2021年11月12日(金)

E会場

資源開発

[2E09-12] 資源開発(1)

座長:山田 淳也((株)INPEX)
13:00 ～ 14:30 E会場 (函館アリーナ スタジオA)

[2E09] 【招待】沈み込み帯と付加体のメタンフラックス
ー持続可能な天然ガス資源ー
○鈴木 徳行[1]（1. 北海道大学　理学研究院　地球惑星科学部門）
13:00 ～ 13:45

[2E10] 基礎試錐「日高トラフ」の掘削結果とその意義
○長原 薫[1]、瀬能 修[1]（1. 石油資源開発株式会社）
13:45 ～ 14:00

[2E11] 日本国内26年ぶりのジャッキアップリグ使用に向けて
○山市 剛[1]、峯岸 政人[1]、森川 豪[1]、前田 純二[1]（1. 三井石油開発株式会社）
14:00 ～ 14:15

[2E12] 炭酸塩岩における Low Salinity Waterflooding EORのメカニズム解明 - 静電反発説検証の事例紹介
○上谷 高明[1]、竹谷 未来[1]、海藤 ひろみ[1]、Hao Xingjuan[2]、Yogarajah Elakneswaran[2]（1. 株式会社INPEX、2. 北海道大学）
14:15 ～ 14:30

資源開発

[2E13-17] 資源開発(2)

座長:中川 裕幸(石油資源開発(株))
14:45 ～ 16:00 E会場 (函館アリーナ スタジオA)

[2E13] A coupled geochemical model to predict oil recovery during low salinity waterflooding
○Yogarajah Elakneswaran[1]（1. Hokkaido University）
14:45 ～ 15:00

[2E14] 微生物による泡の生成作用を利用した石油増進回収法に関する研究
○伊藤 美羽[1]、菅井 裕一[1]（1. 九州大学）
15:00 ～ 15:15

[2E15] 粒子径の異なる SiO_2ナノ粒子分散液による濡れ性改質作用の検討
○根岸 慶輔[1]、阿部 一徳[1]（1. 秋田大学　大学院国際資源学研究科）
15:15 ～ 15:30

[2E16] 酸処理における二相ステンレス鋼チュービングの選択溶解の抑制
○水上 裕貴[1]、安井 彩乃[1]、平野 奨[1]、砂場 敏行[1]（1. 株式会社INPEX）
15:30 ～ 15:45

[2E17] 炭酸塩岩貯留層酸処理におけるワームホール現象の研究
○古井 健二[1]、石渡 友章[2]、土屋 慶洋[2]、伊藤 義治[2]（1. 早稲田大学、2. 石油天然ガス・金属鉱物資源機構）
15:45 ～ 16:00

資源開発

[2E18-22] 資源開発(3)

座長:菅井 裕一(九州大学)
16:15 ～ 17:30 E会場 (函館アリーナ スタジオA)

[2E18] 天然ガス処理プロセスにおける水銀の分配予測技術
○山田 淳也[1]、渋谷 健広[1]、川崎 緑[1]、大塚 町恵[1]、小林 淳[1]、辻 智也[2]（1. 株式会社 INPEX、2. マレーシア工科大学）
16:15 ～ 16:30

[2E19] Evaluation of crude oil emulsion type and stability by electrokinetic properties
○Hao Xingjuan[1]、Afrin Sadia[1]、Shimokawara Mai[2]、Kato Yoshitake[2]、Kitamura Ryuta[2]、Yogarajah Elakneswaran[1]（1. Hokkaido University、2. Japan Oil, Gas and Metals National Corporation (JOGMEC)）
16:30 ～ 16:45

[2E20] INPEXの生物多様性保全の取組みについて
○川口 奈月[1]、山本 汐音[1]、野尻 渉[1]、佐々木 直人[1]（1. 株式会社INPEX）
16:45 ～ 17:00

[2E21] 中国とインドのネットゼロへの道
○竹原 美佳[1]（1. 独立行政法人　石油天然ガス・金属鉱物資源機構）
17:00 ～ 17:15

[2E22] 脱炭素化社会にむけて石油・天然ガス産業の気候変動対応を考える
○伊原 賢[1]（1. 石油天然ガス・金属鉱物資源機構）
17:15 ～ 17:30

石油精製

[2E01-04] 石油精製

座長:藤井 重孝(千代田化工建設(株))
09:15 ～ 10:15 E会場 (函館アリーナ スタジオA)

[2E01] Co交換 H-BEA型ゼオライトを用いたジメチルスルフィドの分解
○門永 梨奈[1]、大島 一真[2]、山本 千智[3]、内田 明日香[3]、青木 涼子[4]、里川 重夫[5]（1. 成蹊大学　理工学研究院　里川(環境材料化学)研究室　、2. 九州大学　工学研究院　岸田研

©公益社団法人 石油学会

究室　助教、3. 成蹊大学　理工学部　里川(環境材料化学)研究室　卒業生、4. 成蹊大学　理工学部　里川(環境材料化学)研究室、5. 成蹊大学　理工学部　里川(環境材料化学)研究室　教授）

09:15 ～　09:30

[2E02] Rhと Pの担持状態を制御した SiO_2担持リン化ロジウム触媒の水素化脱硫活性

○小野 太輝[1]、神田 康晴[1]（1. 室蘭工業大学）

09:30 ～　09:45

[2E03] コバルトーモリブデン系水素化脱硫触媒への亜鉛添加効果

○山田 晃[1]、関根 翼[1]、佐々木 里香[1]、羽田 政明[2]（1. コスモ石油株式会社、2. 名古屋工業大学）

09:45 ～　10:00

[2E04] 高性能な新規直脱触媒の開発

○新宅 泰[1]、山根 健治[1]、松元 雄介[1]（1. 日揮触媒化成株式会社）

10:00 ～　10:15

A会場

水素化・脱水素

[2A11-15] 水素化・脱水素(1)

座長:神田 康晴(室蘭工業大学)
14:45 ～ 16:00 A会場 (函館アリーナ 会議室A)

[2A11] Co/MFIゼオライト触媒のメタンによるベンゼンメチル化選択率のイオン交換サイト濃度に対する依存性

○大塚 明歩[1]、金原 慶吾[1]、松原 仁志[1]、中村 浩史郎[1]、辻 悦司[1]、菅沼 学史[1]、片田 直伸[1]（1. 鳥取大学工学部附属GSC研究センター）

14:45 ～　15:00

[2A12] メタンによるベンゼンのメチル化反応に活性なCo種の生成条件

○松原 仁志[1]、金原 慶吾[1]、辻 悦司[1]、菅沼 学史[1]、片田 直伸[1]（1. 鳥取大学GSC研究センター）

15:00 ～　15:15

[2A13] $Ce_{0.8}Co_{0.2}O_2$触媒による Mars-van Krevelen機構を介するエタン脱水素

○渡辺 光亮[1]、細野 由希子[1]、比護 拓馬[1]、斎藤 晃[2]、常木 英昭[1]、前田 駿[3]、橋本 国秀[3]、関根 泰[1]（1. 早稲田大学、2. 分子研、3. クボタ）

15:15 ～　15:30

[2A14] 選択的エタン脱水素反応に有効なインジウム導入ゼオライト触媒の開発

○前野 禅[1]、鳥屋尾 隆[1,2]、清水 研一[1,2]（1. 北海道大学　触媒科学研究所、2. 京都大学　触媒・電池元素戦略ユニット）

15:30 ～　15:45

[2A15] 金属含有ゼオライトによるアルカンの脱水素環化

○今井 裕之[1]、野口 琉[1]、江種 菜月[1]（1. 北九州市立大学国際環境工学部）

15:45 ～　16:00

水素化・脱水素

[2A16-20] 水素化・脱水素(2)

座長:今井 裕之(北九州市立大学)
16:15 ～ 17:30 A会場 (函館アリーナ 会議室A)

[2A16] Ga交換 ZSM-5-アルミナ階層構造複合触媒を用いた*n*-ペンタンの選択的環化脱水素反応に及ぼすマトリックスの影響

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

16:15 ～　16:30

[2A17] Rh系脱水素触媒の活性に対する B添加効果

○田中 希実[1]、有川 英一[2]、永金 雅浩[2]、神田 康晴[1]（1. 室蘭工業大学、2. フレイン・エナジー）

16:30 ～　16:45

[2A18] Ru担持が Fe系触媒の格子 S^{2-}のレドックス挙動とプロパン脱水素特性に与える影響

○渡部 綾[1]、依田 裕太[1]、横山 遵匡[1]、河野 芳海[1]、福原 長寿[1]（1. 静岡大学）

16:45 ～　17:00

[2A19] 非担持 Ru系触媒の選択的水素化活性に与える P添加効果

○村上 茉菜[1]、神田 康晴[1]（1. 室蘭工業大学）

17:00 ～　17:15

[2A20] 還元性金属酸化物上での水素スピルオーバーを利用した合金ナノ粒子触媒の合成

○森 浩亮[1,2]、俊 和希[1]、増田 晋也[1]、山下 弘巳[1,2]（1. 大阪大学大学院、2. 京大触媒電池）

17:15 ～　17:30

E会場

重質油処理

[2E05-08] 重質油処理

座長:松元 雄介(日揮触媒化成(株))
10:30 ～ 11:30 E会場 (函館アリーナ スタジオA)

[2E05] 直接脱硫触媒の堆積スケール分析

○関本 敦久[1]、阿部 正樹[1]、飯塚 千絵[1]、宮成 節子[1]（1. コスモ石油株式会社）

10:30 ～　10:45

[2E06] リモナイト触媒を用いたスラリー床水素化分解プロ

©公益社団法人 石油学会

セスの触媒活性劣化を考慮した新規反応モデル

○佐藤 秀紀[1]、川井 英司[1]、藤井 重孝[1] （1. 千代田化工建設株式会社 石油・化学・新エネルギープロセス設計部）

10:45 ～ 11:00

[2E07] ゲル骨格補強法を用いたメソポーラスシリカとβ-ゼオライトの同時発生による新しい階層構造触媒の作製と接触分解反応性

○押村 春菜[1]、森 和哉[1]、松浦 真也[1,2]、橋本 忠範[1]、石原 篤[1] （1. 三重大学大学院工学研究科、2. 三重県工業研究所）

11:00 ～ 11:15

[2E08] 熱交換器チューブ表面の汚れ形成に関する検討

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

11:15 ～ 11:30

D会場

水銀除去

[2D01-04] 水銀除去(1)

座長:浜林 郁郎(石油連盟)
09:00 ～ 10:15 D会場 (函館アリーナ 武道館C)

[2D01] 【招待】水銀と環境と音楽

○瑞希 祐作[1] （1. IH Texhnology ）

09:00 ～ 09:30

[2D02] 水銀法かせいソーダ製造プラントの撤去・廃棄の管理基準について

○菅 伸治[1] （1. ダイソーエンジニアリング株式会社）

09:30 ～ 09:45

[2D03] 水銀含有処理油での RFCC触媒の寿命評価方法

○幾島 賢治[1]、山浦 弘之[2]、八尋 秀典[2] （1. IHテクノロジー株式会社、2. 愛媛大学）

09:45 ～ 10:00

[2D04] 油・ガス田開発における水銀関連情報の集約

○金田 英伯[1] （1. 株式会社INPEXソリューションズ　技術推進部）

10:00 ～ 10:15

水銀除去

[2D05-09] 水銀除去(2)

座長:金田 英伯((株)INPEXソリューションズ)
10:30 ～ 11:45 D会場 (函館アリーナ 武道館C)

[2D05] 工業的に使われる不純物除去技術ー微量水銀の除去ー

○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）

10:30 ～ 10:45

[2D06] 遷移金属添加酸化スズを用いたガス状水銀のセンサ応答

○山浦 弘之[1]、小寺 愛梨[1]、八尋 秀典[1] （1. 愛媛大学）

10:45 ～ 11:00

[2D07] 石油精製業の将来と水銀除去の意義

○浜林 郁郎[1] （1. 石油連盟）

11:00 ～ 11:15

[2D08] 水俣条約と水銀廃棄物の適正処理

○岩瀬 博樹[1] （1. 野村興産株式会社）

11:15 ～ 11:30

[2D09] 石油類中の水銀吸着に及ぼす活性炭上の表面酸性官能基の影響

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

11:30 ～ 11:45

F会場

石油化学

[2F07-10] 石油化学(1)

座長:佐藤 一仁(コスモ石油(株))
10:45 ～ 11:45 F会場 (函館アリーナ スタジオB)

[2F07] オキシ硫酸チタン(IV)とジルコニウムプロポキシドとの固–液界面反応による硫酸化チタニア–ジルコニア固体酸の合成

○松橋 博美[1] （1. 北海道教育大学）

10:45 ～ 11:00

[2F08] YNU-5の酸性質に対する脱アルミニウムとイオン交換の影響

○福井 萌麗[1]、森脇 優[1]、辻 悦司[1]、菅沼 学史[1]、片田 直伸[1] （1. 鳥取大学工学部附属グリーンサスティナブルケミストリー研究センター）

11:00 ～ 11:15

[2F09] パラフィンのクラッキングにおける骨格内元素の反応性への影響

○志村 泰充[1]、大類 有基[1]、稲垣 怜史[1]、窪田 好浩[1] （1. 横浜国立大学）

11:15 ～ 11:30

[2F10] ナフタレンのメチル化に対する12-ringゼオライトの触媒作用

○森脇 優[1]、福井 萌麗[1]、辻 悦司[1]、菅沼 学史[1]、片田 直伸[1] （1. 鳥取大学工学部付属GSC研究センター）

11:30 ～ 11:45

C会場

©公益社団法人 石油学会

石油化学

[2C20-23] 石油化学(2)

座長:雨宮 正臣(（一財）石油エネルギー技術センター)
15:30 ～ 16:30 C会場 (函館アリーナ 武道館A)

[2C20] エタノールからのブタジエンの直接合成における ZnMg/SBA-15 触媒に対する活性中心の相乗効果への洞察

○王 康洲[1]、楊 國輝[1]、椿 範立[1] （1. 富山大学）

15:30 ～ 15:45

[2C21] 炭素-酸化物複合担体担持 Fe, Coおよび Ni触媒によるフェノール水の水熱ガス化反応

○五島 興恒[1]、橋本 忠範[1]、石原 篤[1] （1. 三重大学大学院工学研究科）

15:45 ～ 16:00

[2C22] Pt担持ゼオライト系触媒を用いる長鎖 n-パラフィンの水素化異性化・分解反応制御

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

16:00 ～ 16:15

[2C23] 重質芳香族油を原料とした環境対応ナフテン溶剤の製造

○加藤 睦美[1]、栢木 翔太[1]、鈴木 裕也[2]、吉田 俊男[1]、大塩 敦保[1] （1. コスモ石油株式会社　中央研究所　燃料石化グループ、2. コスモ石油株式会社　中央研究所　分析センター）

16:15 ～ 16:30

石油化学

[2C24-26] 石油化学(3)

座長:菅沼 学史(鳥取大学)
16:45 ～ 17:30 C会場 (函館アリーナ 武道館A)

[2C24] 金属間化合物触媒を用いたアンモニアとアルコールからの第一級アミン合成

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

16:45 ～ 17:00

[2C25] 金属間化合物を用いたアルコールの脱水素反応

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

17:00 ～ 17:15

[2C26] マイクロポーラスシリコチタネートの調製とその触媒特性

○稲垣 怜史[1]、宮谷 拓斗[1]、番 裕介[1]、村岡 美優[1]、窪田 好浩[1] （1. 横浜国立大学）

17:15 ～ 17:30

F会場

酸化

[2F01-03] 酸化(1)

座長:市橋 祐一(神戸大学)
09:00 ～ 09:45 F会場 (函館アリーナ スタジオB)

[2F01] ピリジンと Keggin型ポリ酸で構成される結晶性 $(Py)_xPMo_{12}O_y$触媒の結晶構造解析と選択酸化能

○石川 理史[1]、池田 拓史[2]、幸谷 真芸[1]、上田 渉[1] （1. 神奈川大学、2. 産業技術総合研究所）

09:00 ～ 09:15

[2F02] 結晶性 Mo_3VO_x複合酸化物への異種金属導入およびアルカン酸化触媒活性

○吉井 絵海[1]、田中 良裕[1]、下田 光祐[1]、石川 理史[1]、上田 渉[1] （1. 神奈川大学）

09:15 ～ 09:30

[2F03] 結晶性 Mo_3VO_x複合酸化物触媒を用いたエタンから酢酸への気相選択酸化反応

○田中 良裕[1]、石川 理史[2]、上田 渉[2] （1. 神奈川大学大学院工学研究科工学専攻、2. 神奈川大学）

09:30 ～ 09:45

酸化

[2F04-06] 酸化(2)

座長:石川 理史(神奈川大学)
09:45 ～ 10:30 F会場 (函館アリーナ スタジオB)

[2F04] Insight into the effect of oxygen species and Mn chemical valence over MnO_x on the catalytic oxidation of toluene

○Heng Zhao[1], Guohui Yang[1], Noritatsu Tsubaki[1] （1. University of Toyama）

09:45 ～ 10:00

[2F05] スラグ流反応器を用いたバナジウム錯体触媒によるベンゼンの液相酸化反応

○石村 晃一朗[1]、堀江 孝史[2]、大村 直人[1]、谷屋 啓太[1]、市橋 祐一[1]、西山 覚[1] （1. 神戸大学大学院　工学研究科　応用化学専攻、2. 大阪府立大学）

10:00 ～ 10:15

[2F06] プロピレンの接触エポキシ化に対する UV-LED励起効果

○杉山 茂[1]、沖津 育実[1]、橋本 一輝[1]、霜田 直宏[1]、加藤 裕樹[2]、二宮 航[2] （1. 徳島大学、2. 三菱ケミカル（株））

10:15 ～ 10:30

D会場

C1化学

[2D10-14] C1化学(1)

座長:永松 茂樹(日本環境設計(株))
13:15 ～ 14:30 D会場 (函館アリーナ 武道館C)

©公益社団法人 石油学会

[2D10] メタノールの自己触媒作用および Cu／ ZnO触媒による CO_2を含む合成ガスからの新しい低温メタノール合成

○Chen Fei[1]、楊 国輝[1]、椿 範立[1] （1. 富山大学）

13:15 ～ 13:30

[2D11] Fe/ZSM-5触媒を用いて合成ガスから芳香族化合物の合成

○Zhang Baizhang[1]、Yang Guohui[1]、Tsubaki Noritatsu[1] （1. Department of Applied Chemistry, School of Engineering, University of Toyama）

13:30 ～ 13:45

[2D12] Ce含有 MFI型ゼオライト担持パラジウム触媒による低温メタン酸化カップリング反応

○藪下 瑞帆[1]、芳田 元洋[2]、大須賀 遼太[2]、武藤 郁弥[2]、井口 翔之[3]、保田 修平[4]、根谷 温[2]、堀江 真未[2]、真木 祥千子[5,2]、蟹江 澄志[2,5]、山中 一郎[3,6]、横井 俊之[4]、村松 淳司[2,5,6] （1. 東北大学大学院工学研究科、2. 東北大学多元物質科学研究所、3. 東京工業大学物質理工学院、4. 東京工業大学科学技術創成研究院、5. 東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター、6. JST-CREST）

13:45 ～ 14:00

[2D13] Ce含有ゼオライト担持金属触媒による低温メタン酸化カップリング反応

○大須賀 遼太[1]、芳田 元洋[1]、根谷 温[1]、保田 修平[2]、二宮 翔[1]、藪下 瑞帆[1]、真木 祥千子[1]、西堀 麻衣子[1]、蟹江 澄志[1]、横井 俊之[2]、村松 淳司[1,3] （1. 東北大学、2. 東京工業大学、3. JST-CREST）

14:00 ～ 14:15

[2D14] La-Ca-Al-O系ペロブスカイト触媒を用いた電場中でのメタン酸化カップリング

○小河 脩平[1,2]、竹野 友菜[2]、手塚 玄惟[2]、上田 忠治[1]、関根 泰[2] （1. 高知大学、2. 早稲田大学）

14:15 ～ 14:30

C1化学

[2D15-19] C1化学(2)

座長:楊 国輝(富山大学)

14:45 ～ 16:00 D会場 (函館アリーナ 武道館C)

[2D15] 一酸化窒素を酸化剤とした Pt/Al_2O_3触媒によるメタン転換反応

○山﨑 達也[1]、高垣 敦[1]、宋 揚[2]、黎 暁紅[2]、宍戸 哲也[3]、阪東 恭子[4]、小平 哲也[4]、村上 純一[4]、Song Jun Tae[1]、渡邊 源規[1]、石原 達己[1] （1. 九州大学、2. 北九州市立大学、3. 東京都立大学、4. 産業技術総合研究所）

14:45 ～ 15:00

[2D16] 担持 Pt触媒によるメタンの低温活性化に対する担体の影響

○菅沼 伸哉[1]、高垣 敦[2]、石原 達己[2]、阪東 恭子[3]、小平 哲也[3]、村上 純一[3]、三浦 大樹[1,4,5]、宍戸 哲也[1,4,5] （1. 東京都立大学、2. 九州大学、3. 産業技術総合研究所、4. 東京都立大学 水素エネルギー社会構築推進センター、5. 京都大学 ESICB）

15:00 ～ 15:15

[2D17] 分子状酸素を酸化剤とした Ir酸化物触媒によるメタン部分酸化

○入倉 百花[1]、大山 順也[1]、芳田 嘉志[1]、町田 正人[1] （1. 熊本大 ）

15:15 ～ 15:30

[2D18] In situ UV-vis分光法を用いたメタノール直接合成反応中 Cu含有 CHAの活性種解析

○土村 佑香[1]、大山 順也[1]、芳田 嘉志[1]、町田 正人[1] （1. 熊本大学）

15:30 ～ 15:45

[2D19] 二酸化炭素転換用金属含有ゼオライト触媒の設計と合成

○松本 剛[1]、保田 修平[1]、横井 俊之[1] （1. 東京工業大学科学技術創成研究院ナノ空間触媒研究ユニット）

15:45 ～ 16:00

C1化学

[2D20-23] C1化学(3)

座長:崔 準哲(（国研）産業技術総合研究所)

16:15 ～ 17:15 D会場 (函館アリーナ 武道館C)

[2D20] 二酸化炭素転換用金属含有ゼオライト触媒の性能評価

○保田 修平[1]、松本 剛[1]、横井 俊之[1] （1. 東京工業大学科学技術創成研究院）

16:15 ～ 16:30

[2D21] A newfound zeolite catalyst for highly efficient carbonylation

○Jie YAO[1], Guohui Yang[1], Noritatsu Tsubaki[1] （1. University of Toyama）

16:30 ～ 16:45

[2D22] $ZnCr_2O_4$-ZSM-5触媒を用いた二酸化炭素からパラキシレンへの選択的変換

○高 煒哲[1]、楊 國輝[1]、椿 範立[1] （1. 富山大学）

16:45 ～ 17:00

[2D23] 還元型モリブデン酸化物を用いたプラズモン誘起逆水性ガスシフト反応

○楠 和樹[1]、桑原 泰隆[1,2,3]、山下 弘巳[1,2] （1. 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻、2. 京都大学触媒・電池元素戦略研究拠点、3. JSTさきがけ）

©公益社団法人 石油学会

17:00 ～　17:15

B会場

バイオマス利用技術

[2B09-12] バイオマス利用技術(3)

座長:冨重 圭一(東北大学)
13:00 ～ 14:00 B会場 (函館アリーナ 会議室B)

[2B09] 炭素系固体触媒を用いた様々なアミノ酸の脱カルボキシル化

○三金 樹生[1]、今村 和也[1]、渡邊 賢[2]、恩田 歩武[1]（1. 高知大学、2. 東北大学）

13:00 ～　13:15

[2B10] 担持 Ni触媒によるピログルタミン酸からのピログルタミノール合成

○金田 玲奈[1]、菅沼 学史[1]、辻 悦司[1]、片田 直伸[1]（1. 鳥取大学工学部附属 グリーン・サステイナブル・ケミストリー(GSC)研究センター）

13:15 ～　13:30

[2B11] 結晶性酸化チタンによるキシロースからのフルフラール合成

○遠藤 幸一朗[1]、加藤 英樹[2]、福岡 淳[1]、中島 清隆[1]（1. 北海道大学　触媒科学研究所、2. 東北大学　多元物質科学研究所）

13:30 ～　13:45

[2B12] 単糖・二糖類の還元反応に高活性を示すリン化ニッケルナノ粒子触媒の開発

○山口 渉[1]、満留 敬人[1]、水垣 共雄[1]（1. 大阪大学）

13:45 ～　14:00

バイオマス利用技術

[2B13-15] バイオマス利用技術(4)

座長:水垣 共雄(大阪大学)
14:15 ～ 15:30 B会場 (函館アリーナ 会議室B)

[2B13] 【招待】脱炭素社会を目指した地域特性に応じた再生可能エネルギー利用システム

○石井 一英[1]（1. 北海道大学大学院　工学研究院　環境工学部門）

14:15 ～　15:00

[2B14] 固体塩基触媒による長鎖不飽和脂肪酸エステルのトランスエステル化反応

○SUDHAKARAN Swetha[1]、Unruean Palawat[2]、Kitiyanan Boonyarach[2]、野村 琴広[1]（1. 東京都立大学、2. チュラロンコン大学）

15:00 ～　15:15

[2B15] 金属ー酸二元機能触媒によるグリセロールからの乳酸連続合成

○加納 絵梨沙[1]、相原 健司[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）

15:15 ～　15:30

バイオマス利用技術

[2B16-20] バイオマス利用技術(5)

座長:中島 清隆(北海道大学)
15:45 ～ 17:00 B会場 (函館アリーナ 会議室B)

[2B16] Ru/TiO_2触媒によるグリセリン酸からアラニンへの転換反応

○齋藤 嗣朗[1]、馮 仕祥[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センター、3. 京都大学 ESICB）

15:45 ～　16:00

[2B17] 担持 Pt触媒による環状二級アミンを有するアミノ酸からアミノアルコールへの水素化

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

16:00 ～　16:15

[2B18] 二機能水素化処理触媒を用いた PFADの脱酸素・異性化・クラッキング反応の制御

○川野 優生[1]、金 基訓[1]、銭 衛華[1]（1. 東京農工大学大学院）

16:15 ～　16:30

[2B19] アルカンジオール変換に対する Sr置換ハイドロキシアパタイト触媒の組成比の影響

○森 智恵子[1]、中桐 麻人[1]、小河 脩平[1]、今村 和也[1]、恩田 歩武[1]（1. 高知大学）

16:30 ～　16:45

[2B20] 黒鉛担持 Pt-Pd触媒を用いるエタノール水溶液中でのグアイアコールの水素化反応

○法量 大輝[1]、エティ クスマワティ[1]、七尾 英孝[1]、佐藤 修[2]、山口 有朋[2]、白井 誠之[1,2]（1. 岩手大学大学院総合科学研究科、2. 産業技術総合研究所化学プロセス研究部門）

16:45 ～　17:00

C会場

水素製造・エネルギーキャリア・CCU

[2C01-05] 水素製造・エネルギーキャリア・ CCU(4)

座長:多田 昌平(茨城大学)
09:00 ～ 10:15 C会場 (函館アリーナ 武道館A)

[2C01] 電場触媒反応による CO_2メタネーションの低温化

○片山 優希[1]、山田 研成[1]、山野 遼太[1]、比護 拓馬[1]、関根 泰[1]（1. 早稲田大学）

©公益社団法人 石油学会

09:00 ～ 09:15

[2C02] 構造体触媒システムによる産業プロセス排出の実CO_2ガスのメタン変換特性

○福原 長寿[1]、赤間 弘[2]、谷口 智哉[1]、内田 健太郎[1]、渡部 綾[1]（1. 静岡大学大学院総合科学技術研究科、2. 静岡大学工学部）

09:15 ～ 09:30

[2C03] 断熱反応器によるCO_2のオートメタン化に関するエクセルギー評価

○赤間 弘[1]、谷口 智哉[2]、内田 健太郎[2]、渡部 綾[2]、福原 長寿[2]（1. 静岡大学工学部、2. 静岡大学大学院　総合科学技術研究科　工学専攻　化学バイオ工学コース）

09:30 ～ 09:45

[2C04] スパイラル形の Ni系構造体触媒システムによるCH_4の高速ドライ改質特性

○波多野 修三[1]、種林 正貴[1]、渡部 綾[1]、河野 芳海[1]、福原 長寿[1]（1. 静岡大学）

09:45 ～ 10:00

[2C05] CO_2から固体炭素を連続捕集するCH_4のドライ改質プロセス：鉄族金属触媒群の炭素捕集特性

○種林 正貴[1]、波多野 修三[1]、渡部 綾[1]、河野 芳海[1]、福原 長寿[1]（1. 静岡大学）

10:00 ～ 10:15

水素製造・エネルギーキャリア・CCU

[2C06-11] 水素製造・エネルギーキャリア・ CCU(5)

座長:小池 充(出光興産(株))
10:30 ～ 12:00 C会場 (函館アリーナ 武道館A)

