。本研究では、光エネルギーを駆動力とすることで、均一系有機 Ir^I 錯体 [Ir^I(η⁵-C₅Me₅)(CO)₂] (**1**) によるメタンからメタノールへの酸素酸化を見出した (図 1)。Ir 錯体 **1** をアセトニトリルに溶解し、メタン (2.0 MPa) を加えて、紫外光を照射すると、メタ

ンの C-H 結合のホモリティックな開裂を伴い、Ir^I 中心に酸化的付加することで、ヒドリド基とメチル基が結合した Ir^{III} 錯体 [Ir^{III}(η⁵-C₅Me₅)(CH₃)(H)] (**2**) が生成した。次いで、酸素を添加し、紫外光を照射することで、メタノールが生成することを明らかにした。

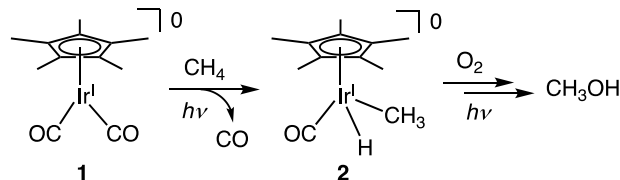


図 1. Ir 錯体を用いるメタンの光酸化反応