[2C06] 電場中メタンドライリフォーミングにおける Ni系合金触媒及び水蒸気前処理の効果

○本村 彩香[1]、鳥本 万貴[1]、関根 泰[1]（1. 早稲田大学）

10:30 ～ 10:45

[2C07] メタンドライ改質用触媒における不純物硫黄による劣化および炭素析出挙動

○霜田 直宏[1]、水野 征将[1]、加藤 雅裕[1]、杉山 茂[1]（1. 徳島大学）

10:45 ～ 11:00

[2C08] 低級オレフィン合成を目指したCO_2水素化反応用新規タンデム型触媒の開発

○木下 泰嘉[1]、伊與木 健太[2]、山内 紀子[1]、小林 芳男[1]、多田 昌平[1]（1. 茨城大学、2. 東京大学）

11:00 ～ 11:15

[2C09] CO_2水素化用$ZnZrO_x$触媒の開発

○落合 和[1]、伊與木 健太[2]、山内 紀子[1]、小林 芳男[1]、多田 昌平[1]（1. 茨城大学、2. 東京大学）

11:15 ～ 11:30

[2C10] COからの低級オレフィン合成における Mn,Cu修飾活性炭担持 Fe触媒の組成の最適化

○押方 亮介[1]、森 翠[1]、朝見 賢二[1]（1. 北九州市立大学　朝見研究室　）

11:30 ～ 11:45

[2C11] PdZn合金触媒を用いたCO_2からのジメチルエーテルの一段階合成

○近川 大歩[1]、藤原 弘平[1]、岩佐 信弘[2]、藤田 進一郎[2]（1. 北海道大学　大学院総合化学院、2. 北海道大学　大学院工学研究院）

11:45 ～ 12:00

水素製造・エネルギーキャリア・CCU

[2C12-15] 水素製造・エネルギーキャリア・ CCU(6)

座長:高垣 敦(九州大学)
13:00 ～ 14:00 C会場 (函館アリーナ 武道館A)

[2C12] 電場中での低温メタン水蒸気改質反応における Niドープ YSZ触媒を用いた検討

○永川 華帆[1]、高橋 綾子[1]、鳥本 万貴[1]、本村 彩香[1]、中野 直哉[1]、山下 玲司[1]、三瓶 大志[1]、比護 拓馬[1]、常木 英昭[1]、森 直哉[2]、佐藤 秀人[2]、関根 泰[1]（1. 早稲田大学、2. 村田製作所）

13:00 ～ 13:15

[2C13] メタノール改質反応に対する微量不純物の阻害効果

○野本 賢俊[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）

13:15 ～ 13:30

[2C14] Cu-In酸化物の酸化還元を用いたケミカルループによる逆水性ガスシフト反応

○柿原 聡太[1]、牧浦 淳一郎[1]、比護 拓馬[1]、佐藤 康司[2]、関根 泰[1]（1. 早稲田大学、2. ENEOS）

13:30 ～ 13:45

[2C15] 液相メタノールからの水素生成反応を駆動する Pt担持LaO_x修飾 TiN触媒の開発

○下地 雄貴[1]、森 浩亮[1,2]、山下 弘巳[1,2]（1. 大阪大学、2. 京大ESICB）

13:45 ～ 14:00

水素製造・エネルギーキャリア・CCU

[2C16-19] 水素製造・エネルギーキャリア・ CCU(7)

座長:壱岐 英(ENEOS(株))
14:15 ～ 15:15 C会場 (函館アリーナ 武道館A)

[2C16] 有機ケミカルハイドライド法による水素の大量貯蔵・輸送技術の開発
ー国際間水素サプライチェーン実証ー

○今川 健一[1]、河合 裕教[1]、岡田 将尭[1]、中島 悠介[1]、岡田

©公益社団法人 石油学会

佳巳[1]（1. 千代田化工建設株式会社）

14:15 ～ 14:30

[2C17] 有機ケミカルハイドライド法による水素の大量貯蔵・輸送技術の開発 - 改良型メチルシクロヘキサン脱水素触媒の開発 -

○程島 真哉[1]、今川 健一[1]、斉藤 政志[1]、松井 鐘慶[2]、河合 裕教[2]（1. 千代田化工建設株式会社　研究開発センター、2. 千代田化工建設株式会社　プロセス開発セクション）

14:30 ～ 14:45

[2C18] 十勝沖で採取した表層型メタンハイドレートからの水素生成

○坂上 寛敏[1]、岡崎 文保[1]、山下 聡[1]、八久保 晶弘[1]、小西 正朗[1]、舘山 一孝[1]、木田 真人[1]、南 尚嗣[1]（1. 北見工業大学）

14:45 ～ 15:00

[2C19] メタン直接改質反応 一酸化鉄系触媒の調製法の検討ー

○岡崎 文保[1]、岩間 廣一朗[1]、福島 渚生[1]、櫻井 陽平[1]、坂上 寛敏[1]（1. 北見工業大学）

15:00 ～ 15:15

B会場

廃プラスチック処理

[2B01-03] 廃プラスチック処理(1)

座長:豊岡 義行(（一財）石油エネルギー技術センター)
09:00 ～ 10:00 B会場 (函館アリーナ 会議室B)

[2B01] 【招待】革新的プラスチック資源循環プロセス技術開発の概要：ケミカルリサイクルを中心に

○松方 正彦[1]（1. 早稲田大学）

09:00 ～ 09:30

[2B02] 廃プラスチック触媒分解プロセス開発に向けた各種プラスチックの粘度特性評価

○萩原 和彦[1]、豊岡 義行[1]、高澤 隆一[1]、林 宏[1]、齊藤 真由美[1]、中村 博幸[1]、秋本 淳[1]（1. 一般財団法人石油エネルギー技術センター（JPEC））

09:30 ～ 09:45

[2B03] ゼオライト触媒によるポリオレフィンの分解における溶媒の効果

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

09:45 ～ 10:00

廃プラスチック処理

[2B04-08] 廃プラスチック処理(2)

座長:萩原 和彦(（一財）石油エネルギー技術センター)
10:15 ～ 11:30 B会場 (函館アリーナ 会議室B)

[2B04] 減圧残油とプラスチックの共熱分解における共熱分解効果

○熊谷 将吾[1]、久須美 諒[1]、博吉汗 斯琴高娃[1]、齋藤 優子[1]、亀田 知人[1]、吉田 曉弘[2]、中塚 康夫[3]、高澤 隆一[4]、豊岡 義行[4]、吉岡 敏明[1]（1. 東北大学、2. 弘前大学、3. ENEOS、4. 石油エネルギー技術センター）

10:15 ～ 10:30

[2B05] 減圧残油とプラスチックの共熱分解反応機構に関する検討

○高澤 隆一[1]、豊岡 義行[1]、吉岡 敏明[2]、熊谷 将吾[2]、吉田 曉弘[3]、中塚　康夫[4]（1. 一般財団法人石油エネルギー技術センター、2. 国立大学法人東北大学、3. 国立大学法人弘前大学、4. ENEOS（株））

10:30 ～ 10:45

[2B06] 減圧残油との共熱分解による廃プラ化学リサイクルプロセスのためのプラスチック前処理条件の検討

○吉田 曉弘[1]、神 美穂子[1]、熊谷 将吾[2]、中塚 康夫[3]、高澤 隆一[4]、豊岡 義行[4]、吉岡 敏明[2]（1. 弘前大学、2. 東北大学、3. ENEOS株式会社、4. 石油エネルギー技術センター）

10:45 ～ 11:00

[2B07] 廃プラスチックのケミカルリサイクルに向けたプラスチック溶解技術の開発

千代田 範人[1]、○難波 照代[1]、佐々木 里香[1]（1. コスモ石油(株) 中央研究所 石油精製プロセスG）

11:00 ～ 11:15

[2B08] FCC装置を活用した廃プラスチックのケミカルリサイクル

○千代田 範人[1]、難波 照代[1]、佐々木 里香[1]（1. コスモ石油株式会社　中央研究所）

11:15 ～ 11:30

A会場

インターナショナル sess.

[2A01-02] インターナショナル sess.(4)

座長:霜田 直宏(徳島大学)
09:00 ～ 10:00 A会場 (函館アリーナ 会議室A)

[2A01] [Invited] Heterogeneous catalytic conversion of C1 gas to value-added chemicals

○Baek Jayeon[1]（1. Korea Institute of Industrial Technology (KITECH)）

09:00 ～ 09:30

[2A02] 【招待】フェノールの酸化のためのマイクロポーラスチタノシリケート触媒の創製

©公益社団法人 石油学会

○稲垣 怜史[1]（1. 横浜国立大学）

09:30 ～ 10:00

インターナショナル sess.

[2A03-05] インターナショナル sess.(5)

座長:田村 正純(大阪市立大学)
10:15 ～ 11:00 A会場 (函館アリーナ 会議室A)

[2A03] オレフィンメタセシス重合のためのイミド配位ニオブ錯体の合成と触媒活性への配位子効果

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

10:15 ～ 10:30

[2A04] Depolymerization of Lignin by Using Ionic Liquid and Ethylene Glycol

○Peng Mingming[1]、Nakabayashi Manaka[1]、Qian Eika [1]（1. Tokyo University of Agriculture and Technology）

10:30 ～ 10:45

[2A05] Aerobic oxidation of concentrated acetal-protected 5-HMF solutions to FDCA using nitrogen-doped carbon-supported cobalt as a non-noble metal catalyst

○Jan Wiesfeld[1], Atsushi Fukuoka[1], Kiyotaka Nakajima[1]（1. iCAT, Hokkaido University）

10:45 ～ 11:00

インターナショナル sess.

[2A06-08] インターナショナル sess.(6)

座長:吉田 暁弘(弘前大学)
11:15 ～ 12:00 A会場 (函館アリーナ 会議室A)

[2A06] Sugars dehydration with Nb-based mixed metal oxide catalysts

○Daniele Padovan[1], Hideki Kato[2], Atsushi Fukuoka[1], Kiyotaka Nakajima[1]（1. Institute for Catalysis, Hokkaido University, 2. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University）

11:15 ～ 11:30

[2A07] イオン性液体溶媒中での非環式ジエンメタセシス重合によるバイオベースポリエステルの合成

○王 秀々[1]、Zhao Weizhen[2]、野村 琴広[1]（1. 東京都立大学、2. 中国科学院　過程工程研究所）

11:30 ～ 11:45

[2A08] Reductive amination of 5-formyl-2-furancarboxylic acid to 5-(aminomethyl)furan-2-carboxylic acid

○Tat Boonyakarn[1], Jan J Wiesfeld[1], Atsushi Fukuoka[1], Takato Mitsudome[2], Kiyotaka Nakajima[1,3]（1. Institute for Catalysis, Hokkaido University, 2. Department of Materials Engineering Science, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 3. JST-MIRAI）

11:45 ～ 12:00

インターナショナル sess.

[2A09-10] インターナショナル sess.(7)

座長:大山 順也(熊本大学)
13:30 ～ 14:30 A会場 (函館アリーナ 会議室A)

[2A09] [Invited] Computational studies on atomic layer deposition mechanisms of Al_2O_3

○Kim Ki-Chul[1]（1. Konkuk University）

13:30 ～ 14:00

[2A10] 【招待】ハイスループット実験を基盤としたデータ駆動型触媒探索

○谷池 俊明[1]（1. 北陸先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科）

14:00 ～ 14:30

F会場

連続プロセスオートメーション

[2F11-12] 連続プロセスオートメーション(1)

座長:樋口 文孝(出光興産(株))
13:15 ～ 14:15 F会場 (函館アリーナ スタジオB)

[2F11] 【招待】自動化に向けた課題ー ISA-TR-106よりー

○渕野 哲郎[1]（1. 東京工業大学）

13:15 ～ 13:45

[2F12] 【招待】 AI･データ分析による廃棄物処理施設の自動運転技術

○小嶋 浩史[1]（1. ＪＦＥエンジニアリング株式会社）

13:45 ～ 14:15

連続プロセスオートメーション

[2F13-15] 連続プロセスオートメーション(2)

座長:渕野 哲郎(東京工業大学)
14:30 ～ 16:00 F会場 (函館アリーナ スタジオB)

[2F13] 【招待】プロセス産業における多変量解析の活用と高度制御への展望

○油座 章雄[1]（1. アスペンテック）

14:30 ～ 15:00

[2F14] 【招待】外乱が生じる実環境に対応した化学プラントの運転変更ガイダンス

○窪澤 駿平[1,2]（1. NEC-産総研人工知能連携研究室（産業技術総合研究所）、2. データサイエンス研究所（ＮＥＣ））

15:00 ～ 15:30

[2F15] 【招待】石油化学プラントにおける自律自動運転の実用化事例について

©公益社団法人 石油学会

○安並 裕[1]（1. 日本マイクロソフト株式会社）
15:30 ～ 16:00

連続プロセスオートメーション

[2F16-17] 連続プロセスオートメーション(3)
座長:森田 真澄(富士通エンジニアリングテクノロジーズ(株))
16:15 ～ 17:15 F会場 (函館アリーナ スタジオB)

[2F16] 【招待】プラント設備や制御への AI技術の適用について
○小渕 恵一郎[1]（1. 横河電機株式会社　横河プロダクト本部　コントロールセンター）
16:15 ～ 16:45

[2F17] 【招待】 FCC最適運転 AIシステムとその将来展望
○入倉 基樹[1]（1. 千代田化工建設株式会社）
16:45 ～ 17:15

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 SiO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] リン化物ー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 Marco[2]、Giusti Pierre[2]（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 ZrO_2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 CO_2水素化
○Cui Yu[1]、Guo Lisheng[1]、Yang Guohui[1]、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（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

©公益社団法人 石油学会

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 SiO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] リン化物ー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 Marco[2]、Giusti Pierre[2]（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 ZrO_2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 CO_2水素化

○Cui Yu[1]、Guo Lisheng[1]、Yang Guohui[1]、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）

©公益社団法人 石油学会

資源開発

[2E09-12] 資源開発(1)

座長:山田 淳也((株)INPEX)

2021年11月12日(金) 13:00 〜 14:30 E会場 (函館アリーナ スタジオA)

[2E09] 【招待】沈み込み帯と付加体のメタンフラックス　ー持続可能な天然ガス資源ー

〇鈴木 徳行[1]（1. 北海道大学　理学研究院　地球惑星科学部門）

13:00 〜　13:45

[2E10] 基礎試錐「日高トラフ」の掘削結果とその意義

〇長原 薫[1]、瀬能 修[1]（1. 石油資源開発株式会社）

13:45 〜　14:00

[2E11] 日本国内26年ぶりのジャッキアップリグ使用に向けて

〇山市 剛[1]、峯岸 政人[1]、森川 豪[1]、前田 純二[1]（1. 三井石油開発株式会社）

14:00 〜　14:15

[2E12] 炭酸塩岩における Low Salinity Waterflooding EORのメカニズム解明 - 静電反発説検証の事例紹介

〇上谷 高明[1]、竹谷 未来[1]、海藤 ひろみ[1]、Hao Xingjuan[2]、Yogarajah Elakneswaran[2]（1. 株式会社INPEX、2. 北海道大学）

14:15 〜　14:30

©公益社団法人 石油学会

沈み込み帯と付加体のメタンフラックス
－持続可能な天然ガス資源－

（北海道大・理・地球惑星科学部門） 鈴木（すずき） 徳行（のりゆき）

1. はじめに

日本の新第三系油ガス田は比較的短時間で形成されたと考えられているが，それでも 100 万年以上の地質時間をかけて炭化水素の生成・排出，二次移動，集積が行われている。中東や安定大陸の巨大油ガス田では 1 億年以上にわたって継続的な炭化水素の生成と集積が行われている場合がある。長い地質時間をかけて巨大な貯留構造が形成され，多量の油ガスが累積的に集積することで巨大油ガス田が形成されている。一方，日本の太平洋側に広がる前弧海盆には地下深部で生成したメタンが関係して形成されたガスハイドレート，泥火山，メタンプルームが広く認められている。また，千葉県，宮崎県の沿岸には水溶性ガス田が形成されている。これらのメタン関係事象は上述した従来の石油天然ガス鉱床と比較すると地質学的には比較的短時間に形成されたものである。

日本は世界でも有数の変動帯に位置しており，地下深部では顕著な速度で物質変化が進行している。物質の変化速度という視点から眺めると，変動帯は地下深部におけるメタンの生成や移動の速度（メタンフラックス）が最も大きな地域だといえよう。このような地下深部で生じている短期間でのメタンの生成と移動が日本の前弧海盆に特有な様々なメタン関連事象をもたらしているのではないだろうか。本講演では地下深部で生じている熱分解メタンや微生物起源メタンの短期間（1～100 年単位）における生成に焦点をあて，天然ガス資源の持続可能性について検討する。特に，これまでほとんど検討されてこなかった海洋プレートの滑り面であるデコルマン直下にあるアンダースラスト堆積物(underthrust sediments)をとりあげて比較検討する。日本海溝や南海トラフに沈み込む太平洋プレートやフィリッピン海プレートのアンダースラスト堆積物は熱分解メタンの供給者のみならず，微生物起源メタンの生成に不可欠な H_2（分子状水素）の供給者としても重要な役割を果たしていることを提起したい。

2. 地下深部でのメタン生成

ガスハイドレート，泥火山，水溶性ガス田から得られた天然ガスの組成や炭素・水素安定同位体組成から，これらのメタンにはメタン菌が生成した微生物起源のものと，地下深部における堆積有機物の熱クラッキングによって生成した熱分解起源のものがある。東北日本と比較すると，西南日本の前弧海盆にガスハイドレート，泥火山が数多く認められているので [1), 2)]，西南日本を例にメタンの生成場とそのフラックスについて考察する。**図1**にフィリッピン海プレートの沈み込み帯にある南海トラフ前弧，熊野堆積盆の過去約 2.2Ma（220 万年）間の発達史を示した [3)]。図中の埋没や変形の方向と速度が短期間におけるメタンの生成速度と密接に関係している。図中の「現在」の断面図にある①～③は現在進行していると考

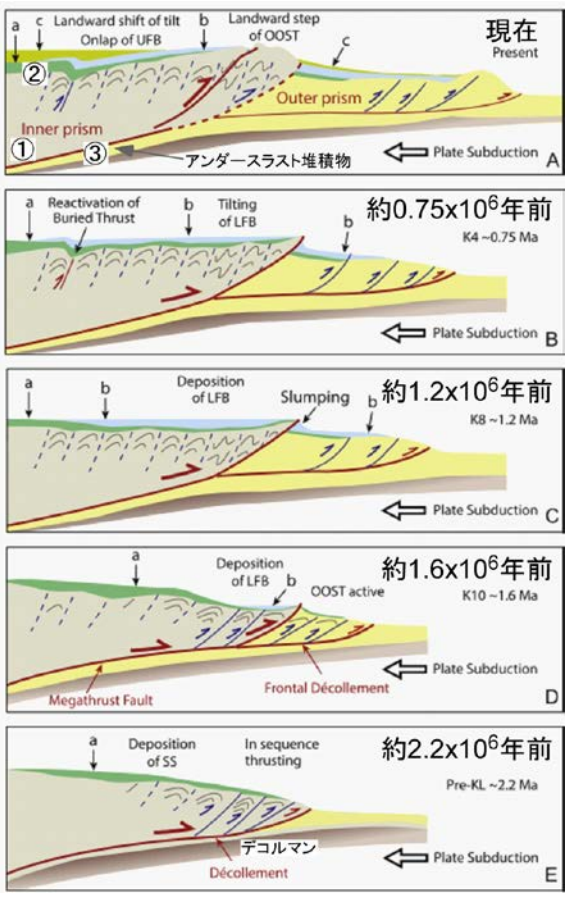


図1 南海トラフ前弧，熊野堆積盆の進化 [3)]に現在の各種メタン生成の場を示した。①付加体深部の熱分解メタン生成帯，②メタン菌活性温度帯（（25～45℃），③デコルマン（プレート滑り面）直下のアンダースラスト堆積物。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

えられるメタンの主な生成場である。

①は付加体深部にある堆積有機物の熱分解による熱分解メタン（ドライガス）生成帯。付加体の泥質岩は陸源有機物に比較的富み全有機炭素（TOC）濃度が低い。そのためオイルの生成や排出が少なくメタンの生成効率が高い。このような場合は熱分解メタンの生成速度は埋没速度（昇温速度）が大きいほど大きくなる。しかし，昇温しない場合（隆起や上方に移動する場合）は熱分解メタンの生成は停止する。そのため年単位では昇温域（多くの場合，沈降域）でのみメタン生成が行われている。

②はメタン菌が高い活性を示す温度帯（25～45℃）。微生物起源メタンはこのような温度帯で主に生成していると考えられている。従属栄養細菌とメタン菌のような独立栄養細菌からなる微生物生態系のもとで有用な堆積有機物が活用されメタンが生成している。究極的なメタン生成量が堆積有機物濃度に依存し，この温度帯（25～45℃）でメタン生成が究極量に達するのであれば，熱分解メタンの生成と同様に埋没速度（生成帯通過速度）が大きいほどメタン生成速度が大きくなる。外部からCO_2やH_2が供給され，メタン菌によるメタン生成が継続する場合には堆積有機物濃度から予想される究極量以上のメタン生成が期待できる。

③は海洋プレートの滑り面であるデコルマン直下のアンダースラスト堆積物中の熱分解メタン生成帯。アンダースラスト堆積物中での炭化水素生成が滑り面における過剰圧力の原因となり地震発生を誘発する可能性が指摘されている [4]。しかし，TOC 濃度が低く（0.5 wt%ほど）炭化水素ポテンシャルは低いと結論された [4]。フィリッピン海プレートにともなうアンダースラスト堆積物は 1000m ほどの層厚で太平洋プレートはさらに薄い。そのため天然ガスの根源岩としてこれまで注目されてこなかった。後述するように，堆積盆の堆積物と比較すると海洋プレートの温度が低いためアンダースラスト堆積物は深度に対する地温が低く，移動速度と昇温速度が大きいという特徴がある。また埋没と昇温が継続して行われているため常に有機物の熱分解が進行している。限られた領域における短時間でのメタン生成，メタンフラックスという視点から眺めると，以下に述べるようにアンダースラスト堆積物は優れた熱分解メタンの根源岩になり得る。

3. 沈み込み帯と付加体でのメタン生成速度

堆積盆での熱分解メタン生成（①）：オイルの排出があるとメタンの生成量が減少するので，ここでは有機物に乏しい貧有機質泥岩（たとえば TOC=0.5 wt%）を考え，オイルの排出はないこととする。また，埋没を継続し常に昇温しているとする。このとき，海底のある領域（たとえば 1km^2）の海底下にあるメタン生成帯（ドライガス生成帯）で 1 年間に生成するメタン量はメタン生成帯を通過する堆積物の埋没量に依存している。いろいろなケロジェンタイプについて閉鎖系での熱分解実験が行われており海成の堆積有機物では TOC 重量に対して約 30 %（0.3 $gCH_4/gTOC$）がメタンに変化する [5]。埋没速度を比較的大きく 1 mm/year（1 km/my）とすると，海底面に平行な 1 km^2 あたりのメタン生成速度は約 5.3 x 10^3 $m^3/km^2/year$ となる（見かけの比重を 2.5 とした）。

堆積盆での微生物起源メタンの生成（②）：微生物起源メタン生成帯（地温 25～45℃）でのメタン生成が TOC 濃度に応じた究極量に達する場合，メタン生成速度は熱分解メタンの生成と同様に埋没速度が大きいほど大きくなる。TOC 濃度を 1.0 wt%，その約 10 %の炭素がメタンに変化するものとし（0.133 $gCH_4/gTOC$），埋没速度を 1 mm/year とすると 1 km^2 あたりの微生物起源メタンの生成速度は熱分解起源メタンとおおよそ同程度（約 4.7 x 10^3 $m^3/km^2/year$）となる（見かけの比重を 2.5 とした）。なお，比較的浅い深度でメタン生成が行われるので孔隙率が大きく見かけの比重はより小さいかもしれない。

アンダースラスト堆積物での熱分解メタン生成（③）：太平洋プレートは 7～9 cm/year，フィリッピン海プレートは 3～7 cm/year の速度でそれぞれ日本海溝と南海トラフの深部へ沈み込んでいる。このような海洋プレートの沈み込みにともなってアンダースラスト堆積物中で炭化水素が生成している。太平洋プレートとフィリッピン海プレートのアンダースラスト堆積物の沈み込み速度をそれぞれ 8 cm/year，5 cm/year，層厚をそれぞれ 500 m，1000 m [3), 6)]，TOC 濃度をいずれも 0.5 wt%，TOC の熱分解メタンへの変化率を 30%（0.3 $gCH_4/gTOC$），見かけの比重を 2.60（孔隙率は極めて小さい）とすると，海溝に沿った幅 1 km での熱分解メタン生成速度は 2.2～2.7 x 10^5 $m^3/km/year$ となる（オイルやウエットガスでの排出がないと仮定）。海底面に平行な単位面積あたりの生成速度はメタン生成帯の広がりと関係しており単純に比較できないが堆積盆での熱分解メタンや微生物物起源メタンの生成速度と比較して十分に大きい。これは海洋プレートの沈み込み速度が堆積盆での埋没速度と比較して数十倍ほど大きいことに起因している。

4. アンダースラスト堆積物のメタン生成温度・深度

太平洋プレートとフィリッピン海プレートの沈み込み帯の温度構造が報告されている [7), 8), 9)]。このような地下深部の温度構造を用いてアンダースラスト堆積物

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

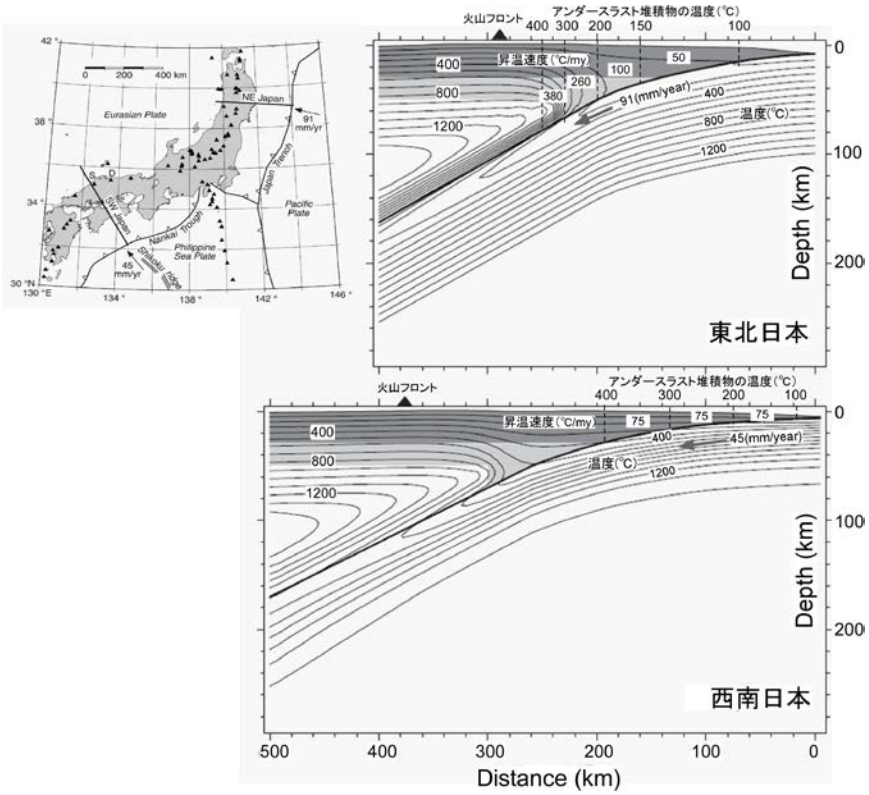


図2　太平洋プレートとフィリッピン海プレートの温度構造 [7]。プレート沈み込みにともなう最上面の温度変化からアンダースラスト堆積物の昇温速度を見積もることができる。他の温度構造モデル [8), 9)]や沈み込み速度に関する研究[10)]についても検討したがアンダースラスト堆積物の昇温速度は同程度であった。

中での炭化水素生成について検討することができる。**図2**は海洋プレートの温度構造 [7)]とその移動速度からアンダースラスト堆積物の昇温速度を検討したものである。地温 100～400℃の間では太平洋プレートでは温度上昇にともなって昇温速度が約 50℃/my から約 380℃/my へ増加しているが，フィリッピン海プレートでは約 75℃/my であまり変化していない。このような熱史をもとにしてケロジェンからのオイル生成やオイルの熱クラッキングのタイミングを評価することができる。アンダースラスト堆積物の有機物タイプについは不明な点があるが，ここでは海成（Type II）ケロジェンを想定して平行反応モデルの反応速度パラメーターを設定した [11), 12), 13), 14)]。これらを用いてアンダースラスト堆積物中での炭化水素変化のタイミングを評価することができる。

図3にアンダースラスト堆積物の昇温速度がそれぞれ 50℃/my, 100℃/my, 200℃/my, 400℃/my の場合のケロジェンからオイル，オイルからガスへの変化のタイミングが示されている。オイル生成帯付近では昇温速度は同程度であるためいずれのアンダースラスト堆積物でも約 100℃付近からオイル生成を開始し 170～180℃付近で終了している（**図3**）。オイルの熱クラッキングは 150℃付近から開始し次第にウエットガスの生成が顕著になる。オイルが熱クラッキングによってほぼ消失しメタン（ドライガス）が主体となるのは 200℃以上である。200℃付近では両プレートの昇温速度が異なっているため熱クラッキングの終了温度がやや異なっており，昇温速度の大きい太平洋プレートでは約 220℃，昇温速度の小さいフィリッピン海プレートでは約 210℃付近であった（**図3**）。昇温速度のより小さい堆積盆での堆積有機物の熱分解と比較すると，アンダースラスト堆積物ではより高い温度で進行している。これらの温度帯とアンダースラスト堆積物の深度を対応させると，太平洋プレートではオイル生成帯が海面からの深度 20～35 km，ウエットガス帯（オイル帯とガス帯の間）が深度 35～50 km，メタン（ドライガス）帯が 50 km 以深となる。一方，フィリッピン海プレートでは，オイル生成帯が深度 4～5 km，ウエットガス帯が深度 5～10 km，メタン（ドライガス）帯が 10 km 以深に対応している。海洋プレートは冷たく，熱平衡に達するのに時間を要するためアンダースラスト堆積物中でのオイル，ウ

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

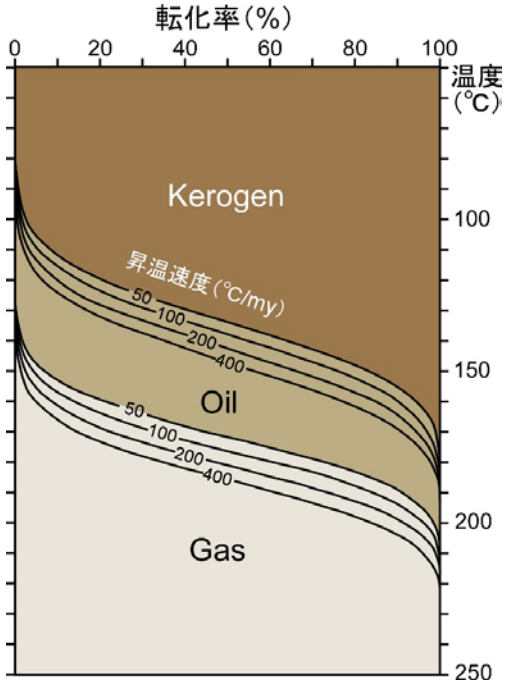


図3 アンダースラスト堆積物の昇温速度とオイル・ガス転化率の関係。平行反応モデルの活性化エネルギー（E）は正規分布，頻度因子（A）は共通とした。ケロジェン熱分解（Type II，海成ケロジェンを想定）：平均 E = 53.5 (kcal/mol) = 223.6 (kJ/mol)，σ = 2.0 (kcal/mol)，A = 1 x 10^{14} (s^{-1})．オイル熱クラッキング（Waples，2000）：平均 E = 59.0 (kcal/mol) = 246.9 (kJ/mol)，σ = 1.5 (kcal/mol)，A = 1.78 x 10^{14} (s^{-1})。

エットガス，ドライガスの生成は堆積盆と比較するとより深い深度で行われている。なお，フィリッピン海プレートは東海地方から九州地方へかけて沈み込み速度と昇温速度が大きくなる傾向があるので，炭化水素生成やその熱クラッキングは西部ほどより高温度，より深い深度で進行していることが予想される。

5．アンダースラスト堆積物からのメタン排出

沈み込み帯での流体移動について数多くの研究が行われている。流体包有物や断層帯の流体分析から，付加体内の分岐断層等を通じて活発な流体移動が行われている。アンダースラスト堆積物の熱分解メタン生成帯よりもさらに深い深度で生成したプレートからの脱水流体（スラブ脱水流体）が地表に到達し温泉水（有馬型熱水など）を構成していることが知られている [15]。遊離態メタンは無極性であり浮力により移動（二次移動）できるので水よりもはるかに移動性が高い。また，溶存態で水とともに移動する場合もある。アンダースラスト堆積物から排出（一次移動）されたメタンは海底下，あるいは陸上に十分到達することが可能である。アンダースラスト堆積物中での炭化水素の生成は堆積盆と比較するとはるかに高圧で著しく低い浸透率のもとで行われている。そのためオイル～ウェットガス相での排出はほとんどなく，デコルマン付近での過剰圧力形成の一因となっているかもしれない [4]。アンダースラスト堆積物からの熱分解ガスの排出機構には不明な点もあるが，地震発生にともなう過剰圧力の開放や断裂の形成によって間欠的に主にメタンの排出が行われ二次移動に移行しているのではないかと考えられる。堆積盆ではウエットガス相での排出も行われており熱分解ガスはエタン（C_2）やプロパン（C_3）を含むことが多い。しかし，より高圧下にあるアンダースラスト堆積物ではウエットガスの排出が少ないため排出された熱分解ガスはよりメタンに富んでいることが考えられる。そのため，堆積盆の熱分解ガスと比較するとより $C_1/(C_2+C_3)$ 比が大きいことが予想される。

6．泥火山，ガスハイドレート，水溶性ガス田

アンダースラスト堆積物ではメタン帯においてメタンの排出が行われているとすると，太平洋プレートとフィリッピン海プレートでは，それぞれ最上面が海面から 50km より深い深度帯と 10km より深い深度帯で熱分解メタンの排出が行われていると予想される。日本周辺における両プレート最上面の深度分布や温度分布をもとにアンダースラスト堆積物起源メタンの生成・排出域と泥火山，ガスハイドレート（BSR）の分布域を比較することができる。北海道，東北日本では沿岸～陸域にメタン帯が位置しているところが多く，海域は下北半島沖～日高沖西方と釧路沖に位置している。西南日本ではほとんどが海域にある。これは北海道周辺の日高沖西方や釧路沖や四国海盆，近畿～東海沖のガスハイドレート（BSR）の分布とよく一致している。また，東北日本の太平洋側にガスハイドレート（BSR）がほとんど認められないことと関係しているかもしれない。西南日本の海底泥火山はガスハイドレート（BSR）より内陸側に分布する傾向があるが，これもアンダースラスト堆積物からのメタン生成・排出と関係しているのかもしれない。北海道の陸域にある新冠泥火山の位置とも調和的でその成因と密接に関係していることを示唆している。関東地域ではフィリピン海プレートと太平洋プレートの両者のアンダースラスト堆積物のメタン帯が重複しているところがあり，それは千葉県茂原の水溶性ガス田とほぼ一致している。太平洋側に認められる水溶性ガス田（千葉，宮崎，沖縄など）の形成とも密接に関係していることを示唆しており，検討を深めたい。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

7. H_2（分子状水素）の生成と供給

堆積岩中で熱分解メタンが十分に生成されると有機物起源の過剰の水素ラジカルが H_2 を形成するようになる。四万十帯や三波川帯の 250℃以上を経験した泥質岩の残留ガスでは H_2 のモル濃度はメタン以上である [16]。これはアンダースラスト堆積物のメタン帯では H_2 も生成されていることを示唆している。また，水分存在のもとでケイ酸塩鉱物の破壊にともない水素ガスが生成することが知られている [17]。アンダースラスト堆積物やその直上にある滑り面は重要な H_2 生成帯でもある。このような H_2 は熱分解メタンとともに挙動していることが予想され，ガスハイドレートや水溶性ガス田の形成に際したメタン菌の活動に無視できない影響を与えている可能性がある。

8. おわりに

海洋プレートの沈み込みにともなうアンダースラスト堆積物中では熱分解起源の炭化水素が常時生成している。生成したオイルやウエットガスがほとんど排出されず，主にメタンが排出されているとすると日本海溝や南海トラフのアンダースラスト堆積物では約 2.5×10^5 m^3/km/year の速度でメタンが生成されていると推定した。北海道から沖縄に至る海溝の全長を約 2800km とすると年間生成量は約 7 億 m^3 となる。これはこれまで全く想定されていなかったメタンである。**図1**に示されるように少なくとも過去 200 万年間以上にわたってメタン生成が継続しており，全海溝での累計生成量は約 1.4×10^{15} m^3（1400 兆 m^3）以上に達する。海溝幅 1km に限っても 200 万年間で約 5000 億 m^3 以上の累計生成量に達する。また，アンダースラスト堆積物は H_2 の供給者としても無視できない。メタン菌による生物起源メタンの生成のほか，地下深部の微生物生命圏を維持する上で重要な役割を果たしているのではないかと予想している。アンダースラスト堆積物中でのメタンや H_2 の生成は，現在の島弧－海溝系のもとで持続的に継続している。アンダースラスト堆積物中で生成したメタンや H_2 がどのように排出され移動しているのか，どのように滞留・集積しているのか，未だ不明な点が多々ある。これらの諸問題を解決していくことで，アンダースラスト堆積物起源ガスが持続可能な天然ガス資源として成立する時が訪れることを期待したい。

1) 林雅夫・稲盛隆穂・佐伯龍男・野口聡，石技誌，42（1）（2010）.
2) 浅田美穂，地質学雑誌，126，3-16(2020).
3) Moore, G.F., Boston, B.B., Strasser, M., Underwood, M.B., and Ratliff, R.A., *Marine and Petroleum Geology*, **67**, 604-616 (2015).
4) Raimbourg, H., Thiéry, R., Vacelet M., Famin, V., Ramboz, C., Boussafir, M., Disnar, J.-R., and Yamaguchi, A. *Tectonophysics*, 721, 254-274, (2017).
5) Behar, F., Vandenbrouke, M., Teermann, S.C., Hatcher, P.G., Leblond, C., and Lerat, O., *Chemical Geology*, 126, 247-260(1995).
6) Kimura, G., Hina, S., Hamada, Y., Kameda, J., Tsuji, T., Kinoshita, M., and Yamaguchi, *Earth and Planetary Science Letters*, 339-340, 32-45, (2012).
7) Peacock, A.M. and Wang, K. *Science*, 286, 937, (1999).
8) Yoshioka, S., Suminokura, Y., Matsumoto, T., and Nakajima, J., *Tectonophysics* 608, 1094-1108, (2013).
9) Wada, I., He, J., Hasegawa, A., and Nakajima, J., *Earth and Planetary Science Letters* 426, 76-88(2015).
10) Loveless, J. P., and B. J. Meade , *Journal of Geophysical Research*, 115, B02410. (2010).
11) 鈴木徳行・松林英樹，地質ニュース 487, 52-62, (1995).
12) Behar, F., Vandenbroucke, Y., Marquis, F., and Espitalié, J., *Organic Geochemistry* 26, 321-339(1997).
13) Peters. K.E., Burnham, A.K., and Walters, C.C., and Schenk, O., *Marine and Petroleum Geology*, 92, 979-986, (2018).
14) Waples, D.A., *Organic Geochemistry* 312, 553-575, (2000).
15) 大沢信二，温泉科学，68，168-175，（2018）.
16) Suzuki, N., Saito, H., and Hoshino, T., *International Journal of Coal Geology*, 173, 227-236(2017).
17) Kameda, J., Saruwatari, K., and Tanaka, H., *Geophysical Research Letters*, 30(20), 2063 (2003).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

基礎試錐「日高トラフ」の掘削結果とその意義

（石油資源開発㈱ 国内事業本部）○長原（ながはら） 薫（かおる）・瀬能（せのう） 修（おさむ）

1. 緒言

石油資源開発株式会社は、経済産業省 資源エネルギー庁から基礎試錐事業を受託し、2019 年 4 月から 7 月にかけて日高舟状海盆の大水深域に基礎試錐「日高トラフ」を掘削した[1)]。同井の掘削対象は、基礎物理探査「日高舟状海盆 3D」および「日高舟状海盆西部 3D」に基づき解釈された「日高トラフ構造」であり、浅層での産出テストにより微生物起源ガスの胚胎を確認した[2)]。

2. 試錐概要

坑井位置は北海道日高地域の南沖合約 50 km(図-1)で、水深約 1,070 m、掘止深度は海底面下約 2,530 m である。これは目的層準を十分に探鉱できるよう、予定堀止深度から 600m 延長して掘り止めた。掘進中の兆候および検層結果等に基づいて、浅層ターゲットに対して産出テストを行い、一定量の天然ガス産出に成功した(図-2)。

掘削作業の全体工程は約 3 ヶ月に及んだが、関係各所の協力を得て安全に作業を完遂することが出来た。尚、掘削した坑井は必要な廃坑処置を施して埋め立てている。

3. 微生物起源ガスについて

地下には一定程度の深度まで多種の微生物が生息しており、地層中の有機物を分解している。最終的な過程ではメタン菌が二酸化炭素や酢酸を利用することによりメタンガスが生成される。そしてメタンガスの生成が地層水への溶解度を超えて進行するとガス相が生じ、その浮力によって貯留構造まで移動してガスが集積する。

微生物起源ガスが生成する好適な条件は、生物活動の観点からは概ね 10℃～50℃の範囲であり、地温勾配が低いほど生成領域の範囲は広くなる。微生物が利用できる有機物保存の観点からは百万年あたり概ね数百メートルの堆積速度であることが望ましい。

4. ガス発見の意義

北海道の日高地域沖合は低地温勾配で堆積速度が速く、微生物起源ガス生成の好適条件に合致している。日本近海においては微生物起源ガスの探鉱は緒についたばかりであり、今後同様の地質状況を有する日本の近海において大規模なガス鉱床が発見される可能性がある。

国産のメタンガスは二酸化炭素の排出が相対的に少ない発電原料として有望である他、将来的には水素やアンモニア原料としても期待できる。

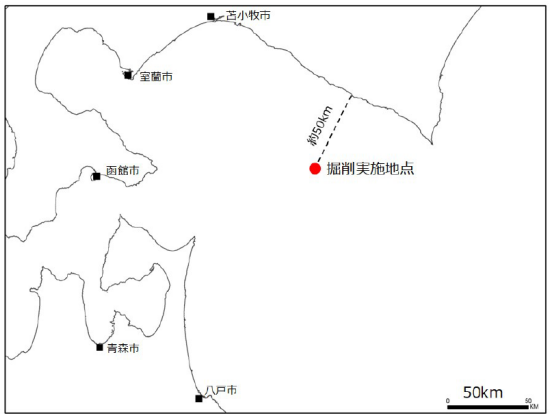


図-1：基礎試錐「日高トラフ」掘削位置



図-2：産出テストによるガス燃焼状況

1) 浜田康史, 2020：微生物起源ガス探鉱への期待. ペトロテック, 43, 801.
2) 南潤也・筑井秀昌・上田滋・田渕圭太・塩谷道, 2020：基礎試錐「日高トラフ」掘削作業について. 石油技術協会春季講演会要旨集.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

日本国内 26 年ぶりのジャッキアップリグ使用に向けて

（三井石油開発㈱）○山市　剛・峯岸政人・森川　豪・前田純二

1. はじめに

当社は長年に亘り北海道沖合にて探鉱活動を継続しており、今年の夏に遠別町沖合約 30km の海域において試掘井「天北西方沖-1 号井（以下、TSO-1)」掘削作業を実施した。

当該海域の水深は 91m であり、ジャッキアップリグの使用が可能な深度であるため、事前調査として、対象海域において Geophysical site survey（以下、GP）及び Geotechnical site survey（以下、GT）を実施した。本発表では、夫々のサイトサーベイの調査概要とその結果について説明する。

2. サイトサーベイ（以下、SS）について

ここでいう SS とは海洋掘削作業を安全に遂行するために必要なデータを得ることを目的とした各種事前調査を指す。今般の調査では、IOGP のガイドラインに沿って、対象海域におけるシャロ―ハザードや海底面の障害物の有無を調べる GP（2016/2020 年実施)、及び海底地盤の強度を調べる GT（2017 年実施）の 2 種類を実施した。GP では調査船に海底探査機器を艤装して、計画測線に沿った航走観測を実施した。GT では掘削船を動員して、リグ脚部設置地点と坑口位置において海底地質のコアリング及びスパッドカン貫入試験を実施した。

3. 調査結果と TSO-1 掘削作業について

GP で得られた浅部 2D と既存 3D 地震探査データを用いて、シャロ―ハザード解析を実施したところ、対象構造周辺に掘削時の危険要因となる浅部ガスを示唆するアノマリーが広域に分布していることが判明した（図 1 参照)。そのため、アノマリー分布域への掘削を避けた位置に坑口位置を大きくずらし、対象となる断層ブロックへは探鉱対象層中部付近から入り込んで傾斜井を掘る坑井デザインとした。また、サイドスキャンソナーから得られた海底面の画像からは、坑口位置周辺において漁具等の障害物は認められなかった。

GT では、JDC 社保有のジャッキアップリグ Hakuryu-11（以下、H-11）の使用を想定した場合、全脚部の貫入は海底下 5～6m の深度にある砂層が支えとなり、リグが安定すると見積もられた。以上の結果を基に、ジャッキアップリグの使用は可能であると判断した。

今般の TSO-1 掘削作業において、実際に H-11 を使用したところ、いずれの脚部も事前の想定通り海底下 5.7-5.8m の沈み込み後に安定した。また、計画した位置に掘削した結果、シャロ―ガスに遭遇することなく、無事に予定の深度まで掘削することができた。

4. まとめ

日本国内では基礎試錐「子吉川沖」以来 26 年ぶりとなるジャッキアップリグを用いた海洋掘削作業を実施した。シャロ―ハザードが広く分布するエリアであったものの、リスクを軽減するための最適な掘削位置を選定したことにより、安全に掘削オペレーションを完遂することができた。

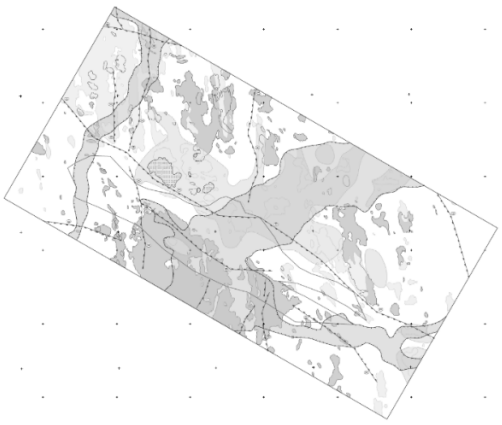


図 1：掘削地点周辺のアノマリーマップ
（灰色部は Shallow amplitude anomalies/Seabed pockmark/Shallow buried channels etc.）

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

炭酸塩岩における Low Salinity Waterflooding EOR のメカニズム解明 - 静電反発説検証の事例紹介

（株式会社 INPEX*・北海道大学**）○上谷 高明*・竹谷 未来*・海藤 ひろみ*・Hao Xingjuan**・Yogarajah Elakneswaran**

1. 緒言

炭酸塩岩における Low Salinity Waterflooding (LSW) EOR は魅力的な開発手法の一つだが、その増油メカニズムは十分に理解されていない。我々の先行研究より、原油の全酸価が低い油層に対して、海水を単純希釈した低塩分濃度水の圧入では顕著な増油が期待できないことが判明した。そこで本研究では、低酸価原油油層に対して、どのような圧入水レシピが増油を導くか、特に原油と岩石表面の静電反発作用による脱離に着目して検証を行った。本発表では我々の研究内容の一部を紹介する。

2. 静電反発説について

一般に炭酸塩岩油層の初期濡れ性は親油性寄りが多い。その理由の一つとして、地層水中で負に帯電した原油が、正に帯電した岩石表面に引き寄せられる（静電吸着）ことが考えられる。

さて、水のイオン組成を工夫することで岩石の表面電位を正から負に反転させることが可能である。このとき生じる静電反発力によって、原油が岩石表面から脱離し、より親水性になる。この増油メカニズムが「静電反発説」であり、複数の研究者に支持されている。

3. 反発水のレシピ考案

我々は原油と岩石の静電反発力を最大化する水のレシピを探求するべく、以下の数値計算作業を行った。

1) 原油・水、および岩石・水の表面錯体モデルを構築し、ゼータ電位測定値に合わせてモデルのキャリブレーション実施。
2) 表面錯体モデルを用いて、原油・岩石間に作用する反発力を最大化する水レシピを考案。

4. 室内実験

考案した水レシピを用いて原油回収コアフラッド試験を行い、静電反発説の検証を行うのが、我々の最終目標であるが、本発表ではその予察として実施した接触角測定試験について紹介する。

方解石単結晶を炭酸塩岩に見立て、その表面を丁寧に磨いた。その後、方解石単結晶を地層水、原油の順に高温（80℃）で浸し、油層での濡れ性に近づけた。方解石を取り出した後、各種水（地層水、海水、50 倍希釈海水、反発水）に浸し、原油を垂らしてその接触角測定を行い、濡れ性の違いを評価した。

5. 結果および考察

接触角測定の結果、地層水、海水、50 倍希釈海水での接触角に大きな違いは見受けられなかったが、反発水では接触角の明確な低下を確認した。方解石表面の濡れ性は、反発水によってより親水性にシフトした結果と考えられる。今後、Spontaneous Imbibition 試験やコアフラッド試験などを通じて、さらなる検証を進める予定である。

6. 参考文献

1) Uetani, T., Kaido, H., and Yonebayashi, H., SPE-203281-PA (2021).
2) Jackson, M, D., Al-Mahrouqi, D., and Vinogradov, J., *Scientific Reports* **6**, 37363 (2016).
3) Mahani, H., Keya, A., Berg, S., Bartels, W., Nasralla, R., and Rossen, W., *Energy & Fuels* **29**, 3, 1352-1367 (2015).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

資源開発

[2E13-17] 資源開発(2)

座長:中川 裕幸(石油資源開発(株))

2021年11月12日(金) 14:45 ～ 16:00 E会場 (函館アリーナ スタジオA)

[2E13] A coupled geochemical model to predict oil recovery during low salinity waterflooding

○Yogarajah Elakneswaran[1] （1. Hokkaido University）

14:45 ～ 15:00

[2E14] 微生物による泡の生成作用を利用した石油増進回収法に関する研究

○伊藤 美羽[1]、菅井 裕一[1] （1. 九州大学）

15:00 ～ 15:15

[2E15] 粒子径の異なる SiO_2ナノ粒子分散液による濡れ性改質作用の検討

○根岸 慶輔[1]、阿部 一徳[1] （1. 秋田大学　大学院国際資源学研究科）

15:15 ～ 15:30

[2E16] 酸処理における二相ステンレス鋼チュービングの選択溶解の抑制

○水上 裕貴[1]、安井 彩乃[1]、平野 奨[1]、砂場 敏行[1] （1. 株式会社INPEX）

15:30 ～ 15:45

[2E17] 炭酸塩岩貯留層酸処理におけるワームホール現象の研究

○古井 健二[1]、石渡 友章[2]、土屋 慶洋[2]、伊藤 義治[2] （1. 早稲田大学、2. 石油天然ガス・金属鉱物資源機構）

15:45 ～ 16:00

©公益社団法人 石油学会

A coupled geochemical model to predict oil recovery during low salinity waterflooding

(Hokkaido University) ○Yogarajah Elakneswaran

1. Introduction

The wettability alteration is the most prominent mechanism for a favorable effect of low salinity waterflooding (LSWF) in enhanced oil recovery (EOR). Numerous thermodynamic and numerical models have been developed to capture the wettability alteration mechanism in the prediction of oil recovery [1]. The characteristics of crude oil/brine and rock/brine interfaces significantly influence the interaction of the crude oil with rock surface and thus wettability alteration. In this study, the interface characteristics were coupled with a solute transport model to simulate low salinity water flooding in carbonate and sandstone reservoirs. The wettability alteration was determined based on the adsorption of crude oil sites on rock surface. And the relative permeability was modified by implementing the wettability alteration for the prediction of oil recovery.

2. Modelling approach

The ionic transport and two-phase flow of oil and water equations were solved in MATLAB® and coupled with IPhreeqc for geochemical calculations. A triple-layer surface complexation model was employed in IPhreeqc to predict electrokinetic properties of crude oil/brine and rock/brine, and the wettability alteration was calculated from the zeta potential and surface species concentration. The positive surface of calcite can attract the deprotonated -COOH in crude oil whereas the negative surface of kaolinite can adsorb calcium/magnesium adsorbed -COOH. At each time step, the wettability was calculated as the ratio of adsorbed crude oil on calcite or kaolinite surface to the initial value. In addition, the coupled model considers the dissolution and precipitation of minerals thorough thermodynamic phase-equilibrium module in IPhreeqc.

3. Results and Discussion

The coupled model allows to predict spatiotemporal variation of ionic profiles, surface and zeta potentials, minerals changes, and total disjoining pressure in addition to oil recovery in carbonate and sandstone reservoirs. The chemistry of injecting solution significantly influences the dissolution of minerals and the surface chemistry of the interfaces and thus affecting oil recovery. The coupled model was validated and verified with the published experimental data for two-phase flow experiments. An example of verification for a tertiary core flooding in sandstone is shown in **Figures 1** and **2**. The sandstone core was injected by a high salinity water to produce reservoir condition before evaluating the effect of low sanity water [2]. The predicted effluent ion concentration reproduces well the experimental data (**Figure 1**). **Figure 2** compares the predicted oil recovery with experimental data. The findings of this study show the importance of interface characteristics on the adsorption of crude oil on rock surface and thus wettability alteration. The coupled model can be used to optimize the brine composition for oil recovery in sandstone and carbonate reservoirs.

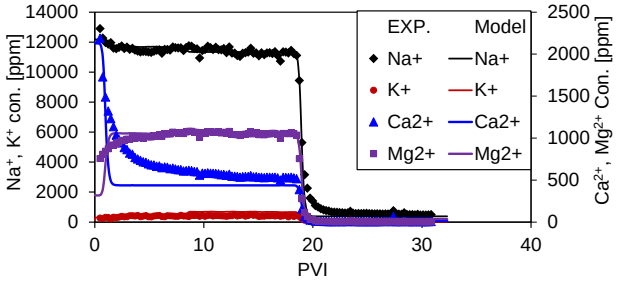


Figure 1. Comparison of simulated and measured [2] effluent concentration during core flooding in sandstone.

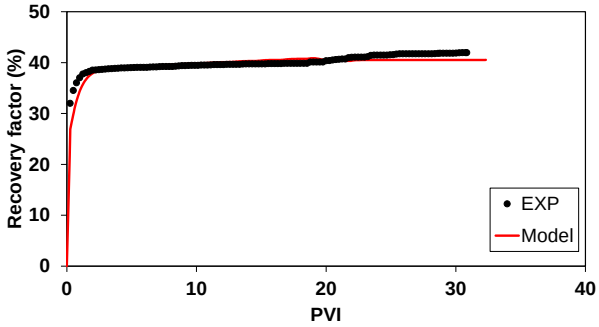


Figure 2. Comparison of simulated and measured [2] oil recovery in sandstone.

1) H. Sharma and K. Mohanty, Journal of Petroleum Science and Engineering 165 (2018) 1021–1039
2) R. Morishita et al., Energy Fuels 34 (2020) 5258−5266

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

微生物による泡の生成作用を利用した石油増進回収法に関する研究

（九州大）○伊藤美羽（いとうみう）・菅井裕一（すがいゆういち）

１．緒言

Pseudomonas aeruginosa は界面活性物質を生成するなど、微生物を用いた石油増進回収技術（Microbial Enhanced Oil Recovery, MEOR）に有用な微生物として検討例が多い。一般に *P. aeruginosa* は好気条件下で活発に増殖するため、酸素に乏しい地下油層内において活発に増殖させるための方法を検討する必要がある。本研究では、ナノバブル（以下、NB と称する）の形で酸素を油層内に供給し、*P. aeruginosa* の増殖および MEOR 有用物質の代謝の活性化について検討した。

２．実験

酸素をバブリングして溶解させた水を市販の NB 製造器に導入して酸素 NB 水を調製した。これを孔径 0.45 μm のフィルターを用いて滅菌し、各種栄養塩類を添加して酸素 NB 培地とした。この培地を 100 ml 滅菌済みバイアル瓶に 50 ml 分注し、*P. aeruginosa* を接種後密閉して気相部を窒素で置換した。酸素 NB の効果を検討するための比較対照として二酸化炭素 NB 培地も同様に調整した。31.5 ℃で培養し、12 時間経過するごとに培養液の表面に生成される泡を観察するとともに、菌体濃度、ガス生成量、pH ならびにタンパク質濃度を測定した。また、*P. aeruginosa* が生成する泡の EOR 有用性を検討するために、珪砂（平均粒径約 150 μm）を充填して作製したサンドパックの中に *P. aeruginosa* を植菌した酸素 NB 培地ならびに二酸化炭素 NB 培地を圧入して培養し、培養前後の浸透率の変化を測定した。

３．結果と考察

図 1 に *P. aeruginosa* を 48～96 時間培養した培養液を示す。NB を含む培地において、培養開始から 48 時間経過後に培養液の表面に泡が観察され始め、60 時間経過後に最大の泡生成量が確認された。ガスおよびタンパク質も 48 時間経過後に検出され始め、以降増加する結果が得られており、泡の生成とタンパク質の生成に相関が認められたことから、泡はタンパク質とガスによって生成されたと推察された。酸素 NB 培地のみならず二酸化炭素 NB 培地においても泡の生成が認められたことから、NB 自体が *P. aeruginosa* の増殖および代謝に影響を及ぼしていることが示唆された。各種 NB を含む水および培地をゼータ電位測定に供したところ、二酸化炭素 NB は水中において負のゼータ電位であったのに対して、培地中においては正のゼータ電位であった。二酸化炭素 NB が培地中の陽イオンを吸着して正の表面電位となり、負に帯電している微生物に微量必須元素を含む各種陽イオンを運搬する役割を担った可能性が推察された。二酸化炭素 NB 培地の方が酸素 NB 培地に比べてタンパク質およびガスの生成量が多く、泡の生成量も多かった。



図１　酸素 NB 培地を用いた *P. aeruginosa* の培養によって培養液面に観察された泡（左から培養 48 時間、60 時間、72 時間、84 時間ならびに 96 時間の培養液）

サンドパックを用いた実験において、*P. aeruginosa* をサンドパック内で 2 日間培養した後の浸透率は、図 2 に示すように培養前の浸透率の 1/2～1/3 にまで低下しており、*P. aeruginosa* によってサンドパック内で生成した泡がサンドパック内の孔隙を閉塞し、浸透率を低下させたことが推察された。これは Foam EOR による石油増進回収メカニズムと類似しており、*P. aeruginosa* に油層内で泡を生成させて石油増進回収を図る MEOR の可能性が示唆された。

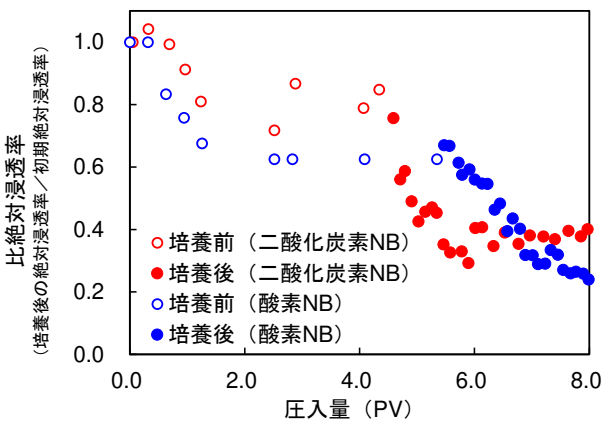


図２　各種 NB 培地を用いた *P. aeruginosa* のサンドパック内培養の前後における比絶対浸透率（＝培養後の絶対浸透率／初期絶対浸透率）の変化

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

粒子径の異なる SiO_2 ナノ粒子分散液による濡れ性改質作用の検討

（秋田大学大学院国際資源学研究科*）○根岸慶輔（ねぎしけいすけ）*・阿部一徳（あべかずのり）*

1. 緒言

2010 年初頭より，ナノ粒子を用いた石油増進回収法（Nano-EOR）の研究事例が増加し，最大 10%程度の増油効果が確認されている。本 EOR 手法による既往研究では，界面張力の低下による置換効率の改善や分離圧による油脱離作用の促進など種々の増油機構が提案されているが，中でも岩石表面の濡れ性改質による影響は，多数の著者により報告されており，有力な説として考えられる。また，既往研究において，ナノ粒子の粒子径に着目した研究事例が少なく，その粒子径の違いは，油回収量に影響を与える可能性が高い。故に，本研究では，Nano-EOR の増油機構として，岩石表面の濡れ性改質に焦点を当て，SiO_2 ナノ粒子の粒子径の違いが濡れ性改質作用に与える影響を Amott 試験などの各種試験により，評価した。その後，掃攻試験を実施し，2 種の SiO_2 ナノ粒子分散液による増油効果を検証した。

2. 実験

2.1 試料

SiO_2 ナノ粒子分散液は NP-A（粒子径：30nm，粘度：0.998cP（20℃））, NP-B（粒子径：100nm，粘度：1.006cP（20℃））の 2 種を用い，いずれも分散媒として 0.1wt%NaCl 溶液（粘度：0.979cP（20℃））を使用し，濃度 0.1wt%に調製した。水相に 4wt%NaCl 溶液を用い，油相には 2 種の原油（Crude1：8cP（23℃），Crude2：70cP（23℃））を用いた。岩石試料として，炭酸塩岩を用い，その浸透率は 200-300mD 程度である。

2.2 手法

本研究では，Amott 試験を始めとした濡れ性評価を行った後，SiO_2 ナノ粒子による増油効果を検証するため，掃攻試験を実施した。Amott 試験は，Spontaneous Imbibition などの 4 つの工程に分類されるが，貯留層環境下を想定し，いずれの工程も 60℃条件で実施した。また，掃攻試験も同様に，コアホルダー温度 60℃，側圧 2,000psi で実施した。

3. 結果

表 1 に Amott 試験結果を示す。Spontaneous Imbibition 工程において，4wt%NaCl 溶液を用いた試料 No.1 は，WI の値が 0.01 であり，Neutral Wet の状態を示した。対して，塩分濃度を低下させ，0.1wt%NaCl とした No.2 及び SiO_2 ナノ粒子分散液を用いた No.3, No.4 は，WI の値が 1.0 に近く，いずれの試料も Water Wet の状態を示した。ただし，SiO_2 ナノ粒子を含んだ際に，より強い Water Wet の状態を示し，かつ，粒子径が小さい場合の方が，その傾向が顕著である。

油相を Crude2（No.5，No.6）とし，SiO_2 ナノ粒子の粒子径の違いによる濡れ性改質作用を検証した際も同様に，粒子径が小さい SiO_2 ナノ粒子を用いた場合の方が，WI の値が高く，濡れ性改質作用が高いことが確認された。

掃攻試験においても，Crude1 及び Crude2 の両者に対し，粒子径が小さい NP-A を用いた際の方が高い増油効果が認められた。

表 1　Amott 試験結果

Rock Sample	Formation Water	Oil	Spontaneous Imbibition, Forced Imbibition (Water)	Spontaneous Drainage, Forced Drainage (Oil)	Wettability Index (WI)
No.1	4wt%NaCl	Crude1	4wt%NaCl	Crude1	0.01
No.2	4wt%NaCl	Crude1	0.1wt%NaCl	Crude1	0.54
No.3	4wt%NaCl	Crude1	0.1wt%NaCl+0.1wt%NP-A	Crude1	0.94
No.4	4wt%NaCl	Crude1	0.1wt%NaCl+0.1wt%NP-B	Crude1	0.87
No.5	4wt%NaCl	Crude2	0.1wt%NaCl+0.1wt%NP-A	Crude2	0.38
No.6	4wt%NaCl	Crude2	0.1wt%NaCl+0.1wt%NP-B	Crude2	0.14

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

酸処理における二相ステンレス鋼チュービングの選択溶解の抑制

（INPEX）○水上（みずかみ） 裕貴（ひろたか）・安井（やすい） 彩乃（あやの）・平野（ひらの） 奨（すすむ）・砂場（すなば） 敏行（としゆき）

1. 緒言

石油・天然ガス開発において、坑井の生産性を改善する手法の１つとして坑井内に酸を注入する酸処理が行われる。酸処理では、チュービング管壁や仕上げ層をプラグするスケールや粒子の溶解および地層のフラクチャにより生産性向上を図ることができる一方で、酸流体として塩酸やフッ酸などの強酸を使用するため、チュービング等の鋼製材料の腐食が懸念される。そのため、酸流体に腐食抑制剤（CI）添加することで防食処理を行う。しかし、厳しい腐食環境で使用される二相ステンレス鋼（DSS）は、腐食抑制剤の使用下においても酸処理環境では選択溶解が発生してしまう。そこで、腐食抑制剤の助剤として銅化合物を添加することで、DSS の選択溶解の抑制を試みた。

2. 実験

22Cr DSS チュービング実管から切り出した試験片を使用して、浸漬腐食試験および電気化学測定を実施した。浸漬腐食試験は、2^{T} x 10^{W} x 50^{L} mm の試験片を 60 °C に加熱した 7%塩酸中に 1 日間浸漬させ、浸漬前後の重量から腐食速度を算出した。塩酸中にインヒビターや種々の銅化合物を添加することでその効果を評価した。助剤が腐食反応へ与える影響を評価するため、電気化学測定を実施し、作用極に 22Cr DSS、対極に白金、参照極には Ag/AgCl 電極をそれぞれ用いた。溶液には 0.1 mol/L 塩酸を使用し、助剤の有無による腐食電位測定および電気化学インピーダンス測定の挙動変化を観察した。

3. 実験結果および考察

Figure 1 に浸漬腐食試験前後の試験片の表面写真を示す。試験前は銀色であった試験片が、ブランクと CI 添加のみの条件では試験後に灰色や黒色に変化しており、激しく腐食していることがわかる。一方、助剤として CuI を添加すると、表面は銀色に保たれており金属光沢も確認された。Table 1 に浸漬腐食試験により得られた CI のみ添加した場合と CI と CuI を添加した場合の防食率を示す。CI のみ添加した場合は約 35%の防食率であったのに対し、CuI を助剤として添加することで防食率が飛躍的に向上し約 99%となった。試験後の試験片に対して X 線回折分析を行ったところ、ブランクや CI 添加のみの条件ではフェライト相のスペクトルが消失していたのに対し、CuI を添加するとフェライト相のスペクトルが残存しており、CuI を添加することでフェライト相の選択溶解が抑制されたことを確認した。さらに断面観察からもフェライト相の選択溶解の抑制を確認した。

Figure 2 に腐食電位の時間変化を示す。CuI を添加しない場合、電位はなだらかに上昇し、これは鋼表面への不働態皮膜の形成を意味する。一方、CuI を添加すると、未添加条件よりも急激に電位が上昇した。これは不働態皮膜の耐食性が向上したことで、腐食反応が阻害されたためと考えられる。電気化学インピーダンス測定の挙動からも、CuI 添加により不働態皮膜の耐食性が向上することを確認した。

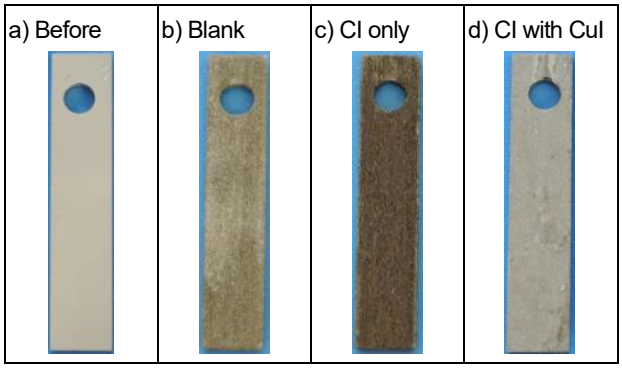


Figure 1 Sample surfaces before and after test in several chemical dose conditions.

Table 1 Difference of corrosion protection between CI with/without CuI conditions.

Condition	Corrosion Protection (%)
CI only	34.9
CI with CuI	98.8

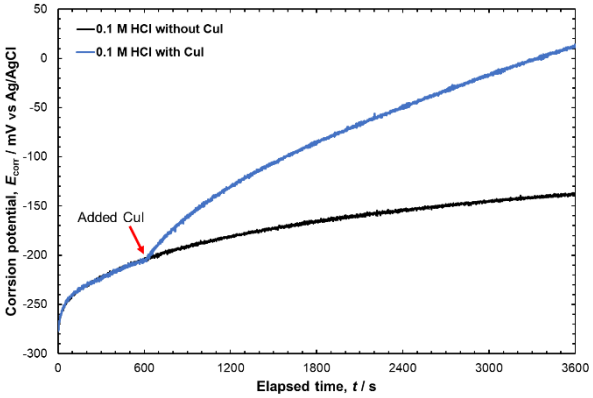


Figure 2 Corrosion potential behavior as a function of elapsed time.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

炭酸塩岩貯留層酸処理におけるワームホール現象の研究

（早大*・JOGMEC**）○古井 健二*・石渡 友章**・土屋 慶洋**・伊藤 義治**

1. 緒言

炭酸塩岩貯留層でのマトリックス酸処理法では、高濃度の塩酸を圧入することで、ワームホールと呼ばれる高浸透率のネットワーク状流路が形成され、坑井の生産性が飛躍的に向上することが知られている。本研究では、炭酸塩岩貯留層におけるワームホール現象について、室内実験と数値解析の２つの側面からアプローチし、ワームホールの形成メカニズムの解明を目的としている。

2. 研究手法

2.1 トレーサーを用いたコア掃攻実験

Indiana Limestone, Austin Chalk, Edwards Whiteの３種類の露頭サンプルについて、コア内の流動特性を把握することを目的とし、造影剤（3wt% NaI）を含有した塩水（KCl）を使用した水１相の流動試験を実施した。医療用X線CTスキャナによる流動時の撮影やイオン濃度分析により、ブレークスルー時間や各コアに存在する選択的流路に関する分析を実施した。

2.2 酸処理コア掃攻実験

トレーサー試験を実施した炭酸塩岩コアサンプルについて、テキサスA&M大学で、15wt%の塩酸を用いた酸処理実験を実施した。また、それぞれの岩種についてワームホール伸展効率曲線を作成し、コアサイズの変化によるワームホール伸展効率の変化を測定した。

2.3 数値解析モデルの開発

酸処理コア掃攻試験におけるワームホールの伸展を再現することを目的として、フェーズフィールド法を用いた数値シミュレータの開発を行った[1)]。フェーズフィールド変数の時間発展方程式、酸の移流拡散方程式、孔隙流体流動方程式を有限差分法で離散化し、炭酸塩鉱物と塩酸の反応によるワームホールの発生・伸展を計算した。

3. 結果および考察

リアルタイムCT画像撮影・トレーサー試験の結果より、Indiana Limestone、Austin Chalk、Edwards Whiteコア内の３次元流体流動挙動のデータを取得した。酸処理コア掃攻実験を実施し、1.5”径、4.0”径コアのワームホール伸展効率曲線を作成し、コアサイズ効果の存在を確認した。図１に本研究で開発された数値解析モデルによるワームホール伸展解析の結果を示す。酸を高流量で圧入したケースb)において、複数のワームホールが発生し、最終的に一本の優勢なワームホールがコアを貫通する様子が再現できており、ワームホール伸展の酸圧入速度依存性を定性的に再現できることが確認できた。

a) Low injection rate　b) High injection rate

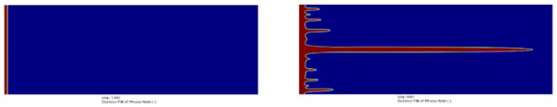


Fig. 1 Simulated wormhole growths at low (a) and high (b) injection rates (15wt% HCl, $\rho_{mineral}$=2.71 g/cm3, ρ_{acid}=1.14 g/cm3, D=1 cm2/s, μ=1 cp)[2)]

1) Furui, K., Abe, T., Watanabe, T., Yoshioka, K. 2021. Phase-Field Modeling of Wormhole Formation and Growth in Carbonate Matrix Acidizing. Earth and Space Science Open Archive.

2) 阿部達朗・渡辺貴大・古井健二・伊藤義治・石渡友章・土屋慶洋, 酸処理におけるワームホール現象の実験的解析及び数値計算による研究、石油技術協会令和３年度春季講演会.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

資源開発

[2E18-22] 資源開発(3)

座長:菅井 裕一(九州大学)

2021年11月12日(金) 16:15 〜 17:30 E会場 (函館アリーナ スタジオA)

[2E18] 天然ガス処理プロセスにおける水銀の分配予測技術

〇山田 淳也[1]、渋谷 健広[1]、川崎 緑[1]、大塚 町恵[1]、小林 淳[1]、辻 智也[2] （1. 株式会社 INPEX、2. マレーシア工科大学）

16:15 〜 16:30

[2E19] Evaluation of crude oil emulsion type and stability by electrokinetic properties

〇Hao Xingjuan[1]、Afrin Sadia[1]、Shimokawara Mai[2]、Kato Yoshitake[2]、Kitamura Ryuta[2]、Yogarajah Elakneswaran[1] （1. Hokkaido University、2. Japan Oil, Gas and Metals National Corporation (JOGMEC)）

16:30 〜 16:45

[2E20] INPEXの生物多様性保全の取組みについて

〇川口 奈月[1]、山本 汐音[1]、野尻 渉[1]、佐々木 直人[1] （1. 株式会社INPEX）

16:45 〜 17:00

[2E21] 中国とインドのネットゼロへの道

〇竹原 美佳[1] （1. 独立行政法人　石油天然ガス・金属鉱物資源機構）

17:00 〜 17:15

[2E22] 脱炭素化社会にむけて石油・天然ガス産業の気候変動対応を考える

〇伊原 賢[1] （1. 石油天然ガス・金属鉱物資源機構）

17:15 〜 17:30

©公益社団法人 石油学会

天然ガス処理プロセスにおける水銀の分配予測技術

（INPEX*・マレーシア工科大学**）○山田 淳也*・渋谷 健広*・川崎 緑*・大塚 町恵*・小林 淳*・辻 智也**

1. 緒言

坑井より産出する原油・天然ガスに含まれる微量水銀は生産プラントのみならず販売においても種々の問題を生じることから、水銀除去装置（MRU: Mercury Removal Unit）の設置は不可欠となっている[1,2]。MRU の設計、運転には天然ガス成分およびガス処理用ケミカルに対する正確な水銀濃度の把握が必要であるが、現状では、そのデータは必ずしも十分ではない。当社では、ガスおよびケミカルに対する水銀溶解度を独自に測定し、そのデータに基づいて商用シミュレーター搭載されている状態方程式の調整を行ってきた。本講演では、その詳細と実プラントから得られた計測値と比較した結果を報告する。

2. 実験

当社において流通法により天然ガス成分となるメタン、エタンおよび二酸化炭素を 6 MPa まで加圧した際のガス中水銀濃度、および静置法によりガス処理用ケミカルとなるエチレングリコール単量体～3 量体(MEG、DEG 、TEG)および *N*-メチルジエタノールアミン(MDEA)の大気圧下の飽和水銀濃度を測定した。さらに、これらのデータを用いて次式の Peng-Robinson 状態方程式（PR-EOS）の純物質引力定数 a および 2 成分間相互作用パラメーターk_{ij}（Binary Interaction Parameter: BIP）を調整した。

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2+2bv-b^2}$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (1-k_{ij})(a_i a_j)^{1/2} \qquad b = \sum_i x_i b_1$$

3. 実験結果および考察

Fig. 1 に 265.15-303.15 K のメタン中の水銀溶解度を示す[3]。図より、これまで唯一の実測とされてきた Butala らのデータ[4]と一致していることがわかる。エタン、二酸化炭素についても加圧により、モル分率は ppm から ppb レベルまで減少した。Fig. 2 に 303.1-333.2 K の MEG 中の水銀溶解度を示す[5]。なお、測定では溶存酸素による元素状水銀の酸化を防ぐため、完全な窒素雰囲気下で試料調製および採取分析を行った。図より、モル分率はメタン中より小さく、ppm レベルには至っていない。また、高温において文献値と乖離し、低温では整合性が認められる。これは、文献値では元素状水銀が酸化し、生成した水銀イオンも定量したために見掛上、溶解度が増大したと考えられる。なお、DEG、TEG および MDEA では、温度逆数に対する傾きが MEG と合致し、モル分率そのものは互いに分子を構成する主鎖の原子数の比となることがわかった。調整では水銀の引力定数 a は飽和蒸気圧から決定した独自の定数とし、水銀相の非相溶性を仮定した。一方、BIP は各構成 2 成分系について次式で調整して、Fig. 1 および Fig. 2 に示すような結果を得た。

$$k_{ij} = k_{ij}^{(0)} + k_{ij}^{(1)} T + k_{ij}^{(2)} / T$$

講演では調整後の商用シミュレーターを用いた水銀分配計算値と計測値との比較結果についても紹介する。

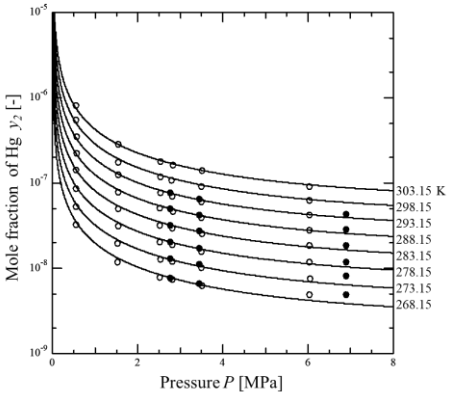


Fig. 1. 高圧メタン中状水銀溶解度 ○：Yamada et al.[3]，●：Butala et al.[4]，—：PR-EOS による計算値

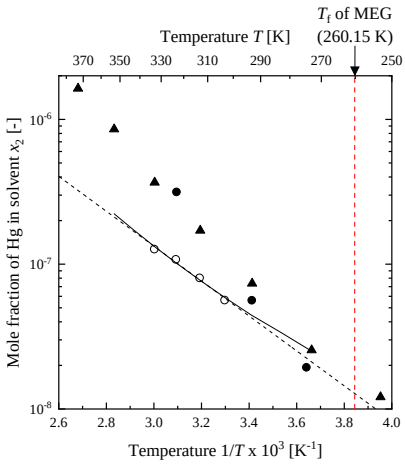


Fig. 2. MEG 中の水銀溶解度 ○：Yamada et al.[5]，●：Gallup et al.[6]，▲：Li et al.[7]，—：PR-EOS による計算値

1) Kinney, G.T., *Oil Gas J.,* **73**, 192 (1975).
2) Salva, C., Gallup, D., SPE-138333 (2010).
3) Yamada, J. et al., *Fluid Phase Equilib.*, **506**, 112342 (2020).
4) Butala et al., GPA Research Report RR-224 (2016).
5) Yamada, J. et al., *J. Solution Chem.*, **50**, 968-982 (2021).
6) Gallup et al., *Fuel,* **196**, 178-184 (2017).
7) Li et al., *IOP Conf. Series Mater. Sci. Eng.*, **394**, 022060 (2018).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

Evaluation of crude oil emulsion type and stability by electrokinetic properties

(Hokkaido University* ・ JOGMEC**) ○Xingjuan Hao* ・ Sadia Afrin* ・ Mai Shimokawara** ・ Yoshitake Kato** ・ Ryuta Kitamura** ・ Yogarajah Elakneswaran*

1. Introduction

Crude oil emulsion is a major challenge in petroleum industry, which is formed in the production, transportation, processing and stockpile of crude oil. Emulsions are mainly divided into four types such as O/W, W/O, O/W/O, and W/O/W emulsions where W/O emulsion is considered as the main reason for emulsification problem. Most of the studies have focused on analyzing various factors to evaluate emulsion stability, but there is still a lack of clear understanding on the stability of crude oil emulsion and the influencing factors on it. Moreover, the fundamental mechanism on emulsion formation and stability is not properly studied. Therefore, in this study, the process of crude oil emulsion formation was observed, and the electrokinetic properties of crude oil in various brines were determined. Moreover, the influence of different factors on emulsion stability were evaluated. Finally, the mechanism for emulsion formation was explored.

2. Experiments

Two crude oils (A and B) with different total acid number/base number (TAN/TBN) ratios were selected. The emulsion was prepared at different pH with the ionic strength of 100 mM and the brines with the different cations. The adopted crude oil to brine ratio was 10%. The emulsion was stirred for 15 min with 30,000 rpm at room temperature. One set of samples was used for zeta potential measurement while the other set was allowed to rest for 24 h, and then the resolved water was separated by centrifugation. Thereafter, the volume and pH of resolved water were measured. In addition, the crude oil in different brines was homogenized for 5 s and then used for observing the emulsion formation process by microscopy.

3. Results and Discussion

The stability of crude oil emulsion and its zeta potential were significantly affected by initial pH of brine (Fig.1.). The pH changes can result in the deprotonation of carboxyl (-COOH) and protonation of amidogen (-NH) from asphaltenes and resins, which contributes to the type changing in the process of emulsion formation. Crude oil emulsion formation with different types of transformation was observed in various conditions (Fig.2.). Under high stirring energy, W/O/W and O/W emulsions were formed first. Then they were transformed to W/O emulsion. The particles in W/O emulsion were smaller than that in W/O/W emulsion (Fig. 2.). The smaller particles are less likely to be destroyed, which suggests more stable emulsion. It is found that the interface reactions, electrokinetic properties, hydrogen bond, steric hindrance, and gravity forces influence the formation of emulsion type and its stability.

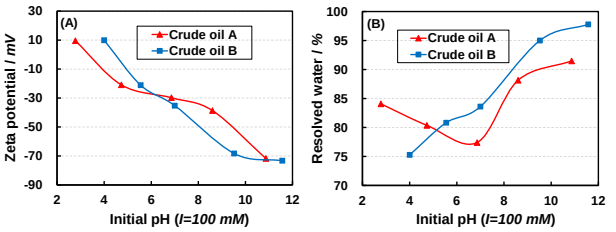


Fig.1. (A) Zeta potential and (B) Resolved water % as a function of Initial pH

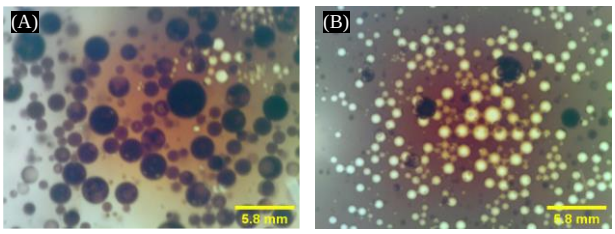


Fig.2. Change of emulsion type with time in pH 6 brine. (A) W/O/W at 20 s; (B) W/O at 30 s

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

INPEX の生物多様性保全の取組みについて

（INPEX）○川口奈月・山本汐音・野尻 渉・佐々木直人

1. はじめに

当社は、2012 年に ISO26000 を参考に、ステークホルダーにとっても重要度の大きい 5 つのテーマを CSR 重点テーマとして特定した。2015 年には、主要プロジェクトの進捗に伴う事業活動が与える影響事象やステークホルダーの関心事項の変化などを踏まえてテーマの見直しを行い、6 つの CSR 重点テーマ（ガバナンス、コンプライアンス、HSE、地域社会、気候変動対応、従業員）を再設定した。さらに、持続可能な開発目標（SDGs）の観点を取り込み、“生物多様性の保全”など優先的に行うべきアクションを「重要課題」として特定した。2018 年には国内外の事業における全社の環境分野の取り組みを統一感のあるものとし、かつそれらを可視化できるように、「コーポレート環境管理計画」を作成し、その中で“生物多様性の保全”を含む 5 つの環境目標を設定し、継続的に改善が成されるよう取り組んでいる。

2. 生物多様性の保全への当社の取り組み

石油及び天然ガスの探鉱、開発、生産活動等のすべての事業活動は、生物多様性や地域コミュニティが依存する自然環境及び社会環境に影響を与える可能性がある。潜在・実在の影響、関係性及びその結果として生じるリスクを管理することの必要性は重要な要因であり、事業のライフサイクル全体にわたって適切かつ全般的に検討する必要がある。

当社の生物多様性の保全へ取り組みは、国内外を問わず新規事業と既存事業と異なるアプローチで効果的に対応している。新規に開発する事業においては、事業活動が生物多様性に及ぼす影響を、環境・社会影響評価 (ESIA: Environment and Social Impact Assessment) を通じて予測・評価し、ミチゲーション・ヒエラルキーに基づき、回避、低減、代償の対策を検討し、生物多様性への「負の影響」を低減するための対応策を策定し実行している。一方、すでに長い年月にわたり事業を展開している既存事業では、環境に対して負の影響を排除/低減した操業を続けてきており、生物多様性に関する問題が生じていないと考えられるため、生物多様性に「正の影響」を創出するような取り組みを検討し実行している。地域貢献活動やボランティア活動といった地域に密着した活動を中心に展開し、着実に継続してきた。

3. 生物多様性の保全のさらなる推進に向けて

当社では、これまでも既にさまざまな取り組みを、コーポレート及び国内外の各オペレータープロジェクトにおいてそれぞれ計画・実施してきた。特に、オペレータープロジェクトでは、事業場の立地環境や事業活動の状況を考慮した取り組みを計画・実施している。しかし、一方で、コーポレートを中心とした全社的な生物多様性の保全に関する方針やコミットメントの下で、全社連携で取り組みを推進していく体制はまだ十分には整備されていないと考えており、現在そのコーポレート機能構築に向けて検討をすすめている。

また、当社は今年 2 月にインドネシアの Rimba Raya Biodiversity Reserve REDD＋プロジェクトを支援すること発表した。同プロジェクトにおいて、オランウータン保護プログラムを推進するとともに、地域住民の生活向上等を目的として森林保全活動を行っており、森林保全活動による CO2 吸収によって継続的に国際的な認証を得たカーボンクレジットを創出している。今後とも貴重な生物多様性の保全や、地域社会の生活基盤向上に貢献する優良なプロジェクトの支援を推進していく。



プロジェクト地域に生息するオランウータン

今回は、当社においてオペレータープロジェクトを実施している国内外の 5 つの地域において過去に取り組んでいた、あるいは現在取り組んでいる生物多様性の保全の取り組みについて紹介する。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

中国とインドのネットゼロへの道

（（独）石油天然ガス・金属鉱物資源機構）○竹原（たけはら） 美佳（みか）

1. 背景

2019 年9月、国連気候行動サミットにおいて、2050 年排出実質ゼロ（カーボンニュートラル）を目指すイニシアチブ“Climate Ambition Alliance”が発足し、2021 年 7 月時点で 121 カ国 1 地域が参加している。G20 の主だった国は 2050 年までのカーボンニュートラルを表明している。

BP 統計によると、2020 年の世界のエネルギー活動に伴う CO2 排出のうち中国は首位（世界の排出の 33%）、インドは 3 位（同 7%）を占める。2 位の米国（同 14%）は 2021 年 1 月にパリ協定に復帰し、2030 年の排出削減目標を 2005 年比 50～52%と従来の 2 倍近く引上げ、各国・地域にも排出削減目標の強化を求めている。

中国は 2020 年 9 月の国連総会で 2060 年のカーボンニュートラルを表明したが、具体的なロードマップは出ていない。インドはカーボンニュートラルの時期について表明していない。エネルギー消費の 5 割以上を石炭に依存している中国とインドにとりネットゼロへの道は容易なものではない。

2. 検証

本稿では中国とインドのエネルギー需給構造、低炭素化に向けたエネルギー関連政策（指針）、さらに中国については大学や政府機関タスクフォースやシンクタンクによるネットゼロシナリオシナリオを検証し、中国とインドのネットゼロへの道について考察した。

中国とインドのいずれも排出削減について電源の非化石化（特に太陽光や風力）やクリーンコールへの転換を図っている。

中国の発電電力量に占める原子力・再エネの比率は 2020 年には 32%に増加した。また2021年 7 月に全国の排出権取引を開始した。

インドは 2020 年時点で電源の 25%が非化石化した。政府は 2030 年に発電設備容量の 4 割を非化石化する目標を設定している。

また両国ともに EV の普及拡大を進めている。中国は 2035 年までに新車販売の 50%以上を EV、残りをハイブリッドなどの「環境車両」とする方針を示している。国有石油企業の Sinopec は輸送燃料としての水素の開発利用と水素ステーションの増設を進めている。

インドは 2030 年に自家用車の 30%、商用車 70%、バス 40%の EV 化を目指すとしている。またオークション導入による安価な太陽光や風力発電でグリーン水素のコスト低下への期待が高まっている。民間の Reliance は 2035 年のカーボンニュートラルを表明、メジャーズとの提携を進めている。

3. 結語

中国、インドのいずれも太陽光・風力の設備容量増強や自動車の電動化など排出削減や再生可能エネルギー拡大の取り組みを積極的に進めている。また天然ガスを低炭素社会への移行エネルギーや再エネの調整電源として重視している。

一方両国は石炭に依存した産業構造の調整や雇用など経済と社会の安定に向けた対策に時間と費用が必要と認識している。中国とインドはネットゼロへの道を排出削減だけではなく、社会の安定、エネルギー安全保障、エネルギーを取り巻く環境の変化を考慮しながら慎重に進めると思われる。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

2E22 脱炭素化社会にむけて石油・天然ガス産業の気候変動対応を考える

Considering climate change response of oil and natural gas industry toward decarbonized society

（石油天然ガス・金属鉱物資源機構）〇伊原 賢（いはら まさる）

世界経済の脱炭素化という目標に反して，エネルギー関連のCO_2排出量は増加傾向にある。世界の動きはパリ協定を支持して設定された排出削減目標に沿っているが，産業革命以降の気温上昇を 2 ℃以内に抑えるという協定の目標とは必ずしも一致していない。2 ℃以内に抑えるには，2030 年時点で 120 億～130 億 t のCO_2 追加削減が必要とされている（UNEP Emissions Gap Report 2019）。

この状況下で石油メジャーズの気候変動対応は，以下のように俯瞰できよう。

①石油メジャーズは，各社保有する優良アセットや強みを生かす戦略を保持しつつ，再エネ等低炭素技術への投資と併せて気候変動への取り組みを巧みにアピールし，いずれも実用的に対応している。欧州系もネットゼロと言いながら，実態は対象事業を限定（BPは上流のみ，Total は欧州事業に限定）しており，優良な化石燃料資産を生かす戦略を展開している。

②各社，フレアやメタンの排出削減や省エネ電力利用等の低炭素化への取り組みのほか，CCS(Carbon Capture and Storage)やカーボンオフセット事業も展開している。植林によるカーボンニュートラル LNG も販売されているが LNG 市場に占めるシェアは 10％程度である。大規模な温室効果ガス（Greenhouse Gas: GHG）削減には CCS が不可欠であり，各社単独又は共同で CCS 事業を強化している。事業展開には，CO_2 削減量の算定や長期貯留性の評価・認証に伴う国際認証が成功の鍵となろう。

③天然ガス・LNG は需要が増加するシナリオで多くが一致する。優良資産を持つ企業はエネルギー供給コストの急上昇を避けるべく，移行期における低炭素エネルギー資源として重点化している（ExxonMobil，Total）。スポット価格の上昇には注意が必要だ。

水素エネルギーや再エネへの取り組みは以下がポイントとなろう。

①石油メジャーズでは化石燃料を生かし，CCS とセットにしたブルー水素や再エネ電力を利用したグリーン水素等へ取り組むが，まだ実証段階である。欧州では化石燃料を起源とするブルー水素に対する否定的な意見も多く，欧州系は再エネへの投資と合わせてグリーン水素にも積極投資している。中東の国営石油会社はブルー水素の開発を進めているが，脱石油産業の観点からグリーン水素も追及する。ロシアやインドネシア等では CO_2 を排出するグレー水素から CCS 導入によるブルー水素までが検討されている。

②水素エネルギーについては，新たなビジネスとしても投資する企業と事業の低炭素化を主目的として投資する企業に二分される。いずれも事業で自家消費する低炭素化ツールとして再エネに投資しているが，総合エネルギー企業を目指す欧州系，脱石油産業を目指す中東の国営石油会社は再エネ供給のビジネスにも参入している。

一方、資源小国である日本にとって，脱炭素への道のりを妨げる要因は，コストである。産業構造転換も必要だろう。わが国にとって，原発再稼働や運転期間延長が進捗しないまま，石炭火力を減らし，洋上風力といった再エネを大幅に上積みすれば，エネルギーコストは上昇しよう。性急なあるいは誤ったカーボンプライシングは，脱炭素への誘導効果ではなくコスト高だけが，企業や国民にのしかかろう。「グリーンは成長のエンジンだ」といった総論で片付けられるほど，ことは単純ではない。この挑戦は社会構造改革でもあり，業務・家庭部門，運輸部門に広く及ぶことも視野に入れなければならない。

2050 年カーボンニュートラルの実現可能性は水素を含めた技術革新とコストの低下次第であると思う。当該技術輸出に成長エンジンを託すならば，アジア途上国でも導入可能なコスト水準（たとえば 20 円/Nm^3 程度の安価な水素やゼロエミッション電源）を達成することが必要だろう。BECCS（Bio-Energy with CCS：CCS 付きバイオ燃料）と DACCS（Direct Air Carbon Capture and Storage：大気から直接 CO_2 を捕捉し，地下に半永久的貯留）の大幅導入も言うまでもない。

了

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

石油精製

[2E01-04] 石油精製

座長:藤井 重孝(千代田化工建設(株))

2021年11月12日(金) 09:15 〜 10:15 E会場 (函館アリーナ スタジオA)

[2E01] Co交換 H-BEA型ゼオライトを用いたジメチルスルフィドの分解

○門永 梨奈[1]、大島 一真[2]、山本 千智[3]、内田 明日香[3]、青木 涼子[4]、里川 重夫[5] （1. 成蹊大学　理工学研究院　里川(環境材料化学)研究室　、2. 九州大学　工学研究院　岸田研究室　助教、3. 成蹊大学　理工学部　里川(環境材料化学)研究室　卒業生、4. 成蹊大学　理工学部　里川(環境材料化学)研究室、5. 成蹊大学　理工学部　里川(環境材料化学)研究室　教授）

09:15 〜 09:30

[2E02] Rhと Pの担持状態を制御した SiO_2担持リン化ロジウム触媒の水素化脱硫活性

○小野 太輝[1]、神田 康晴[1] （1. 室蘭工業大学）

09:30 〜 09:45

[2E03] コバルトーモリブデン系水素化脱硫触媒への亜鉛添加効果

○山田 晃[1]、関根 翼[1]、佐々木 里香[1]、羽田 政明[2] （1. コスモ石油株式会社、2. 名古屋工業大学）

09:45 〜 10:00

[2E04] 高性能な新規直脱触媒の開発

○新宅 泰[1]、山根 健治[1]、松元 雄介[1] （1. 日揮触媒化成株式会社）

10:00 〜 10:15

©公益社団法人 石油学会

Co 交換 H-BEA 型ゼオライトを用いたジメチルスルフィドの分解

（成蹊大*・九州大**）○門永梨奈(かどながりな)*・大島一真(おおしまかずまさ)**・山本千智(やまもとちさと)*・内田明日香(うちだあすか)*・青木涼子(あおきりょうこ)*・里川重夫(さとかわしげお)*

1. 緒 言

二酸化炭素排出量を抑えることが可能である家庭用燃料電池システムの原料として用いられる都市ガスには付臭剤として硫黄化合物が含まれているが、水蒸気改質触媒の触媒毒となるため予め取り除く必要がある。本研究ではジメチルスルフィド（$(CH_3)_2S$、以下 DMS）を対象とし、水素を添加せずに硫化水素などの除去しやすい物質に転換することを目的にしている。これまでアルミナにニッケルを担持して硫化させた NiS/Al_2O_3 や硫化処理が不要な H-BEA 型ゼオライト（Si/Al=18.5）が DMS 分解に高い活性を示すことを見出した[1)2)]。より DMS 分解能の高い触媒の開発を目指すため、H-BEA 型ゼオライトに各種金属を担持したところ Co/H-BEA が高活性を示した。本研究では Co/H-BEA において、詳細に反応温度の影響や Co 導入量と DMS の分解挙動との関係を調べることで、適切な反応条件および触媒の最適化の検討を行った。また、触媒上に形成された活性点構造とその役割についても検討した。

2. 実 験

触媒は H-BEA 型ゼオライト（Si/Al＝18.5、クラリアント触媒社製）と硝酸コバルト水溶液を用いて含浸法にて調製した。H-BEA 型ゼオライト 3.0 g に対してイオン交換水 100 mL とコバルト硝酸塩をコバルトの担持量が 2.8、2.1、1.4、1.1wt%になるよう加えた。50ºC で撹拌し、減圧下 70ºC で蒸発乾固させた後、110ºC で 24 h 乾燥させ、400ºC で 2 h 焼成して触媒とした。

DMS 分解試験は常圧固定層流通式反応器を用いて行った。触媒 100 mg を反応管（6 mm i.d.）に充填し、反応温度は 300-500ºC で行った。原料となる DMS 濃度は 100 ppm（N_2 balance）、流量は 100 mL min^{-1} で供給し、出口ガスは GC-FPD および GC-FID を用いて分析した。

3. 実験結果および考察

Co(2.8wt%)/H-BEAゼオライトを用いて各温度でDMS分解試験を行い、適切な反応条件を検討した。Fig. 1は、試験開始 4 h後の出口ガス中の各硫黄成分存在割合を示している。300℃では未反応のDMSの割合が80%であり、ほとんどDMS分解反応が起こっていないことが分かった。350℃では未反応DMSは無いものの吸着した成分が半数を占めており、生成したH_2Sの割合は15%であった。従って350℃以下では、DMS分解の反応性は低いことが分かった。400℃の場合は他の反応温度よりもH_2Sの割合が70%と高いことから、分解脱硫に適した条件といえる。一方、450℃以上ではH_2Sに加え、再びメタンチオールが検出された。

続いて Co 担持量の検討を行った。Fig. 2 は各 Co 担持量の試験開始 4 h 後の出口ガス中の各硫黄成分存在割合を示している。Co を担持していない H-BEA ゼオライトでは H_2S 生成量が 10%以下であり、半数以上が未反応 DMS であった。一方で Co を担持した触媒はどれも H_2S 生成量が 70%以上であり、DMS 分解活性が向上した。特に Co(1.4wt%)/H-BEA ゼオライトが最も高い H_2S 生成量を示した。

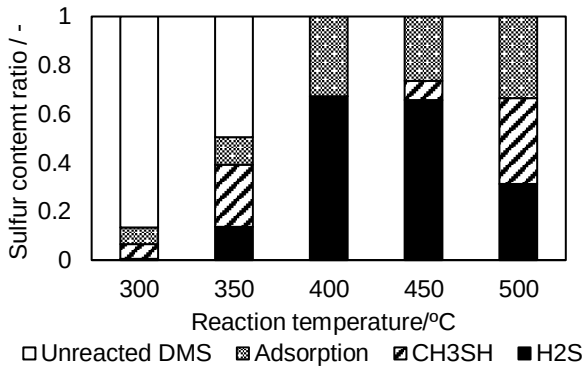


Fig. 1 Sulfur products distribution in the DMS decomposition test of Co(2.8wt%)/H-BEA at 4 h after the start of reaction.

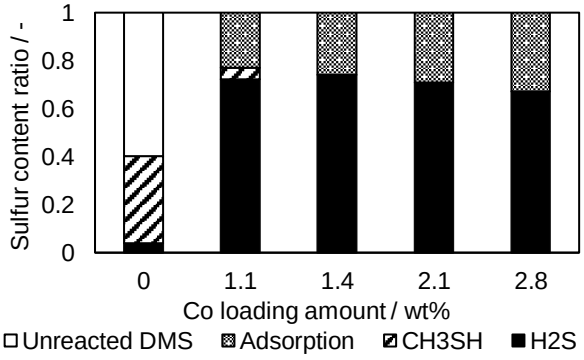


Fig. 2 Sulfur product distribution at 4 h after the start of the reaction in the DMS decomposition test with Co/H-BEA at each Co loading (400°C).

1) Shimoda, N., Koide, N., Kasahara, M., Mukoyama, T., Satokawa, S., *Fuel*, **232**, 485 (2018).
2) Oshima, K., Kadonaga, R., Shiba, M., Sohmiya, M., Satokawa, S., *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**, 27647 (2020).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

Rh と P の担持状態を制御した SiO_2 担持リン化ロジウム触媒の水素化脱硫活性

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

1. 緒 言

環境規制の更なる強化に伴い，高性能な脱硫触媒の開発が求められている．当研究室では，Rh_2P 触媒が工業触媒よりも高い活性を示すことを明らかにした[1]．Rh_2P 触媒について，種々の検討を行っているが，担持状態を変化させる研究については行っていない．今回は，触媒調製の際に Rh と P の担持順を変更することで，Rh と P の担持状態を変化させた．本研究では，SiO_2 担持 Rh_2P 触媒を共含浸法および逐次含浸法で調製し，Rh と P の担持状態が HDS 活性に与える影響について検討した．

2. 実 験

触媒は Rh 源に $RhCl_3 \cdot 3H_2O$，P 源に $NH_4H_2PO_4$ を用い，共含浸法および逐次含浸法で調製した．担体は SiO_2 で，担持量は Rh が 5 wt%，P が 1.5 wt%とした．共含浸法で調製した触媒を Rh-P 触媒と表記した．逐次含浸法では，P/SiO_2 を調製した後，Rh を担持することで調製し，Rh/P 触媒と表記した．チオフェン HDS 反応は，0.1 g の触媒を 450-700 °C で H_2 還元した後，H_2/チオフェン比＝30 の混合ガスを供給し，反応温度 350 °C で 3 h 行った．W/F は 37.9 g･h/mol とした．キャラクタリゼーションとして，XRD，CO 吸着，昇温還元(TPR)，UV-Vis DRS を測定した．

3. 結果および考察

600 °C で還元処理した触媒のチオフェン転化率，XRD パターンから算出した結晶子径，CO 吸着量を Table 1 に示す．チオフェン転化率は，Rh/P 触媒が Rh-P 触媒よりも 19 %ほど高くなった．XRD パターンにおいて，Rh-P 触媒では Rh_2P に起因するピークが明瞭に見られたが，Rh/P 触媒では非常にブロードなピークが見られた．$2\theta = 46.6°$付近に見られる Rh_2P のピークから算出した結晶子径は，Rh-P 触媒が Rh/P 触媒のおよそ 2.5 倍となった．CO 吸着量は，Rh/P 触媒が Rh-P 触媒のおよそ 1.7 倍となった．これらの結果から，Rh/P 触媒は Rh-P 触媒よりも高分散であったと考えられる．

分散度の差を調べるにあたり，Rh の担持状態を確認するため，焼成前の触媒の TPR プロファイルを測定した．Fig. 1 より，Rh/P 触媒と Rh のみを担持した触媒では 100 °C 付近にピークが見られたが，Rh-P 触媒では見られなかった．100 °C 付近のピークは $RhCl_3$ の還元によって生じると報告されている[2]．よって，Rh/P 触媒と Rh のみを担持した触媒では配位子に Cl を有する錯体として，Rh-P 触媒では配位子に Cl を有さない錯体として存在していると考えられる．Cl を有さない錯体として存在している要因として，Rh 錯体の多核化が考えられる．pH が高い $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ 水溶液では $[RhCl_3(OH)(H_2O)_2]^-$ が存在すること[3]，$[RhCl_3(OH)(H_2O)_2]^-$ は OH^- を介して，複核化すること[4]が知られている．$NH_4H_2PO_4$ 水溶液の pH は $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ 水溶液の pH より高いため，共含浸法で用いる含浸液の pH は逐次含浸法で用いる含浸液の pH より高いといえる．よって，Rh-P 触媒は他の触媒より多核化が進行した Rh 種が担持されたため，100 °C 付近のピークが見られなかったと考えられる．また，Rh/P 触媒では，焼成前および焼成後の TPR プロファイルにおいてリン酸ロジウムの還元由来のピークが主に確認された．

以上のことから，P，Rh の順で担持することで，Rh 錯体の多核化が抑制され，高い分散度を有する Rh_2P 触媒が調製でき，この触媒は高い HDS 活性を示すことを明らかにした．

Table 1　HDS activities, crystallite size, and CO uptake of Rh_2P/SiO_2 catalysts reduced 600 °C.

Catalysts	Conversion [%]	Crystallite size [nm]	CO uptake [μmol/g]
Rh/P	74.7	3.1	87.9
Rh-P	62.8	7.6	51.5

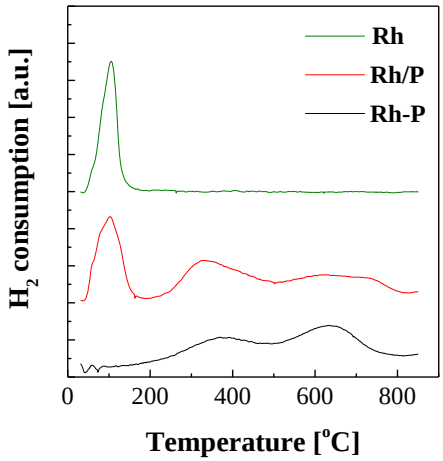


Fig. 1　TPR profiles of catalysts before calcination.

1) Y. Kanda et al., *Catalysts*, **8** (2018), 171-178.
2) G. Munuera et al., *Catal. Today*, **2** (1988), 663-673.
3) J.H.A. Martins et al., *Appl. Catal.*, **46** (1989), 31-44.
4) A. Drljaca et al., *Inorg. Chem.*, **35** (1998), 985–990.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

コバルトーモリブデン系水素化脱硫触媒への亜鉛添加効果

（コスモ石油*･名古屋工業大学**）○山田 晃(やまだ ひかる)*･関根 翼(せきね つばさ)*･佐々木 里香(ささき りか)*･羽田 政明(はねだ まさあき)**

１．緒言

重油の需要減少が予想される中、重油を軽質油へ効率良く変換する技術が求められている。その一つとして、水素化脱硫装置において高温で重油を水素化分解するマイルドハイドロクラッキング(MHC)がある。水素化脱硫装置にはアルミナ担体に活性金属を担持した触媒が用いられるが､MHCの様な高温下ではコーク生成が助長されることから、触媒表面がコークで覆われることで活性劣化が顕著になってしまう。我々はこれまで水素化脱硫触媒の高性能化に向けた技術開発に取り組み、担体への亜鉛添加がニッケルーモリブデン(NiMo)系水素化脱硫触媒のコーク劣化抑制に有効であることを確認しており[1)]、技術の応用を検討した。

本発表では減圧軽油(VGO)のMHCで用いられるコバルトーモリブデン(CoMo)触媒に亜鉛を添加し、VGOに対する反応影響評価と化学特性の変化を評価した結果について報告する。

２．実験

２．１　触媒調製

亜鉛添加の効果を検証するため、亜鉛なしの触媒A及び亜鉛ありの触媒Bを試作した。それぞれアルミナ担体(担体A)、亜鉛含有アルミナ担体(担体B)を用い､Co/Moを含む溶液を含浸担持することにより調製した。なお､触媒中のCo/Mo濃度は両触媒ともに同じ濃度となるよう調製した。

２．２　反応性確認

固定床流通式のリアクターに評価触媒を充填した後に、水素ガス、VGOを流通させた。運転初期は生成油硫黄分が一定になるように運転温度を変更(脱硫運転)し、後期は390℃一定で運転した(MHC運転)。

２．３　分析条件

NH_3TPDは粉末状サンプルを酸素1時間、Ar1時間600℃で前処理した。その後、0.5% NH_3/He1時間流通させ、Arパージを30分100℃で行い、NH_3を吸着させた。脱離挙動はAr流通下にて600℃まで10℃/minで昇温し、脱離ガスをQMSにより連続分析した。

CO吸着IRはディスク状に成型したサンプルを酸素中600℃で1時間酸化処理後､さらに600℃で排気処理を実施した。その後､室温で36μmolのCOを吸着させ、排気した後にIRスペクトルを観測した。

３．結果および考察

３．１　触媒活性影響評価

固定床流通式リアクターにおける触媒活性評価の結果を図1に示す。要求温度とは、目標の生成油硫黄濃度とするために必要な温度であり、リアクター温度とリアクター生成油硫黄分濃度の値から温度補正した値である。縦軸は(触媒Bの要求温度)―(触媒Aの要求温度)で示しており、マイナスであるほど触媒Bの活性が良いことを示す。

また、運転日数の経過に伴い要求温度差の値が拡大していることから触媒劣化(℃/日)も抑制されていることを確認した。水素化脱硫反応の副反応で生じるコークが触媒表面を覆うことで触媒劣化が進行するため、亜鉛添加によりコーク生成が抑制されたと考えられる。

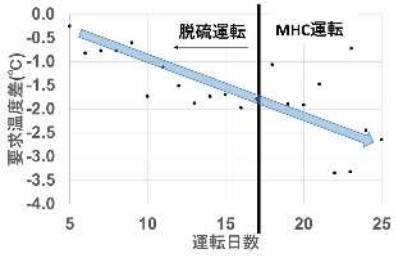


図 1.触媒活性評価結果

３．２　亜鉛添加による触媒酸点への影響評価

図２に担体状態のNH_3TPDの結果示すが、NH_3脱離量や脱離温度は亜鉛添加により変化なかった。そこで、CO吸着IR分析による、ルイス酸点のタイプ別分析を行った(図３)。その結果、担体Bにて低波数側に存在するルイス酸点と帰属されるピーク(2191cm^{-1})の消失が確認された。結果として、亜鉛添加により酸量の変化はなかったが、比較的弱いルイス酸が選択的に削減されることを確認した。

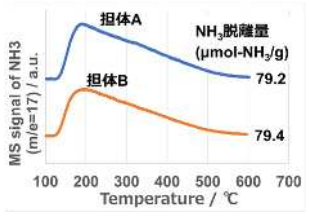


図 2.NH_3 TPD 結果

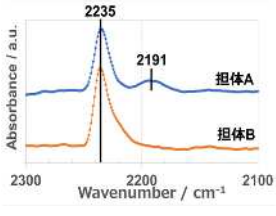


図 3.CO 吸着 IR 結果

以上より、CoMo触媒への亜鉛添加により比較的弱いルイス酸の削減を確認した。弱いルイス酸点の削減の結果、コーク生成が抑制されたため、触媒劣化度が抑制されたと考えられる。

1)　Nakajima, N., *et al.*, *Jpn. Petrol. Inst.*, **56**, (6), 388(2013).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

高性能な新規直脱触媒の開発

（日揮触媒化成）○新宅（しんたく） 泰（ひろし）・山根（やまね） 健治（けんじ）・松元（まつもと） 雄介（ゆうすけ）

1. 緒言

残油水素化脱硫（直脱）は、劣質な重質残油からの燃料生産と残油接触分解(RFCC)装置への原料供給の役割を担っており、国内外の製油所の収益向上に重要な装置である。残油は不純分を多く含むことから、直脱触媒システムには高い水素化・脱メタル・脱硫・脱残炭性能等が求められる。当社ではこれまでに、高度に細孔分布を制御することで高い脱メタル性能を持たせた CDS-RS シリーズ及び、高い脱硫性能を示す CDS-R38 などを開発し、国内外の製油所で使用頂いてきたが、より多様化する製油所ニーズに対応するべく新触媒の開発を進めてきた。

今回、担体調製法の改良による高水素化能の付与をコンセプトに、高脱硫触媒 CDS-R40 及び、高脱残炭触媒 CDS-R41 を新たに開発した。本発表では、それら新触媒の触媒設計の特徴及び反応特性について報告する。

2. 実験

触媒は、押出成形した焼成済みペレット担体に活性金属溶液をポアフィリング法で含浸担持し、空気中で焼成することで調製した。

担体の表面酸特性は、日本分光製 FT/IR-6100 を用いたピリジン吸着 FT-IR 測定にて実施した。担体粉砕品をディスク成形し、真空系に接続したセル中で500℃真空加熱処理後にピリジン蒸気を吸着させ、所定の温度で真空加熱排気した後に測定を行った。

触媒活性の評価には流通式固定床反応装置を用いた。充填した触媒を予備硫化した後に、中東系常圧残油を主体とした原料油を通油し、各運転条件での生成油を得た。触媒は上流側から脱メタル/トランジション/脱硫触媒の順で積層し、開発触媒は最下段に充填した。触媒活性は当社既存触媒 CDS-R38 との相対活性で評価した。

3. 実験結果および考察

CDS-R40 及び R41 は、いずれも担体への酸点付与による水素化能向上をコンセプトに設計を行った。水素化能の向上により①水素化脱硫ルートでの脱硫、②水素化脱窒素、③芳香環の水素化、のそれぞれを促進することで脱硫と脱残炭のどちらにも有利となり、かつ生成油の軽質化によって RFCC 反応性向上も期待できると考えた。開発した高水素化能を示す担体を用い、活性金属組成制御により反応特性を調節することで、高脱硫タイプ CDS-R40 と高脱残炭タイプ CDS-R41 を工業化した。

担体の表面酸特性の評価として、ピリジン吸着 FT-IR 測定から求めた担体ルイス酸量を図 1 に示す。

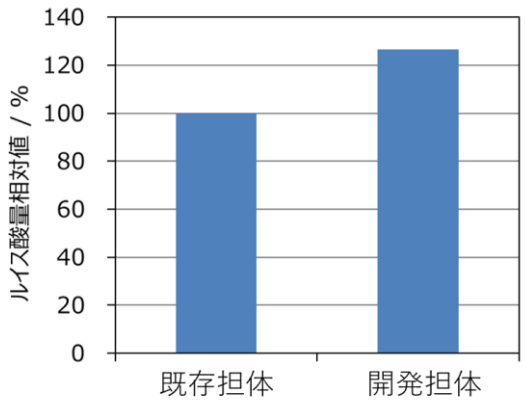


図 1. ピリジン吸着 IR による担体ルイス酸量

開発担体のルイス酸量は既存担体より増加しており、また NH_3-TPD 測定でも同様の傾向が確認されたことから、開発触媒で水素化能が向上することが期待される。なおブレンステッド酸は両担体ともにほぼ検出されなかった。

表 1 には、開発触媒の初期活性評価結果を示す。一般に脱窒素活性は水素化活性と相関すると考えられているが、R40 と R41 のいずれも既存触媒よりも高い脱窒素活性を示した。ピリジン吸着 IR で確認されたルイス酸量の増加が、水素化能向上に寄与したものと考えられる。

高脱硫タイプの R40 は脱残炭活性が既存触媒と同等であるが、高い脱硫活性を示している。また高脱残炭タイプの R41 は既存触媒 R38 と同等の脱硫活性であるが、特に脱残炭活性が向上していることが確認できた。このような様々な反応選択性を示す触媒を組み合わせることで、各製油所での異なるニーズに対応することが可能になると考えられる。

発表では、開発触媒のより詳細な物性や活性金属状態及び反応試験結果についても紹介する。

表 1. 各触媒の初期活性評価結果

触媒	脱硫 k	脱窒素 k	脱残炭 k
	相対%	相対%	相対%
CDS-R38 既存触媒	100	100	100
CDS-R40 高脱硫触媒	117	119	95
CDS-R41 高脱残炭触媒	98	127	110

反応条件：LHSV = 0.3 (h^{-1}), PH_2 = 13.5 (MPa), H_2/Oil = 800 (Nm^3/kl), 運転温度 = 370 (℃)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

水素化・脱水素

[2A11-15] 水素化・脱水素(1)

座長:神田 康晴(室蘭工業大学)

2021年11月12日(金) 14:45 ～ 16:00 A会場 (函館アリーナ 会議室A)

[2A11] Co/MFIゼオライト触媒のメタンによるベンゼンメチル化選択率のイオン交換サイト濃度に対する依存性

○大塚 明歩[1]、金原 慶吾[1]、松原 仁志[1]、中村 浩史郎[1]、辻 悦司[1]、菅沼 学史[1]、片田 直伸[1] （1. 鳥取大学工学部附属GSC研究センター）

14:45 ～ 15:00

[2A12] メタンによるベンゼンのメチル化反応に活性な Co種の生成条件

○松原 仁志[1]、金原 慶吾[1]、辻 悦司[1]、菅沼 学史[1]、片田 直伸[1] （1. 鳥取大学GSC研究センター）

15:00 ～ 15:15

[2A13] $Ce_{0.8}Co_{0.2}O_2$触媒による Mars-van Krevelen機構を介するエタン脱水素

○渡辺 光亮[1]、細野 由希子[1]、比護 拓馬[1]、斎藤 晃[2]、常木 英昭[1]、前田 駿[3]、橋本 国秀[3]、関根 泰[1] （1. 早稲田大学、2. 分子研、3. クボタ）

15:15 ～ 15:30

[2A14] 選択的エタン脱水素反応に有効なインジウム導入ゼオライト触媒の開発

○前野 禅[1]、鳥屋尾 隆[1,2]、清水 研一[1,2] （1. 北海道大学　触媒科学研究所、2. 京都大学　触媒・電池元素戦略ユニット）

15:30 ～ 15:45

[2A15] 金属含有ゼオライトによるアルカンの脱水素環化

○今井 裕之[1]、野口 琉[1]、江種 菜月[1] （1. 北九州市立大学国際環境工学部）

15:45 ～ 16:00

©公益社団法人 石油学会

Co/MFIゼオライト触媒のメタンによるベンゼンメチル化選択率のイオン交換サイト濃度に対する依存性

（鳥取大）○大塚 明歩（おおつか あきほ），金原 慶吾（かねはら けいご），松原 仁志（まつばら ひとし），中村 浩史郎（なかむら こうしろう），辻 悦司（つじ えつし），菅沼 学史（すがぬま さとし），片田 直伸（かただ なおのぶ）

1．緒言

当研究室ではMFIゼオライトのイオン交換サイト上に分散したCo^{2+}を触媒としてメタンによるベンゼンの直接メチル化反応(以下メタン-ベンゼン反応：$C_6H_6 + CH_4 \rightarrow C_6H_5\text{-}CH_3 + H_2$)が進行することを見出した[1][2]．ただし副反応であるメタンの脱水素($CH_4 \rightarrow C + 2H_2$)も進行し，担体ゼオライトの[Al]が高いと目的反応選択率が低い傾向があったが，[Al]だけで選択性を整理することはできなかった．ゼオライトにはIEサイトを形成する骨格内Alだけではなく骨格外Alも含まれる場合がある．骨格内外のAlの定量は未だ議論の課題だが，当研究室ではBrønsted酸(B酸)点を定量できるアンモニアIRMS (赤外/質量分析)-TPD (昇温脱離)法を開発した[3]．そこで本手法により求めたB酸量から[IEサイト] (≒[骨格内Al])を見積もり，選択性に及ぼす影響を調査した．

2．実験

用いたMFIゼオライトはSi/Al_2比をxとして，x-H(酸型)またはx-NH(アンモニウム型)と表記する．22-NHは東ソー（株）から，90-NHはクラリアント触媒（株）から，30-NH，44-NH，51-NH，52-NH，63-NH，100-Hは水澤化学工業（株）から配布または購入した．ただし，44-NH，51-NH，52-NH，63-NH，90-NHはNa型のものをIEによりNH_4型とした．また22-Hは22-NHをマッフル炉で823 K，2 hで焼成して得た．ICP (誘導結合プラズマ)分析によってAl，Na含有量を求め，$[Al]_{ICP}$のように示す．[IEサイト]は*in-situ*酸型の状態でアンモニアIRMS-TPD法によって求めたB酸量と等しいと仮定し，[骨格外Al]は$[Al]_{ICP}$ – [IEサイト] – $[Na]_{ICP}$で算出した．さまざまな量のCoを含む$Co(NO_3)_2$水溶液にMFIゼオライトを加え，343 Kで撹拌，蒸発乾固させてCo/MFIを得た．メタン-ベンゼン反応は固定床流通式で行い，触媒0.3 gをN_2またはO_2流中で823 K，1 h前処理した後，773 Kまたは813 Kでメタン・ベンゼン混合気体をP_{CH4} = 98.6 kPa，P_{C6H6} = 2.7 kPa，W/F = 4.07 g h $mol_{全}^{-1}$で導入した．生成物は水素炎イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフまたは質量分析計で定量した．選択率はトルエンと水素の生成速度比から算出した．

3．結果および考察

図1に773 Kでの活性(ベンゼン供給量を基準とする流通時間4 hまでの平均トルエン収率)と[Co]/[IEサイト]の関係を示す．[Co]/[IEサイト] < 0.7ではCoを増やすと活性は向上し，0.7-1.3の範囲で最大となり，さらにCoを担持すると活性は低下した．[Co]/[IEサイト]>1.3では，IEサイト上にないCo種が増加し副反応が促進されメタンが消費されたことと副反応によって生成した炭素質が活性点を被覆し活性が低下したことが原因と考えられる．IEサイトが多いMFI上では最大活性が高い傾向にあり，これは[IEサイト]が高いとIEサイト上のCo量の最大値も高くなるためと考えられる．

他方，51-NHを例外として，1つのゼオライト上では[Co]を高くすると選択率が少し低下する傾向が観察された(図2(b)の矢印で示す)が，[IEサイト]に対して選択率はより大きく変化し，[IEサイト] = 0.3 mol kg^{-1}で最大となる山型相関性を示した(図2(a))．

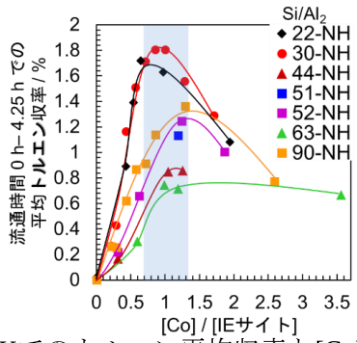


図1．773 Kでのトルエン平均収率と[Co] / [IEサイト]の関係．

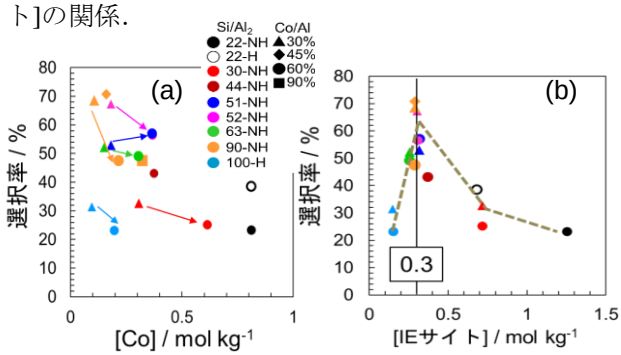


図2．813 Kでの選択率と(a) [Co]，(b) [IEサイト]の関係．(a)では一つのゼオライト上での[Co]増加による変化を矢印で示す．

選択性の高い52-NH，60%を0.3-0.5 mmのペレットに成型して873 K，W/F = 8.15 g h $mol_{全}^{-1}$で反応を行ったところ，トルエン収率13 %を達成し，$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$以外の副反応はほとんど起きないことを確かめた．

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).
[2] Matsubara, H. et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **310**, 110649 (2021).
[3] Niwa, M. and Katada, N., *Chem. Rec.*, **13**, 432 (2013).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

メタンによるベンゼンのメチル化反応に活性な Co 種の生成条件

(鳥取大 GSC 研)○松原仁志・金原慶吾・辻悦司・菅沼学史・片田直伸

1. 緒言

メタンは石油の代替資源として近年注目されている．当研究室では，メタンによるベンゼンのメチル化($CH_4 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5\text{-}CH_3 + H_2$)に対して，MFI ゼオライト上の単原子分散 Co 種(酸化数+Ⅱ)が，触媒活性を示すことを見出した [1]．また，Co/MFI 上には活性な Co 種と不活性な Co 種が存在し，Mg, Pb のような典型元素を添加すると活性な Co 種が選択的に生成することを発見した [2]．一方で，副反応としてメタンの脱水素反応($CH_4 \rightarrow C + 2H_2$)も進行することがわかっている．そこで本研究では，これら Co 種の特性をアンモニア赤外-質量分析昇温脱離 (IRMS-TPD)法 [3]によって解析することで，メタンによるベンゼンのメチル化に活性な Co 種の生成条件を明らかにした．

2. 実験

NH_4 型 MFI (東ソー，[Al] = 1.3 mol kg^{-1}，Si/Al = 11)を 550 °C で 2 h 空気焼成して H 型 MFI へ変換することで脱 Al を行った．Co/MFI と Co+M/MFI (M = Mg，Pb，Cu)を NH_4 型 MFI からイオン交換して調製した [2]．また，Co/MFI を NH_4 型 MFI および H 型 MFI から含浸担持によって調製した．NH_4型から調製したものは以下の反応時には前処理によって H 型に転換されているので in-situ H 型, H 型から調製されたものは H 型の状態で大気に曝されているので ex-situ H 型と呼ぶことにする．金属のイオン交換量は誘導結合プラズマ発光分析(ICP-AES)によって測定した．触媒の酸性質測定は，アンモニア IRMS-TPD 法を用いて行った．反応は固定床流通式で触媒 0.3 g を 823 K，窒素または酸素流通下で前処理した後，773 K または 813 K，101 kPa (P_{CH4} = 98.6 kPa，P_{C6H6} = 2.7 kPa)，W/F (触媒重量/気体流速) = 3.97 g h mol$_{total\ gas}^{-1}$ で行った．

3. 結果および考察

イオン交換によって調製した Co/MFI に吸着したアンモニアの IR スペクトルから，1285 cm^{-1} 付近にルイス(L)酸上の NH_3 種の deformation バンドが見られた．Co のイオン交換量の増加に伴い，L 酸は増加したことから，MFI のイオン交換サイトに担持された Co が L 酸性を発現したと考えられる．L 酸の 1285 cm^{-1} 付近のバンドを詳細に解析すると，Co 担持量の増加に伴ってピークが高波数側へシフトし，1305 cm^{-1} (以後 L1)と 1287 cm^{-1} (L2)の 2 つに分離できることがわかった．さらに，アンモニア脱離エンタルピー（ΔH）120 kJ mol^{-1} を境に W と S (W と S はそれぞれ weak と strong を意味している)に分けることで，L1W, L1S, L2W, L2S の 4 種類のルイス酸性 Co 種に分類した．

各 L 酸量と触媒活性に対する Co 量の影響を調べると，L1S は Co/Al < 0.2 ではあまり増えず，Co/Al > 0.2 で著しく増加し，これらの変化は触媒活性の変化と類似していることがわかった．また，Mg, Pb を添加した場合，L1S が優先的に増加し，触媒活性が増加した．L1S つまり強ルイス酸性を有する Co 種が活性種で，配位している MFI の骨格酸素が少ない電子プアーな Co 種と推測される．

そこで，in-situ H 型 MFI と脱 Al した MFI (ex-situ H 型 MFI)へ Co を含浸担持して反応を行った．図 1 に示すように，Co/ex-situ H 型 MFI の方が Co/in-situ H 型 MFI と比べ初期活性はやや低いが触媒劣化が抑制され，メチル化選択率が向上した．したがって，骨格内 Al 濃度が小さい ex-situ H 型 MFI 上では，配位している骨格酸素が少ない活性な Co 種が生成しやすいと推測される．

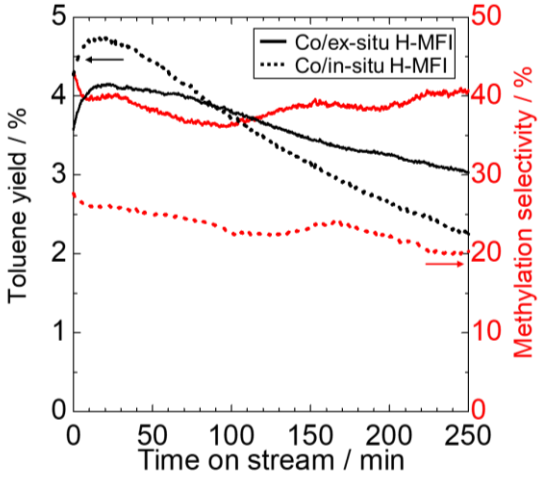


図1. 813 Kでのベンゼンとメタンの反応におけるトルエン収率とメチル化選択率の経時変化.

本研究の一部は JST CREST (JPMJCR17P1)の補助を受けた．

1) Nakamura, K. et al., *ChemCatChem*, **10**, 3806 (2018).
2) Matsubara, H. et al., *Catal. Lett.*, **149**, 2627 (2019).
3) Niwa, M., Katada, N., *Chem. Rec.*, **13**, 432 (2013).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

$Ce_{0.8}Co_{0.2}O_2$ 触媒による Mars-van Krevelen 機構を介するエタン脱水素

（早稲田大学*・分子研**・クボタ***）○渡辺 光亮*・細野 由希子*・比護 拓馬*・斎藤 晃**・常木 英昭*・前田 駿***・橋本 国秀***・関根 泰*

1. 緒言

世界的にエチレンの需要は年々高まっている [1]. シェールガス革命を背景に北米ではエチレンの製造方法の主流が天然ガス由来のエタンの脱水素反応であるエタンクラッキングに移行しつつある [2,3]. しかし従来エタンクラッキングは無触媒で実施され，1023 K 以上の高い反応温度を要するためエネルギー多消費である. そこで我々は本反応に触媒を導入することで反応の低温化を目指した.

これまでの研究で我々は 973 K 水蒸気共存下でのエタン脱水素反応において $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_{3-\delta}$ (LBMO)が高い活性を示すことを報告してきた [3,4]. LBMO 上での反応は Mars-van-Krevelen (MvK)機構により進行し, 反応に伴い触媒の格子酸素の再生と放出が行われる. この格子酸素の反応への寄与が活性向上に貢献していると考えられる [4].

$$C_2H_6 + O_{lat}^{2-} \rightarrow C_2H_4 + H_2O + V_O + 2e^- \quad (1)$$

$$H_2O + V_O + 2e^- \rightarrow H_2 + O_{lat}^{2-} \quad (2)\ .$$

本研究では CeO_2 の高い酸化還元能に注目し，遷移金属のドープにより更なる反応の低温化を目指した. スクリーニングの結果, 最も高い活性を示した $Ce_{0.8}Co_{0.2}O_2$ について種々のキャラクタリゼーションを実施し，反応メカニズムの解明を行った.

2. 実験

CeO_2 系触媒はクエン酸錯体重合法により調製し, 担持金属触媒は含浸法（蒸発乾固法）により調製した. 活性試験は反応温度 873 K で実施した. 常圧固定床流通式反応器を用い, 出口ガスは GC-FID (GC-8A, Shimadzu)により分析した. 原料ガスは組成を $C_2H_6 : H_2O : N_2 = 1.0 : 1.4 : 5.6$, 全流量を 143 mL/min とし, 触媒は 425–850 μm に整粒したもの 100 mg を炭化ケイ素 390 mg と混合して反応管に充填した. 反応メカニズムの解明のために D_2O 供給試験及び $H_2{}^{18}O$ 過渡応答試験を行った. これらの試験では出口ガスの分析に四重極質量分析計 (QGA, Hidden Analytical Ltd.)を用いた. D_2O 供給試験では反応により生じた D_2 を測定した. $H_2{}^{18}O$ 過渡応答試験では, はじめに $H_2{}^{18}O$ を用いて触媒の格子酸素の一部を $^{18}O_{lat}$ に交換し，その後 $H_2{}^{18}O$ を含まない原料ガスを用いて活性試験を行った際に反応に伴い放出される $H_2{}^{18}O$ を測定した. 触媒の結晶構造の評価は粉末 XRD により行った.

3. 結果および考察

CeO_2 及び $Ce_{0.9}M_{0.1}O_2$ (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni)の活性を比較したところ Co をドープした際の活性向上が大きく, さらにドープ量の最適化を行ったところ $Ce_{0.8}Co_{0.2}O_2$ が高い活性を示した.

$Ce_{0.8}Co_{0.2}O_2$ について H_2O 供給あり（wet 雰囲気）と H_2O 供給なし（dry 雰囲気）での活性を比較した結果，wet 雰囲気下での活性が dry 雰囲気下を大きく上回り, H_2O の反応への寄与が確認された. また, 反応後の触媒の結晶構造を確認したところ，wet 雰囲気下での反応後は CeO_2 と CoO が，dry 雰囲気下での反応後は CeO_2 と Co(metal)が確認された. CeO_2, $Ce_{0.8}Co_{0.2}O_2$, 20mol% Co/α-Al_2O_3 について wet 雰囲気において D_2O を供給したところ CeO_2 と $Ce_{0.8}Co_{0.2}O_2$ においてのみ D_2 の生成が確認された. また，$H_2{}^{18}O$ 過渡応答試験の結果，CeO_2 と $Ce_{0.8}Co_{0.2}O_2$ においてのみ $H_2{}^{18}O$ の生成が検出され, 格子酸素の反応への寄与が確認された.

以上の結果より，$Ce_{0.8}Co_{0.2}O_2$ は CeO_2 と Co の複合により Co 種のレドックスを可能とし，CoO と Co(metal)の行き来を伴う MvK 機構に従うことで高い活性を実現していることが判明した.

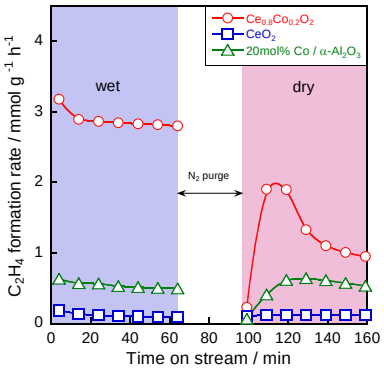


Fig.1 Time course of the C_2H_4 formation rate under the wet and dry atmospheres.

1) 経済産業省, “世界の石油化学製品の 今後の需給動向（総論）”, https://www.meti.go.jp/policy/mono_info_service/mono/chemistry/downloadfiles/01_2019souronr.pdf
2) J. J. Siirola, *AIChE J.*, **60** (2014) 810-819.
3) H. Saito, Y. Sekine, *RSC Adv.*, **10** (2020) 21427–21453.
4) H. Saito, H. Seki, Y. Hosono, T. Higo, J. Seo, S. Maeda, K. Hashimoto, S. Ogo, Y. Sekine, *J. Phys. Chem. C*, **123** (2019) 26272-26281.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

選択的エタン脱水素反応に有効な インジウム導入ゼオライト触媒の開発

（北海道大学*・京都大学 ESICB**）○前野禅(まえのぜん)*・鳥屋尾 隆(とやおたかし)*,**・清水研一(しみずけんいち)*,**

1. 緒言

エタン脱水素反応はエチレン製造のための基盤技術となる反応である．工業的にはエタンクラッキングにより脱水素反応が行われているが，非常に高い反応温度と出口ガスの急冷を必要とする.反応温度を低温化するために，近年エタン脱水素反応のための触媒開発が注目を集めている [1]．これまでに Pt, Ga, Cr 系触媒が開発されてきているが，コーク生成によりエチレン選択性の低下と急速な失活を伴う．選択性と耐久性に優れた触媒の開発が望まれている．

最近，我々は In 導入 CHA ゼオライトがエタン脱水素反応に高選択性を示し，優れた耐久性を示すことを見出している [2]．本研究では，細孔径やシリカアルミナ比の異なる In 導入ゼオライトのエタン脱水素反応における触媒作用を検討し，ゼオライトの構造の影響を調査した．

2. 実 験

$In(NO_3)_3{\cdot}nH_2O$ を各種ゼオライトに含浸した後，大気中，500 ˚C にて焼成し，In_2O_3 をゼオライトに担持した．次いで，H_2 雰囲気下，500 ˚C で処理し，固相イオン交換反応により In 導入ゼオライトを調製した．In 種の構造解析は，IR 及び XAS 測定により行った．エタン脱水素反応は常圧固定床流通式反応装置を用い，分析は TCD-GC により行った．所定温度にて反応ガス (C_2H_6: 10%, He: balance, 全流量 10ml/min, 触媒 100 mg)を流通させ反応を行った．

3. 結果と考察

同程度のシリカアルミナ比と In 導入量(SiO_2/Al_2O_3 = 20.0-25.0, In/Al = 0.8) を有する In-CHA, MFI, MOR, BEA を用いて，エタン脱水素反応を検討した(Table)．In-CHA は転化率 25.9%を示したのに対し，In-MFI, MOR, BEA の転化率は 15%未満に留まった．Al 含有量の多い CHA ゼオライト(SiO_2/Al_2O_3 = 13.7)に In を導入することで，転化率は 37.9%に向上した．エチレン選択性は，すべての In 交換ゼオライト触媒において，95%以上であった．

In-CHA 及び In-CHA(Al-rich)の全 In あたりのエチレン生成速度は，他の In 導入ゼオライトよりも 5 倍以上高い値であった(Figure 1a)．また，エチレン生成速度の温度依存性から，各触媒のエタン脱水素反応の活性化障壁を推定した(Figure 1b)．In-CHA 及び In-CHA(Ar-rich)を用いた時の活性化障壁はそれぞれ 236 及び 258 kJ/mol と求まり，同程度の値であった．

一方，他の In 交換ゼオライトでは，300 kJ/mol 以上の活性化障壁の値であった.In-CHA によるエタン脱水素反応の理論研究において，In ヒドリド種は In カチオン種よりも低い活性化障壁でエタンを活性化できることが分かっている [2]．また，高温 H_2 処理後の In-CHA(Al-rich)の *in situ* FTIR 測定から，$[InH_2]^+$ の In−H 伸縮振動に由来するバンドが 1700 cm^{-1} 付近に観測された(Figure 2)．CHA ゼオライト内では活性な In ヒドリド種が生成するため，エタン脱水素反応が効率的に進行したと考えられる [3]．

Table. Initial conversion, selectivity, and carbon balance values of ethane dehydrogenation using In-exchanged zeolites

Catalyst	SiO_2/Al_2O_3	Conv. [%][a]	Sel. [%][a]	Carbon balance [%][a]
In-CHA	22.3	25.9	96.1	99
In-MFI	22.3	12.9	99.2	99
In-MOR	20.0	14.9	97.6	99
In-BEA	25.0	13.5	97.5	94
In-CHA(Al-rich)	13.7	37.9	96.6	98

Reaction conditions: 0.1 g of catalyst (In/Al = 0.8), 10% C_2H_6/He (10 mL/min), 660 °C. [a] The determination was performed using a gas chromatography (GC).

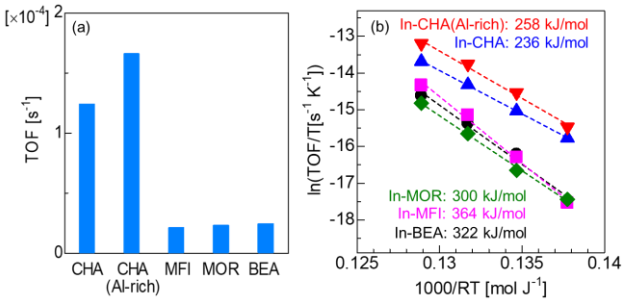


Figure 1. (a) Normalized ethylene formation rate and (b) temperature dependency of formation rate with apparent activation enthalpies for the ethane dehydrogenation.

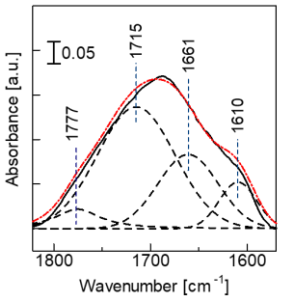


Figure 2. *In situ* FTIR spectra for In-CHA(Al-rich) measured at -120 °C after H_2 treatment at 500 °C.

1) H. Saito, Y. Sekine, *RSC Adv.*, **2020**, *10*, 21427.
2) Z. Maeno, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 4820.
3) Z. Maeno, et al. *Catalysts*, **2020**, *10*, 807.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

金属含有ゼオライトによるアルカンの脱水素環化

（北九州市大）○今井（いまい） 裕之（ひろゆき）・野口（のぐち） 琉（りゅう）・江種（えたね） 菜月（なつき）

1. 緒 言

近年の天然ガスやバイオマス，再生可能エネルギーなど，エネルギー資源の多様化に伴い，石油からの製造品としては，燃料油よりも，化学産業において今後も需要が伸びるオレフィン類や芳香族炭化水素などの化学品原料の付加価値が高くなってきている．このため，これまで燃料油の製造に利用していたアルカンを芳香族炭化水素に変換することで，石油資源の高付加価値化が期待される．

アルカンの脱水素環化にゼオライト触媒が用いられるが，ゼオライトの強酸点によるアルカンの分解と続く重合を経ることで，生成物分布に広がりが生じて芳香族化合物の選択性が低下してしまう．このため，炭素資源の有効活用の観点からも，原料アルカンの炭素数を保持したまま芳香族化合物への変換が望まれる．

本研究では，アルカンの脱水素反応に高い活性を示す亜鉛含有ゼオライトを合成し，Pt を複合させた触媒を用いて，アルカンの芳香族炭化水素への変換反応における出発炭化水素の影響を検討した．

2. 実 験

亜鉛含有 MFI 型ゼオライトは，シリカ源としてテトラエトキシシラン，有機構造規定剤としてテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド，金属源として硝酸亜鉛を用い，80 ºC での低温加熱，175 ºC での水熱合成，550 ºC での焼成を通じて合成した．合成したゼオライトに，含侵法により Pt を担持して，ゼオライト担持 Pt 触媒を調製した．

触媒活性評価は，固定床流通式反応装置を用いて行った．石英管に触媒を充填し，水素流通下，600 ºC で 1 時間前処理を行った．その後，炭化水素を触媒層に導入して反応を行った．反応生成物は FID-GC により分析した．

3. 結果および考察

合成したゼオライト触媒を用いて，原料アルカン（*n*-ヘキサン，*n*-ヘプタン，*n*-オクタン）の脱水素環化におけるアルカンの炭素数の影響を検討した（Fig. 1）．それぞれ，*n*-ヘキサンからはベンゼン，*n*-ヘプタンからはトルエン，*n*-オクタンからは *o*-キシレンとエチルベンゼンおよびスチレンが選択的に生成した．他の生成物としては，原料アルカンの炭素数と同数の異性体，不飽和化合物や環状化合物の生成が観測される一方で，分解生成物や炭素数の大きい重合物の生成はほとんど見られなかった．このことから，開発触媒は，原料炭化水素の炭素数を維持したままでの脱水素環化を優先的に進行させることが分かる．

さらに，原料アルカンの分子構造の影響を検討するため，炭素数が 8 の分枝アルカン，環状アルカン，直鎖のモノオレフィンを原料として脱水素環化反応を行った．1,2-ジメチルシクロヘキサンからは *o*-キシレン，エチルシクロヘキサンからはスチレンが選択的に生成し，生成した芳香族化合物は触媒上で逐次的な異性化を起こさないことが分かる．分枝アルカンを原料にした場合，脱水素環化の進行度が顕著に低下し，モノメチル体，ジメチル体と分岐が多くなるほど反応が進行しにくくなった．一方，生成した芳香族化合物は，原料アルカンのメチル基の位置に依らず，*m*-キシレンが優先的であった．また，1-オクテン，2-オクテンが原料の場合，*n*-オクタンと同様な生成物分布となった．これらのことから，直鎖アルカンから脱水素環化を通した芳香族化合物の生成には，異性化を抑制しつつ，脱水素反応を促進させる重要となると言える．

開発触媒が強いブレンステッド酸点を持たないことから，反応中に炭化水素の異性化や分解が起こらず，また，触媒の高い脱水素能のために，直鎖アルカンを同数の炭素数を持つ芳香族化合物に効率的に変換できると考える．

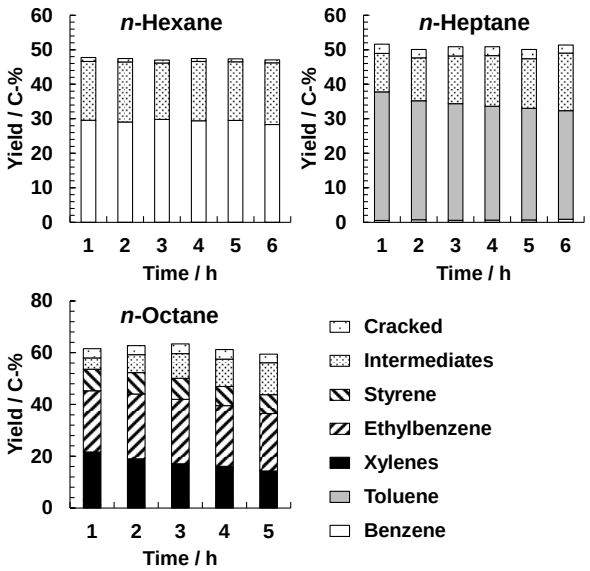


Fig. 1 Conversion of alkanes to aromatic compounds over zeolite catalysts (Reaction temp., 600 ºC)

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

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

水素化・脱水素

[2A16-20] 水素化・脱水素(2)

座長:今井 裕之(北九州市立大学)

2021年11月12日(金) 16:15 〜 17:30 A会場 (函館アリーナ 会議室A)

[2A16] Ga交換 ZSM-5-アルミナ階層構造複合触媒を用いた*n*-ペンタンの選択的環化脱水素反応に及ぼすマトリックスの影響

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

16:15 〜 16:30

[2A17] Rh系脱水素触媒の活性に対する B添加効果

○田中 希実[1]、有川 英一[2]、永金 雅浩[2]、神田 康晴[1] （1. 室蘭工業大学、2. フレイン・エナジー）

16:30 〜 16:45

[2A18] Ru担持が Fe系触媒の格子 S^{2-}のレドックス挙動とプロパン脱水素特性に与える影響

○渡部 綾[1]、依田 裕太[1]、横山 遵匡[1]、河野 芳海[1]、福原 長寿[1] （1. 静岡大学）

16:45 〜 17:00

[2A19] 非担持 Ru系触媒の選択的水素化活性に与える P添加効果

○村上 茉菜[1]、神田 康晴[1] （1. 室蘭工業大学）

17:00 〜 17:15

[2A20] 還元性金属酸化物上での水素スピルオーバーを利用した合金ナノ粒子触媒の合成

○森 浩亮[1,2]、俊 和希[1]、増田 晋也[1]、山下 弘巳[1,2] （1. 大阪大学大学院、2. 京大触媒電池）

17:15 〜 17:30

©公益社団法人 石油学会

Ga 交換 ZSM-5-アルミナ階層構造複合触媒を用いた *n*-ペンタンの選択的環化脱水素反応に及ぼすマトリックスの影響

（三重大学大学院）○森下 翔太・橋本忠範・石原 篤

1. 緒言

蒸留塔から得られる成分の中で、C5 および C6 成分は余剰となっており、これらをガソリン素材や石油化学製品の原料となる芳香族化合物に変換するプロセスが注目されている [1-3]。H-ZSM-5 ゼオライトは、軽質アルカンの芳香族化において優れた性能と安定性を示し、ゼオライトに Zn や Ga 添加することにより、脱水素環化が促進されることが知られている [1-3]。我々は、メソ細孔を有するアルミナなどの金属酸化物を、Zn や Ga をイオン交換で導入した ZSM-5 へマトリックスとして混合することにより、コークス生成を抑制し、高温で触媒を安定化させ、C5 および C6 成分の分解活性および芳香族選択性が向上することを見出した [1-3]。さらに、これまでの検討により Zn 交換 ZSM-5 触媒を用いた反応において、マトリックスの種類の影響を確認した。そこで本研究では、Ga 交換 ZSM-5 触媒へのマトリックス成分の種類の影響を調べたので報告する。

2. 実験

SiO_2:Al_2O_3 比が 24 の市販の ZSM-5 を使用し、イオン交換法により Ga および Zn を導入した。これらを溶媒に分散させ、アルミニウム-*sec*-ブトキシド（ASB）およびテトラエチルオルソシリケート(TEOS)を加えて加水分解して、Al_2O_3 および SiO_2 を導入した。触媒表記は Ga または Zn（交換率）Z（24）/25 酸化物（sg）とする。ゼオライトと酸化物の重量比は 75:25 であった。

反応は、固定床流通式反応器を使用し、触媒量 1 g、*n*-pentane 流量 10ml/h、H_2 流量 50ml/min、温度 450-550°C、圧力 0.1MPa の条件で行った。液体および気体生成物は、GC-TCD および GC-FID によって分析した。触媒のキャラクタリゼーション評価として、XRD、NH_3-TPD、窒素吸脱着測定、TG-DTA を行った。

3. 結果および考察

触媒の XRD パターン測定の結果から、Ga と Zn に関連するピークは見られず ZSM-5 だけが観察され、反応前後で大きな変化はなかった。窒素吸脱着測定の結果から、SiO_2 含有触媒は BET 表面積が大きく、Al_2O_3 含有触媒は細孔容積と細孔径が大きい値を示したが、 Ga 交換触媒と Zn 交換触媒の間に大きな変化はなかった。NH_3-TPD の結果から、強酸点量には差が見られなかったが、Ga 交換触媒はより低温側で弱酸点のピークが見られた。

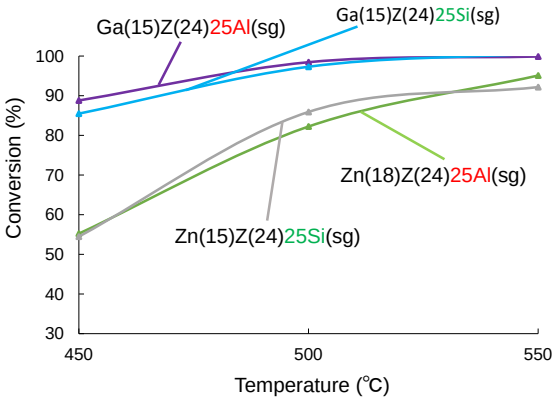


Fig. 1 Change in conversion with temperature

n-ペンタンの転化率は Ga 交換触媒で高かったが、Ga 交換触媒で比べると Al_2O_3 と SiO_2 による差はほとんどなかった (Fig. 1)。いずれの触媒を用いた場合も、温度の上昇による転化率の大きな変化は 450°C から 500°C の範囲で観察されるのに対して、ベンゼンおよびトルエンの選択性の大きな変化は 500°C から 550°C の範囲の温度上昇で観察され、このことは *n*-ペンタンのクラッキングと芳香族の生成が別の活性点で進行していることを示唆した。芳香族の選択性は Zn 交換触媒と比べて Ga 交換触媒でより高い値を示し、Al_2O_3 と SiO_2 による差は小さかった。550°Cでの生成物の炭素数分布から芳香族化合物の選択性は、Ga ZSM-5/25SiO_2 触媒で約 45%に達した。芳香族化合物以外の生成物はほとんどがガス状のパラフィンであり、C4 成分が非常に少ないことから、クラッキングで生成するオレフィンの Diels-Alder 反応による環化が選択的に進行し、芳香族化合物が生成すると考えられる。

1) K. Takai et al., ACS Omega 2020, 5, 11160-11166.
2) Y. Kodama et al., Fuel Processing Technology 213 (2021) 106679.
3) Y. Kodama et al., React. Kinet. Mech. Catal., 2021 in press.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

Rh 系脱水素触媒の活性に対する B 添加効果

（室蘭工大*・フレイン･エナジー**）
○田中（たなか） 希実（のぞみ）*・有川（ありかわ） 英一（ひでかず）**・永金（ながかね） 雅浩（まさひろ）**・神田（かんだ） 康晴（やすはる）*

1. 緒 言

CO_2 削減のため世界的に次世代エネルギーとして水素の利用が促進されており，これに合わせてサプライチェーンの研究も進められている．中でも，トルエン(TOL)に水素を付加したメチルシクロヘキサン(MCH)の状態で水素の貯蔵や輸送を行う，有機ハイドライド法が注目されている．しかし，MCH 脱水素反応は TOL 水素化反応と比較して高温が必要であるため，低温でも高い活性を示す触媒の開発が求められている．負に帯電した金属を用いるとコーキング耐性および TOL の脱離しやすさから，この反応に対して高い触媒活性を示す [1]ことが知られている．そこで，金属側が負に帯電することが報告されている金属ホウ化物 [2]に着目した．これより，貴金属ホウ化物も同様の特性を持ち，MCH 脱水素反応に対して貴金属触媒よりも高い活性を示すと期待できる．本研究ではホウ素添加ロジウム(Rh-B)触媒の MCH 脱水素活性から，B 添加が脱水素活性に与える影響を調査した．

2. 実 験

Rh-B 触媒は Al_2O_3 担体と $RhCl_3•3H_2O$ を用いて Rh/Al_2O_3 とし，$B(C_6H_5)_3$ を添加する逐次含浸法で調製した．反応に用いる触媒の Rh の担持量は 5 %，B は 0，0.5 %(B/Rh=0，1)とした．XRD および XPS に用いる触媒は Rh を 10 %，B を 1.1 %(B/Rh=1)とした．MCH 脱水素反応には流通式反応器を用いた．前処理として，触媒(0.05 g)を 850 ℃で 1 h 水素還元した．N_2 または H_2-N_2(H_2/N_2=1/5)と 25 ℃における MCH を蒸気圧分含んだ気体を触媒に供給し，300 ℃で 3 h 反応を行った．また，キャラクタリゼーションとして XRD，XPS，CO 吸着を行った．

3. 結果および考察

Fig. 1 に Rh-B 触媒の XPS スペクトルを示す．触媒は H_2 中 850 ℃で処理したのち，空気中に取り出してから測定した．Rh 3d 5/2 のピークが 307.1 eV に確認できた．この触媒は空気中で酸化されているため，Rh と Rh_2O_3 の 3d 5/2 のピークが 307.2 および 308.5eV に存在すると仮定して波形分離を行った．その際に δ -となる 306.8eV のピークが確認された．金属ホウ化物の金属側が δ -となる [2]点を踏まえると，Rh 粒子の表面が一部，ホウ化されたと推定される．

Table 1 に 300 ℃での MCH 脱水素反応の転化率を示す．N_2 を用いた反応後 30 min の MCH 転化率は Rh 触媒を用いた際の 4.6 %から B を添加することで 21.0 %まで向上した．一方で反応後 180 min の MCH 転化率は Rh 触媒では 2.3 %，Rh-B 触媒では 0.6 %と共に反応後 30 min より低い値を示した．転化率低下の原因としてシンタリング，コーキング，TOL による被毒が考えられる．前処理が 850 ℃，反応温度が 300 ℃であることから，反応途中でのシンタリングは考えにくい．コーキングが原因である場合，H_2 を用いることで活性低下しにくくなると考えられるため，H_2-N_2 を用いて MCH 脱水素反応を行って転化率を比較した．MCH 転化率は Rh 触媒と Rh-B 触媒で近い値となった．そこで，CO 吸着の結果をもとに TOF を比較した．Rh 触媒の CO 吸着量は 117.3 μmol/g，Rh-B 触媒は 30.5 μmol/g であった．TOF は Rh 触媒で 354 h^{-1}，Rh-B 触媒では 1365 h^{-1} と差が生じた．以上の結果から，Rh 触媒に B を添加することによって Rh が負に帯電し，MCH 脱水素反応の活性が向上したと考えられる．

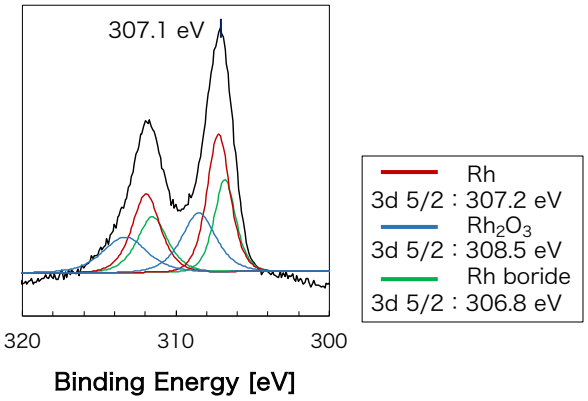


Fig. 1 XPS spectrum of 10%Rh-1.1%B/Al_2O_3 catalyst reduced at 850 ℃.

Table 1 Conversion in dehydrogenation of MCH at 30 min.

Catalyst	Conversion [%]	
	N_2	H_2-N_2
Rh	4.6	43.1
Rh-B	21.0	43.1

1) S. Nagatake, T. Higo, S. Ogo, Y. Sugiura, R. Watanabe, C. Fukuhara, Y. Sekine, *Chem. Lett.*, **146**, 54-60 (2016)
2) Y. Okamoto, Y. Nitta, T. Imanaka, S. Teranishi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **75**, 2027-2039 (1979)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

Ru 担持が Fe 系触媒の格子 S^{2-} のレドックス挙動とプロパン脱水素特性に与える影響

（静岡大）○渡部 綾（わたなべ りょう）・依田裕太（よだ ゆうた）・横山遵匡（よこやまちかまさ）・河野芳海（こうのよしうみ）・福原長寿（ふくはらちょうじ）

1. 緒言

低級アルカンの脱水素は，オレフィンを高選択的に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，硫化水素(H_2S)共存のプロパン脱水素に対して優れた触媒特性を示すことを報告している [1]。また，助触媒として Ru を担持した Fe/SiO_2 触媒($Ru\text{-}Fe/SiO_2$)が，さらに高い性能を示すことを見出している [2]。

本研究では，Ru の促進効果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った。具体的には Fe/SiO_2，$Ru\text{-}Fe/SiO_2$ 触媒における格子硫黄（S^{2-}）の放出・再生特性を比較し，その挙動の違いと脱水素特性の関係を考察した。

2. 実験方法

2.1 触媒調製方法

触媒担体である SiO_2 には，JRC-SIO4 を用いた。担体を蒸留水に浸漬させ，12 時間脱気した後，$Fe(NO_3)_3$ と $Ru(NO_3)_3$ を共含浸法によって担持した。その後空気流通下において 550ºC で 1 h 焼成することで触媒とした。Fe 担持量は 10 wt%であり，Ru 担持量は 3.6 wt%である。

2.2 格子 S^{2-} のレドックス挙動の評価

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 100 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。

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，プロパン供給の開始直後はプロピレンと H_2S の生成流量が一致していた。この結果は，鉄系硫化物におけるプロパン脱水素が，触媒上の格子 S^{2-} 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。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-} の再生（$H_2S + V_S \rightarrow S^{2-} + H_2$）の進行を示唆する。このような挙動は繰り返す（③～⑤域）ことから，H_2S 共存のプロパン脱水素は，格子 S^{2-} による酸化的脱水素と格子 S^{2-} の再生からなる Redox 機構で反応が進行していることが示唆された。

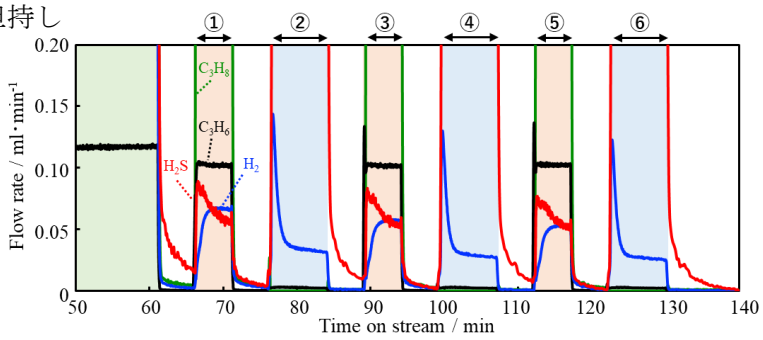


Fig. 1 Periodic pulse test over Fe/SiO_2 catalyst.

Fig. 2 は，Fe/SiO_2 触媒と $Ru\text{-}Fe/SiO_2$ 触媒における Fig. 1 の①~⑥域で放出し，また再生された格子 S^{2-} 量の経時変化である。なお，①のプロパン供給開始時刻を 0 min とした。各域の操作直後の接線の傾きを格子 S^{2-} の放出速度と再生速度と定義すると，Fe/SiO_2 触媒の放出速度と再生速度はそれぞれ 3.75 と 6.00 mmol·min^{-1} であり，$Ru\text{-}Fe/SiO_2$ 触媒は 4.32 と 6.20 mmol·min^{-1} であった。Ru を担持することにより，格子 S^{2-} の放出速度と再生速度が促進されたことが Fe/SiO_2 触媒の活性向上をもたらす一因であると考えられた。

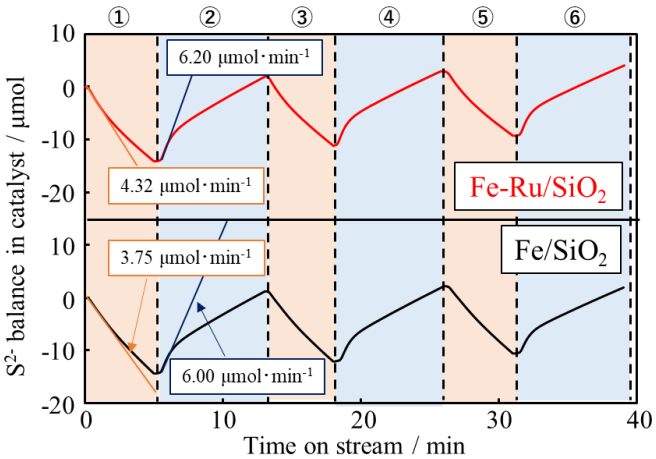


Fig. 2 S^{2-} balance in Fe/SiO_2 and $Ru\text{-}Fe/SiO_2$ catalysts.

1) R. Watanabe *et al.*, *J. Jpn Petrol. Inst.*, 63(4) (2020) 228-237.
2) 渡部，依田，平田，河野，福原，石油学会第 68 回研究発表会, C11, (2019).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

非担持 Ru 系触媒の選択的水素化活性に与える P 添加効果

（室蘭工大）○村上（むらかみ）　茉菜（まな）・神田（かんだ）　康晴（やすはる）

1. 緒 言

ナフサの熱分解によりエチレンは生産され、その際に副生するアセチレンはエチレン製品の品質を低下させるため、多くのプラントでアセチレンの選択的水素化反応による除去方法を採用している。しかし、完全水素化によりエタンが生成してしまうため、エチレン選択性の高い触媒の開発が必要である。当研究室では、複数の担体を用いた Ru-P 触媒の活性について検討し、SiO_2 担持 Ru-P 触媒が高いアセチレン転化率およびエチレン選択率を示すことを明らかにした。本研究では、活性種の詳細な情報を明らかにするため、非担持 Ru 系触媒の選択的水素化活性に対する P 添加効果を検討した。

2. 実 験

Ru 触媒は、和光純薬の RuO_2 を還元し使用した。Ru-P 触媒は、Ru 源に $RuCl_3 \cdot 3H_2O$、P 源に $NH_4H_2PO_4$ を使用し、P/Ru=0.3-1.6 になるように蒸発乾固法により調製した。蒸発乾固後に、N_2 中 110 ℃で 24 h 乾燥後、450 ℃で 1 h 塩の分解を行った。これを空気中 500 ℃で 4 h 焼成した。調製した触媒は、Ru-P(P/Ru 比)と表記した。反応は、0.01-0.15 g の触媒を前処理として He 中 500 ℃で 1 h、500-700 ℃で H_2 還元し、H_2 およびエチレン-アセチレン混合ガス(C_2H_2:5%)および反応ガス希釈用 He を供給((C_2H_4+C_2H_2) : H_2 比=1:7)し、反応温度 100 ℃で 3 h 行った。キャラクタリゼーションとして、XRD および CO 吸着を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に還元温度 600 ℃で処理した P/Ru 比 0-1.6 の触媒活性を反応速度定数で比較したものを示す。P を添加することで活性が向上し、P/Ru 比が 0.3-0.5 のときに最高の活性を示した。その後 P の添加量が増加すると、反応速度定数は緩やかに低下した。また、反応時間の経過とともに C_2H_2 転化率は Ru 触媒で著しく低下するのに対し、P 添加量が増加すると安定になった。とくに、Ru-P(1.0)触媒は安定な活性を示した。C_2H_4 選択率では P 添加の有無に関係なく、ほぼ変わらない高い値を示した。このことから、P 添加が活性の向上に関与していることを確認した。これらの触媒の XRD パターンを測定したところ、P 添加量が増加すると Ru_2P が多く生成し、さらに添加量が増加すると RuP の生成を確認した。反応速度定数および XRD パターンの結果からリン化物が生成することで高い活性が発現し、とくに Ru_2P が生成することで活性に大きな影響を与えていることが示唆された。

さらに、活性に対する還元温度の影響を調べたところ、P/Ru 比によって最適な還元温度が異なることが明らかとなった。Fig. 2 に最適な還元温度で処理した Ru および反応速度定数が最も高かった Ru-P(0.3)、安定な活性であった Ru-P(1.0)触媒の TOF を示す。P 添加量を増やすことで TOF は著しく向上した。Ru-P(1.0)触媒は、Ru 触媒の約 10 倍の TOF を示した。XRD パターンにおいて、Ru-P(0.3)触媒では金属 Ru と Ru_2P ピークが見られ、Ru-P(1.0)触媒では明確な Ru_2P のピークが見られた。以上の結果から、Ru 触媒に P を添加することで、C_2H_2 選択的水素化活性が向上したのは、生成した Ru_2P が反応の活性点として機能したためと考えられる。

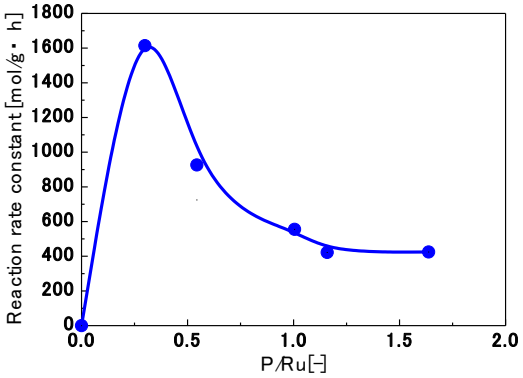


Fig. 1　Effect of P/Ru ratio on reaction rate constant of Ru and Ru-P(0.3-1.6) catalysts reduced at 600 ℃.

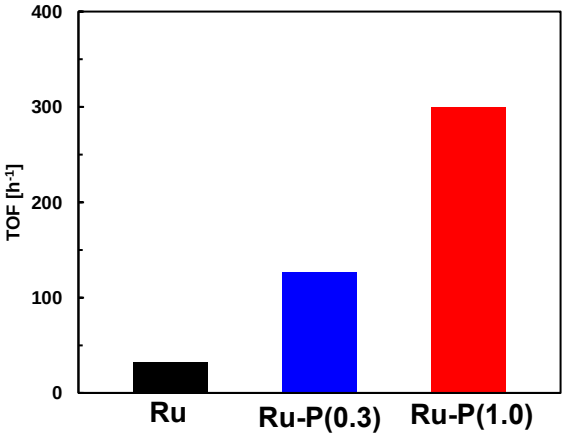


Fig. 2　TOF of Ru, Ru-P(1.0) and Ru-P(0.3) catalysts. Reduction temperature Ru : 500 ℃, Ru-P(0.3) : 700 ℃, Ru-P(1.0) : 600 ℃

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

還元性金属酸化物上での水素スピルオーバーを利用した合金ナノ粒子触媒の合成

(阪大院工*・京大 ESICB**) ○森 浩亮(もり こうすけ)*,**・俊 和樹(しゅん かずき)・増田 晋也(ますだ しんや)・山下 弘巳(やました ひろみ)*,**

1. 緒言

水素スピルオーバーとは，金属粒子上で解離吸着した水素原子が触媒担体へと流れる現象である．近年，スピルオーバーした水素が水素分子とは異なる挙動を示すことが多数報告され，その機能が再注目されている [1]．これまで我々は Ru^{3+} と Ni^{2+} を担持した TiO_2 に水素昇温還元を施すと水素スピルオーバーが発現し，その強い還元駆動力によって非平衡 RuNi 合金粒子が形成することを見出してきた [2]．この RuNi 合金粒子が各種還元性酸化物担体上で形成するかどうかを指標とすることで，それぞれの水素スピルオーバー機構を調査できると考えた．本研究では，非平衡 RuNi 合金粒子の作製や種々のキャラクタリゼーションを通じて，還元性担体の水素スピルオーバー機構の解明を目指した．

2. 実験

$RuCl_3{\cdot}3H_2O$ と $NiCl_2{\cdot}6H_2O$ を TiO_2 上に含浸担持し，300 ºC まで水素昇温還元を施すことで，$RuNi/TiO_2$ を作製した．同様の手法で Ga_2O_3，CeO_2，Nb_2O_5，WO_3 を担体とした触媒も作製した．触媒反応における Ru と Ni の合金効果を評価するために，作製した触媒をアンモニアボラン(AB ; NH_3BH_3)からの水素生成反応に応用した．

3. 結果と考察

AB からの水素生成反応において，$RuNi/TiO_2$，$RuNi/Ga_2O_3$，$RuNi/CeO_2$，$RuNi/Nb_2O_5$ はそれぞれ Ru のみを担持した触媒と比べて高い活性を示した．一方，$RuNi/WO_3$ は Ru/WO_3 と同等の活性を示した(Fig. 1)．先行研究において，Ru と Ni が合金化することで AB からの水素生成反応に対する活性が向上することが示されている [1]．そこで水素昇温雰囲気下で *in-situ* XAFS 測定を行い，得られた XANES スペクトルの変化から TiO_2，CeO_2，WO_3 を担体とした触媒中の Ru^{3+} および Ni^{2+} の還元温度を求めた．TiO_2, CeO_2 上では Ru 共存下で Ni^{2+} の還元温度が低減した．これは還元初期に生成した Ru の核を起点に水素が直ちにスピルオーバーし，未還元の Ru^{3+} と Ni^{2+} を急速還元したためだと考えられる．一方，WO_3 上では Ru^{3+} と Ni^{2+} の還元温度が大きく異なった．つまり，WO_3 上では表面水素スピルオーバーの発現に比較的高温が必要であり、それゆえ RuNi 合金が生成しなかったと言える．

さらに担体ごとの詳細な水素スピルオーバー機構をさらに理解するために，H/D 交換反応を利用した *in-situ* DRIFT 測定を行った(Fig. 2)．TiO_2 の場合，50 ºC の測定で 2600-2700cm^{-1} 付近に $\delta_{O\text{-}D}$ 基が観察され，この温度以下での表面スピルオーバーが示された．一方で CeO_2 では，50～150 ºC間で、WO_3 の場合は 150～250 ºCで表面をスピルオーバーすると言える．さらに MS 測定による HD 生成を追跡した結果，TiO_2，CeO_2 では表面のスピルオーバーが優先的に起こるのに対して，WO_3 では内部のスピルオーバーが優先的に起こることがわかった．

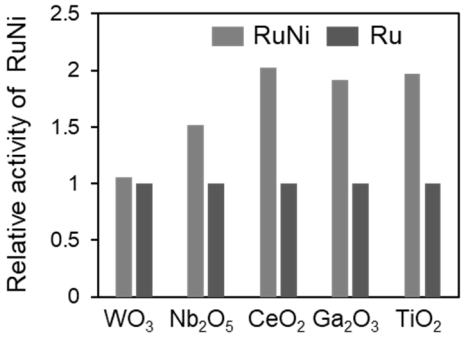


Figure 1. Activity enhancement of each catalyst by the addition of Ni in the hydrolysis of AB.

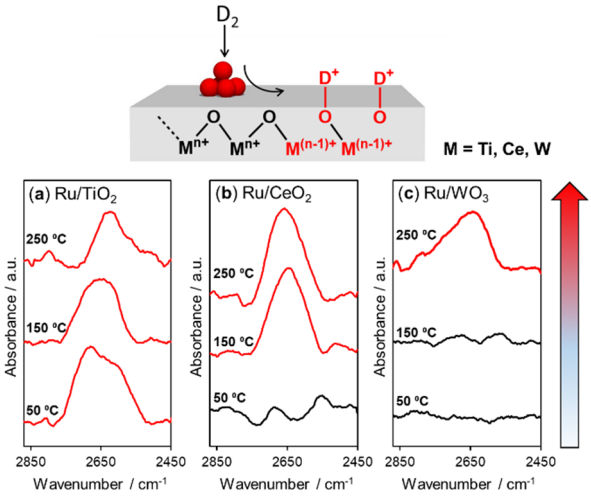


Figure 2. *In situ* DRIFT experiments

[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.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

重質油処理

[2E05-08] 重質油処理

座長:松元 雄介(日揮触媒化成(株))

2021年11月12日(金) 10:30 ～ 11:30 E会場 (函館アリーナ スタジオA)

[2E05] 直接脱硫触媒の堆積スケール分析

○関本 敦久[1]、阿部 正樹[1]、飯塚 千絵[1]、宮成 節子[1] （1. コスモ石油株式会社）

10:30 ～ 10:45

[2E06] リモナイト触媒を用いたスラリー床水素化分解プロセスの触媒活性劣化を考慮した新規反応モデル

○佐藤 秀紀[1]、川井 英司[1]、藤井 重孝[1] （1. 千代田化工建設株式会社 石油・化学・新エネルギープロセス設計部）

10:45 ～ 11:00

[2E07] ゲル骨格補強法を用いたメソポーラスシリカとβ-ゼオライトの同時発生による新しい階層構造触媒の作製と接触分解反応性

○押村 春菜[1]、森 和哉[1]、松浦 真也[1,2]、橋本 忠範[1]、石原 篤[1] （1. 三重大学大学院工学研究科、2. 三重県工業研究所）

11:00 ～ 11:15

[2E08] 熱交換器チューブ表面の汚れ形成に関する検討

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

11:15 ～ 11:30

©公益社団法人 石油学会

直接脱硫触媒の堆積スケール分析

（コスモ石油）○関本 敦久・阿部 正樹・飯塚 千絵・宮成 節子

1. 緒言

直接脱硫装置は常圧残渣や減圧残渣中に含まれる硫黄分を除去するプロセスであり、圧力損失(⊿P)の上昇に伴い運転制約が生じることがある。これまでの検討で我々はErgun式[1]とLarkin式[2]をベースに、脱硫触媒間に形成される堆積スケールをコーキング(炭素分)と金属分に分けてパラメータ化した推定式を組み立て、精度良く⊿P を推定することに成功した[3,4]。本報告では⊿P 上昇が観測された際に直接脱硫装置から抜き出した堆積スケールの分析結果を報告する。

2. 実験

直接脱硫装置から抜き出した脱硫触媒と堆積スケールの塊をソックスレー抽出し、油分を除去したものを分析試料とした(Fig. 1)。分析装置はFig. 2 に示した日本電子社製電子プローブマイクロアナライザ(EPMA, JXA-8530F)を用い、Fe・S・C を含む数元素の元素マッピング像を取得した。EPMA 分析では試料表面が平滑である必要があるため、固形物試料をグラインダーで適切な大きさに加工した後、自動研磨機を用いて断面を平滑化した。なお、今回のように空隙率が高く脆い試料を加工する際には樹脂包埋を行うことが一般的であるが、今回はC の分布も確認するため樹脂は利用せずに研磨を行っている。



Fig. 1 分析試料



Fig. 2 分析装置

3. 結果および考察

得られた元素マッピング像をFig. 3 に示した。NiとVは脱硫触媒表面から内部へ浸透している様子が観測された一方、Fe は触媒内に浸透せず触媒間の空隙に堆積していることが確認された。S については、触媒内部だけでなく Fe と同じ箇所にも分布していた。この結果から Fe は硫化鉄の状態であることが示唆された。なお、試料を粉砕、均質化し粉末X 線回折(XRD)により結晶相同定を試みたところ、Fe は主として Fe_7S_8 の状態をとっていることが確認された。ここでC に着目すると、Fe の周囲を取り囲むように分布していた。触媒間に堆積した硫化鉄が触媒として働きコークの生成を促進したことが示唆された。なお、牛尾ら[5]は、直接脱硫プロセスにおける Fe_7S_8 などの鉄系夾雑物には脱水素反応を促進させる触媒作用があることを報告しており、今回の検討結果も同様の結果を示した。

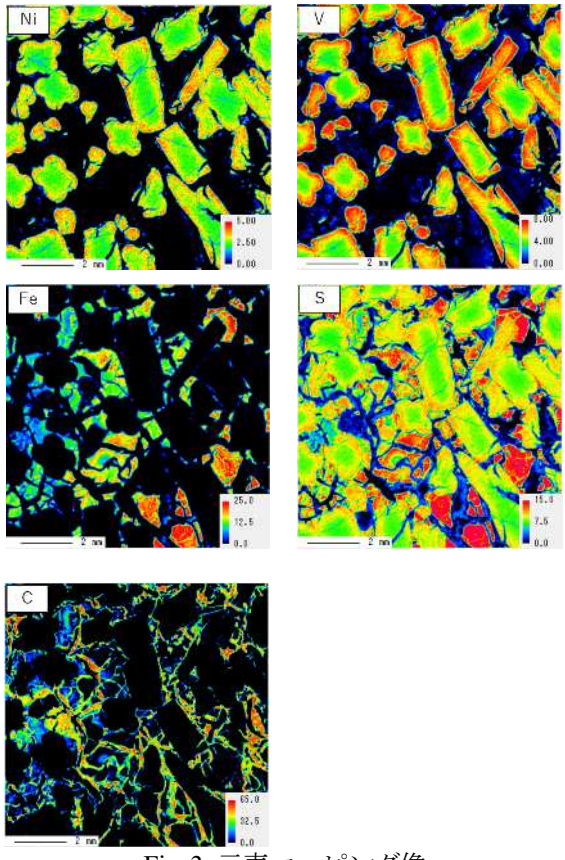


Fig. 3 元素マッピング像

1) Ergun, S., *Chem. Eng. Prog*, **46**, (11), p89(1952).
2) R. P. Larkins, et al., *A. I. Ch. E. Journal*, **7**, 2, p231-239(1961).
3) コスモ石油(株), 飯塚ら, 特開 2020-37096, 2020-3-12.
4) コスモ石油(株), 飯塚ら, 特開 2020-179377, 2020-11-5.
5) 牛尾ら, 石油学会誌, **41**, (1), p59-65(1998).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

リモナイト触媒を用いたスラリー床水素化分解プロセスの触媒活性劣化を考慮した新規反応モデル

（千代田化工建設）○佐藤秀紀（さとうひでき）、川井英司（かわいえいじ）、藤井重孝（ふじいしげたか）

1. はじめに

減圧残渣油（VR）を高効率で分解し、付加価値の高い軽質及び中間留分を得るために開発されたスラリー床水素化分解プロセスであるSPH(Slurry Phase Hydrocracking)の最適なプロセス設計及び運転を行うことを目的とし、反応モデルを開発した。本発表では、触媒活性劣化を考慮した水素化分解反応モデルを提案する。

2. 実験

ガス流通式オートクレーブ装置を用いて水素化分解実験を行った。原料油には中東原油由来のVRを用い、水素化分解触媒にはリモナイト触媒を用いた。[1]

3. 結果・考察

水素化分解反応によって得られた製品収率を基に、図1に示す反応モデルを構築した。本反応モデルでは、分解生成物を沸点や溶剤により C1~C8 の擬成分（ランプ）に分画し、反応パスを定義した。C6,C7及びC8は中間留分及び軽質留分であり、C5 は VGO、重質成分である C1,C2,C3及びC4はVRを溶剤により可溶、不溶かで分画定義した。なお、図1において、各ランプを繋いだ矢印は反応経路を示している。

次に、反応モデルと実験により得られた製品収率が最小誤差となるように、各反応パスの速度定数を決定した。その結果、反応時間22.8分で得られた反応速度定数を反応時間 107.8 分の製品収率予測に適用すると、モデルによる製品収率と実験で得られた製品収率の乖離が大きくなった。同様に、反応時間107.8分でフィッティングした反応速度定数を反応時間 22.8分の製品収率予測に用いると、モデルと実データの予測誤差の乖離が大きくなることが分かった。図2では、反応時間22.8分での製品収率をフィッティングさせた後、その反応速度定数を用いて算出されるC1及びC2の製品収率の予測を例として実線で示した。破線は、モデルを反応時間 107.8 分の製品収率にフィッティングさせた後、その反応速度定数を用いて算出されるC1及びC2の製品収率の予測である。この図が示すように、分解反応において反応速度定数は反応時間と共に変化しており、触媒活性が反応時間の経過と共に低下していることが示唆された。そこで本研究では、反応モデルに触媒活性劣化係数を導入し、反応速度定数の時間変化を表すことができるようにした。これにより、反応前期から後期にかけて触媒活性の変化に対応した製品収率の変化がシミュレーション可能となった。

4. 今後の課題

SPH プロセスでは高分解率達成のために未分解の VR をリサイクルし、原料 VR に混ぜ反応場へ供給するが、本モデルはリサイクル VR を考慮したモデルになっていない。今後リサイクルを考慮した反応モデルへ改良し、プロセスの最適化を行っていく予定である。

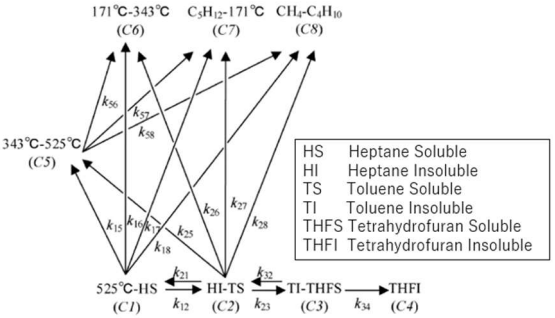


図1 SPH反応モデル

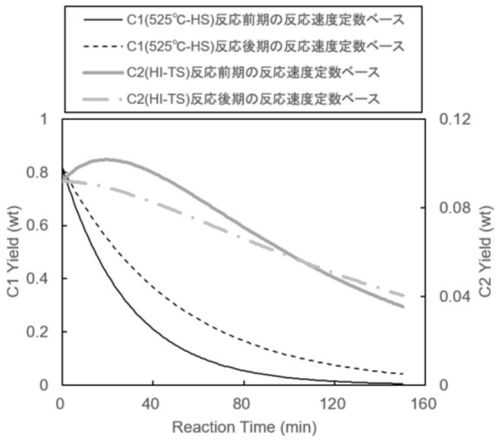


図2 反応前期及び後期における反応速度の違い

(参考文献)

1. E.Kawai, S.Fujii, H.Sato, Y.Wada, and D.Takeda, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, **63**,(4),184-196(2020)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

ゲル骨格補強法を用いたメソポーラスシリカとβ-ゼオライトの同時発生による新しい階層構造触媒の作製と接触分解反応性

（三大院工[1]・三工研[2]）○押村春菜[1]・森和哉[1]・松浦真也[1,2]・橋本忠範[1]・石原　篤[1]

１．緒言

近年、重質留分の接触分解において、高活性で高選択的な触媒の開発が求められており、様々な試みが行われている[1-7]。我々は、接触分解に用いるためのマトリックス成分に着目し、非常に大きなメソ孔を有するマトリックスを調製するためのゲル骨格補強法を見出した。さらに、このゲル骨格補強法をZSM-5 調製時に用いることにより、外側にメソポーラスシリカ、内側に ZSM-5 を含有する均一な階層構造触媒を一段で合成することができた。本研究では、β-ゼオライト調製時にゲル骨格強化法を適用し、内側にミクロ孔を有するβ-ゼオライト、外側にメソ孔を有するシリカを含有する階層構造触媒を一段で調製した。さらに、*n*-ドデカンの接触分解反応におけるそれらの反応性を検討したので報告する。

２．実験

触媒作製は、シリカ源としてコロイダルシリカ(SiO_2)、アルミナ源としてアルミン酸ナトリウム($NaAlO_2$)、NaOH 水溶液、構造規定剤としてテトラエチルアンモニウムヒドロキシド (TEAOH)を用いて水熱合成法で行った。また、補強溶液としてヘキサメチルジシロキサン(HMDS)-無水酢酸溶液を用いた。結晶化はステンレス製の密封乾燥容器を用い、135ºC で 20 時間保持し、その後焼成を 550ºC で 4 時間行った。また、硝酸アンモニウム(NH_4NO_3)を用いてカチオン交換を行い H 型のサンプルを作製した。サンプル名は、GSR-4HS-H-β を例にすると、ゲル骨格補強法を表す GSR、SiO_2 に対する補強溶液中の HMDS のモル比 0.04 に 100 をかけた値として 4、HMDS の省略 HS、カチオンの型 H^+を表す H を β の前に表記した。触媒のキャラクタリゼーションは、XRD、窒素吸脱着および NH_3-TPD 測定と TGA によるコーク定量を行った。

反応実験は，固定床流通式反応装置を用い、触媒 1.0 g，500 ℃、*n*-ドデカン (*n*-$C_{12}H_{26}$) 1.3 ml/ min、80 秒間の条件で行った。その後、窒素 (30 mL/ min)を用い、気体および液体生成物を回収し、GC-FID で分析した。

３．結果および考察

HMDS:SiO_2(HS)比が 10 では XRD でゼオライト結晶が見られなかったが、5 でゼオライト結晶が観察され、4.5 (GSR-4.5HS-H-β)で結晶がさらに成長し、4 (GSR-4HS-H-β)では β-ゼオライト単独とほとんど同じ XRD の積分強度を示した。また、HS 比が 4 のサンプルではほとんどメソ孔が成長していなかったが、4.5 および 5 のサンプルではメソ孔が発達し、BJH 細孔容積がそれぞれ 0.34 および 0.76cm^3/g、BJH 表面積がそれぞれ 50 および 76m^2/g を示した。HS 比が 4 および 4.5 の触媒を用いて、*n*-ドデカンの接触分解を行った結果 (Table 1)、HS4.5 では HS4 よりもβ-ゼオライト含有量が減少したが、転化率は 86%から 73%へのわずかな減少に留まった。HS4 と HS4.5 では、ガス生成物とガソリン留分で大きな差はなかった。HS4 では、HS4.5 よりも高い分枝/直鎖比(iso-/n-)、低いオレフィン/パラフィン比(O/P)と多分枝/単分枝比(m/s)を示し、ゼオライト含有量と関係していることが示唆された。また、RON 値は、いずれも 100 を超え高い値を示した。

1) A. Ishihara, Fuel Process. Technol., 2019, 106116 (pp. 1-37). 2) Mori et al., Catal. Sci. Technol., 2019, 9, 3614-3618. 3) Matsuura et al., Appl. Catal., 2021, 610, 117959. 4) Matsuura et al., Energy Fuels, 2020, 34, 7448−7454. 5) Matsuura et al., J. Por. Mater., 2021 in press, 6) Tsukamoto et al., Catal. Today, 2018, 303, 123–129. 7) Tatebe et al., Ind. Eng. Chem. Res. 2018, 57, 14394−14405.

Table 1 Product distribution and catalytic properties of each catalyst

Catalyst	Product distribution (wt.%)			Conv. (%)	Reco. (%)	Parameters in gasoline fraction			
	C1-C4	Gasoline (C5-C11)	C12-			Olefin / Paraffin	*iso-* / *n-*	multi / single branch	RON
GSR-4HS-H-β	56	43	0.38	86	97	2.4	6.16	0.27	115
GSR-4.5HS-H-β	55	45	0.27	73	98	3.0	3.18	0.34	112

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

熱交換器チューブ表面の汚れ形成に関する検討

（コスモ石油）○飯塚（いいつか）　喜啓（よしひろ）・深津（ふかつ）　直矢（なおや）・小森（こもり）　一幸（かずゆき）

1. 緒言

貴重な石油資源を有効に活用し、かつ高い競争力を得るためには石油精製装置における効率的な熱エネルギーの使用が重要である。石油精製プロセスをはじめとした化学プラントを構成する機器の中でも、廃熱を回収・利用することのできる熱交換器は必要不可欠な機器であり、プロセスに必要となる熱エネルギーの多くを担っている。一方で、熱交換器はプロセスの連続運転に伴って伝熱効率低下や圧力損失増加といった課題を生じることもあり、装置によっては連続運転のボトルネックとなることさえある。一般に上記のような課題は熱交換器内部の汚れによって引き起こされることが多く、汚れ発生原因の一つとして流体中に溶解した酸素の影響が指摘[1)]されている。そして溶存酸素をはじめとした汚れの原因検討、対策検討を行うためには、メカニズム解明はもちろんのこと、実際の熱交換器に即した形での検証も極めて重要である。

本研究ではプロセス流体が熱交換器伝熱面に形成する汚れの影響について、ラボスケールのプロセス模擬装置を用い、特に原料油組成や溶存酸素に着目した検討を行った。また、本報では既報よりも重質な原料油に関する汚れの形成を評価した。

2. 実験

熱交換器における汚れの形成と伝熱変化を評価するため、溶存酸素量の異なる原料油（内部流体）についてラボスケールの高温流体プロセス模擬装置（Hot Liquid Process Simulator）を用いて検討を行った。

図1に装置の概要を示す。模擬装置は、主に原料油タンク、ヒーターチューブ、ポンプで構成され、ヒーターチューブを加熱することで流通する原料油を昇温する構造である。ヒーターチューブ自体の温度はチューブ内部の熱電対で制御するため常に一定の温度に保たれるが、原料油が受け取る熱量はヒーターチューブー原料油間の熱伝導率に依存する。このため、連続的に原料油を通液すると、時間経過とともにヒーターチューブ管壁に汚れが付着し、汚れ成分の熱抵抗により原料油が受け取る熱量が減少するため出口温度（出口油温）が低下する。本検討では時間経過と出口油温の推移を汚れの指標として用いた。

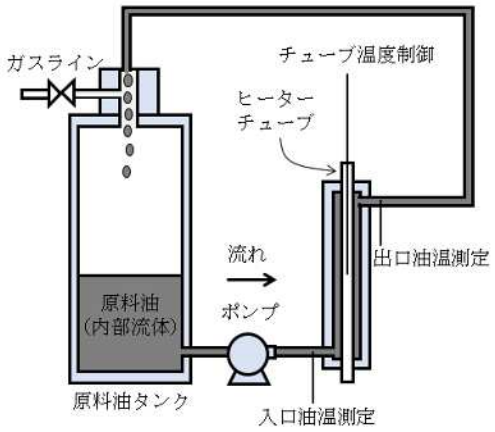


図1　高温流体プロセス模擬装置概要

3. 結果および考察

図2に模擬装置を用いて汚れ評価を実施した結果を示す。時間経過とともに汚れが堆積していき、原料油へ伝わる熱量が減少するため、運転開始時と運転終了時の油温の差が大きいほど汚れの堆積量が多く、小さいほど汚れが少ないと判断できる。

実験の結果、原料油から酸素を極力除去した条件では一定時間連続通液した後も、ほとんど出口油温の低下を生じなかった。一方で原料油に酸素を導入し、溶存酸素量を増加させた条件では著しい温度低下を生じた。また、実験終了後にヒーターチューブおよび出口配管の開放点検を行ったところ、明らかに汚れ物質が付着・堆積していることを目視にて確認した。これらの実験結果から、原料油に酸素が含まれることで熱交換器において汚れ形成が助長されること、および模擬装置を用いることで伝熱に与える影響を評価可能であることを確認した。

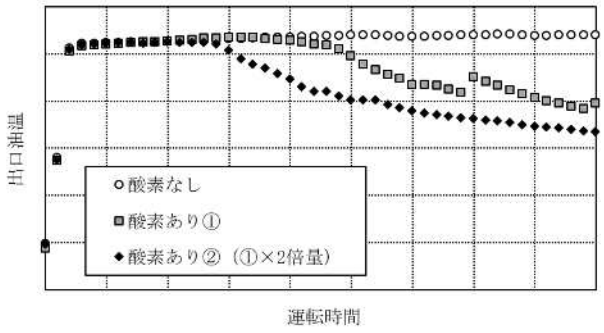


図2　出口油温の推移

1)　Braun, R., *Corrosion 77*, 106(1977).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

水銀除去

[2D01-04] 水銀除去(1)

座長:浜林 郁郎(石油連盟)

2021年11月12日(金) 09:00 〜 10:15 D会場 (函館アリーナ 武道館C)

[2D01] 【招待】水銀と環境と音楽

〇瑞希 祐作[1] （1. IH Texhnology ）

09:00 〜　09:30

[2D02] 水銀法かせいソーダ製造プラントの撤去・廃棄の管理基準について

〇菅 伸治[1] （1. ダイソーエンジニアリング株式会社）

09:30 〜　09:45

[2D03] 水銀含有処理油での RFCC触媒の寿命評価方法

〇幾島 賢治[1]、山浦 弘之[2]、八尋 秀典[2] （1. IHテクノロジー株式会社、2. 愛媛大学）

09:45 〜　10:00

[2D04] 油・ガス田開発における水銀関連情報の集約

〇金田 英伯[1] （1. 株式会社INPEXソリューションズ　技術推進部）

10:00 〜　10:15

©公益社団法人 石油学会

水銀と環境と音楽について

（IHテクノロジー㈱　瑞希祐作）

１．総括

「水銀と環境」は、食物連鎖から来る公害病、「環境と音楽」豊かな心を作り出す為の相互補完的役割というものが考えられるが、「音楽と水銀」という関係に共通点はあまりないと考えられる。

しかし、このような切り口で色々と考えてみると、意外なところに関連性があるようにも思える。今回はこのつながりそうでつながらない関連性について「心のECO」という観点から考えてみた。

２．内容

2.1　音楽と環境と水銀の関連性

「水銀と環境」「音楽と環境」については、それぞれに関連性が考えられるが、「水銀と音楽」という点から見ると、関連性がなかなか見つからないように思えるが、古来より「薬」としての「水銀」は音楽家の中でも使われていた。

いわゆる特効薬として使われていたが、実際は「毒」であった。なぜ使われたかというと、「依存性」による中毒というのが多く、音楽家も含め一芸に秀でたものほど、うまくいかなくなると依存性の高いものに溺れていく傾向にある。まさに「水銀」がその一つであった。

2.2　水銀とは

周知のごとく水銀とは常温では稀有な液体金属である。その特性から歴史上数々の発見の由来となっている。また食物連鎖による公害病を引き起こした初めての事例としての存在でもある。公害病としての食物連鎖は、最近ではマイクロプラスティック問題も同様に危惧されているところではあるが、これらの事例は、人間がいかに将来的に環境問題をクリーンに解決していけるか、その資質を問われているとも言える。

2.3　環境問題としての水銀除去

公害病としての観点から見た水銀はどうも「負の遺産」として見られがちだが、実際には生活の中ではなくてはならない必需品であるというのも事実である。外に出してはいけないが、必需品であるが故、回収していく再利用していくシステム、つまり水銀の循環リサイクルのシステムが必要であると思われる。

「回収」という点で見れば、最近話題となっているマイクロプラスティックも同じように「回収しなくてはいけない」問題である。ただし水銀のような化学反応を起こさない分、人間が的確に処理すれば起こらなくすることは可能かも知れない。そこは水銀とは違う。「環境からの回収」は、もちろん国家や組織レベルの対応が必要なことかもしれない。でも一人一人の環境問題への接し方・対処する為の意識が一番大事なことである。

2.4　音楽と水銀の共通点

音楽と水銀の共通点について、「楽曲を作る」という視点からのアプローチ。中毒性のあるもの、心酔するような魅力を持つ曲ができると作家冥利に尽きるものではある。

私にとって曲を作ることは「夢」であり、「心のECO」を満たすものである。そしてそれが「心のECO」につながり、環境問題を解決するための一助となる。環境をいかに大事にするかという問題を意識し、気遣う心を宿すためには、自らが周りに配慮できるようになる必要がある。そこで初めて環境問題に寄り添っていくだけの知恵と勇気を身につけることができるのだ。

最後にどうすれば良い音楽が書けるかについて言及する。「稀有性」「神話性」「中毒性」があって初めて、人に訴えかけられる音楽ができることとなる。ただし、このような曲を描ける人は世界中にたくさんいるわけで、さらには「知名度」がないとなかなかうまくやっていけないというのが実際のところである。

以上

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

水銀法かせいソーダ製造プラントの撤去・廃棄の管理基準について

(ダイソーエンジニアリング㈱)○菅　伸治

１．緒言

当社の親会社である㈱大阪ソーダでは、1916 年より 70 年間水銀法かせいソーダプラントを稼働した。1986 年に撤去した際の同プラント撤去・廃棄の管理基準について調査したので、報告する。

２．プラント撤去および廃棄の基準について

(１)法的要求

通商産業省通達 50 基局第 135 号「水銀法施設、それに使用された塩水および水銀等の処理処分に関する基準」で工事管理基準の指針が示され、通商産業省通達改正 57 基局第 256 号にて改訂版が示された。残念ながら、両通達は、保管期限を超えており、現在保管されていないため、現存する当社資料より以下を確認した。

(２)水銀の除去処理方法の区分

上記通達に準拠して水銀の除去処理方法の区分を表１に記載した。

表１　水銀の除去方法

区分	水銀の除去方法
A	塩酸又は次亜塩素酸ソーダ液による浸漬またはフラッシング洗浄加圧水噴射による洗浄
B	真空掃除機による清掃又は水洗浄
C	ｺﾝｸﾘｰﾄ類をこぶし大に破砕する処理
D	廃資材(木材、ﾌﾟﾗｽﾁｯｸ材料など)を2m以下に切断する処理
E	浸漬および洗浄の水銀廃液を除去処理

(３)処分の方法

上記通達に準拠して処分の方法又は再利用を表２に記載した。

表２　プラント部品の処分・再利用方法

区分	処分の方法(又は再利用)
α	判定基準に適合したもので溶融再利用(売却処分)
β	コンクリート固化の上、場外処分地で処分
γ	判定基準に適合したもので、他に転用
δ	委託業者に処理を依頼する
ε	真空掃除機の清掃および水洗浄の処理で他に転用
ζ	処理処分後の跡地をコンクリート舗装
η	廃液中の水銀を除去処理し、法の排水基準に適合の上排出



図１



図２

３．結果および考察

水銀法かせいソーダプラントを２９種類に区分して、５種の水銀除去方法と７種の処分・再利用方法を適用することにより、全量を適正に処分した。図１および図２には作業例を示した。詳細は当日報告する。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

水銀含有処理油での RFCC 触媒の寿命評価方法

（IH テクノロジー㈱*・愛媛大学**）　○幾島賢治(いくしまけんじ)*、山浦弘之(やまうらひろゆき)**、八尋秀典(やひろひでのり)**

１．背景

廉価なカナダ産原油は RFCC 処理油として注目されているが、水銀が含まれるため、製油所では水銀除去装置が導入されている [1]。本油は高沸点炭化水素を多く含むため、RFCC 触媒の劣化が早く、触媒交換が頻繁なため、簡易で迅速な寿命評価が以前より強く要望されており [2]、今般、XRD 及び XPS 等を用いて、RFCC 触媒の寿命評価の可能性を検証した。

２．実験

2.1　試料調製

RFCC 触媒 [3] [4]の模擬触媒として下記に示すように調製したプロトン型ゼオライトを用いた。東ソー製ゼオライト(Na-Y、SiO_2 / Al_2O_3 = 5.5)を硝酸ナトリウム水溶液でNaイオン交換して100%Na型とした後、硝酸アンモニウム水溶液を用いて、アンモニウム型にしたものを 300 ℃焼成して H 型ゼオライト (H-Y) を調製した。

2.2　コーキング条件

調製したH-Y0.7 g と活成アルミナ0.3 g を混合し、20 mmφ に加圧成形したディスクを図-1 の燃焼管中央に配置後、100%プロパン 20 mL/min 流通下、500 ℃で 1h 保持後、5 ℃/min で 800 ℃まで昇温した。

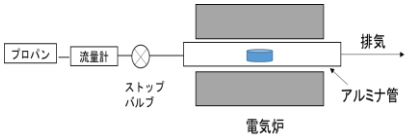


図-１コーキング機器

2.3　コーキング分析

コーキングした試料の炭素の分析を X 線光電子分光装置（XPS: Perkin-Elmer, XPS-1600E）を用いて行った。

3. 実験結果及び考察

3.1　模擬触媒の結晶構造分析

XRD 測定より図-2 に示すごとく H-Y 型と Na-Y 型でゼオライトの結晶構造が変化していないことを確認し、市販触媒の知見より、模擬触媒として H-Y 型を用いた実験を行った。

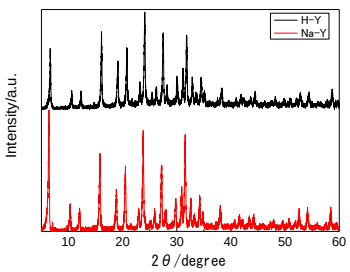


図-2 H-Y 型と Na-Y 型の XRD 測定

3.2　コーキング分析

ディスク表面及び断面の黒化を観測し、H-Y 型は処理前に比較してディスク重量 1.0 g に対し、コーキングした場合の重量変化と比較して水分が約 0.2 g 減少するのと同時に炭素が約 0.2 g 増加しているとの結果を得た。

3.3　XPS 分析結果

図-3 に C1s 軌道の XPS スペクトルの測定結果を示す。H-Y 型はプロパン処理後と窒素処理後を比較すると、プロパン処理後は 284.8 eV の位置に強いピークが観察された。この位置は結晶性のグラファイト炭素と考えられ、プロパン処理によって炭化が進んでいると判断される。また、Na-Y 型についても同様な分析を行った結果、H-Y 型と比較して、高エネルギー側でピークが幅広くなっており、H-Y の炭化とは異なった炭素種の形成が示唆された。

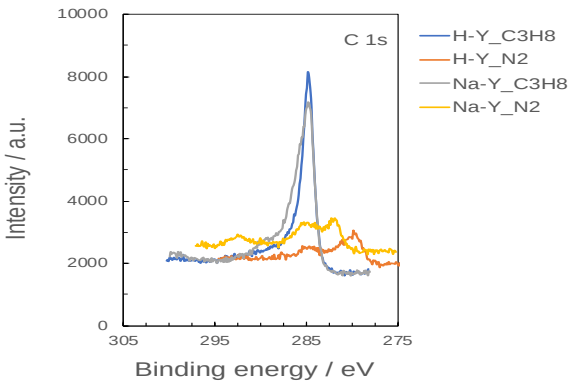


図-3 C1s 軌道の XPS スペクトル

４．まとめ

廉価なカナダ産原油は、高沸点炭化水素を多く含むため、触媒交換を判断するためには簡易で迅速な寿命評価が以前より強く要望されていた。今般、模擬触媒を調製後、炭化実験を行い、XRD 及び XPS で物性評価を行い、寿命評価の可能性を見出した。

（引用文献）
1) 山浦弘之ら, ペトロテック, 39, 1, 47～51(2016)
2) 藤川貴志, 触媒, 60, 5, 279～283(2018)
3) アルベマール㈱製品カタログ
4) グレース㈱製品カタログ

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

油・ガス田における水銀関連情報の集約

INPEX ソリューションズ　金田英伯（かねたひでのり）

1．油・ガス田における水銀の存在

原油・天然ガス中の水銀の存在は、アルン油田やグローニンゲンガス田などで知られていたが、1973年アルジェリア・スキクダで水銀によるアルミニウム部材のアマルガム腐食が原因の爆発事故があって以降、LNG 製造プロセスの前工程として天然ガス中の水銀を除去することは必須となっている。

日本国内においては、一部の製油所に於いてのみ水銀除去がされていたが、2001 年末に沖縄 LP ガス中の水銀による事故が公表されて以降、、石油ガス業界での水銀の存在が大きく顕在化し、業界をあげての対応が大きく進展している。

ほぼ同時期、UNEP(国連環境計画)による水銀/水銀使用製品の輸出入、大気への排出を規制する国際的な動きがあり、水俣条約が 2017 年に発効したことにより、各国での法規制が進められている。図 1 に示す Global Mercury Belts 地域での油ガス田の開発にあたっては、施設面だけでなく、環境面、原油価格への影響等から、水銀対策の検討が重要となってきている。

その一方、生産プラント内での水銀挙動については、未だに不明の部分があり、INPEX 技研ではその研究を実施しており、生産プロセスにおける水銀分配予測モデルを構築しつつある。[1)]

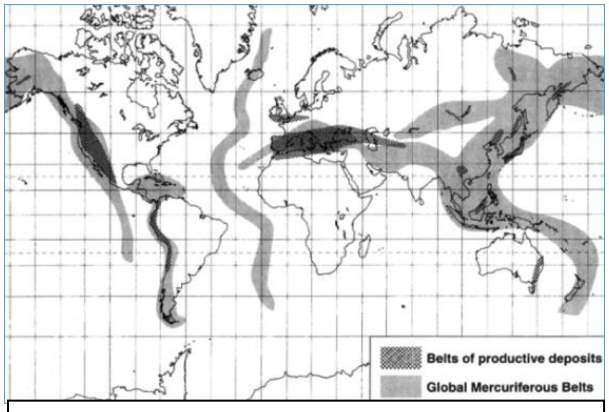


図 1　Global Mercury Belts
出典; Gustin *et al.*, J.Geophys.Res.104 21831- (1999)

2.　水銀関連資料の集約化作業

INPEX 国内操業現場では、1999 年の帝石トッピングプラント・頸城製油所でのナフサ中水銀の除去を皮切りに、各製品のみならず排水・排ガス中の水銀除去も行ってきている。その中で、筆者は各種の水銀除去に関する技術調査、パイロットテストの計画・実施等に携わってきた。当時の技術資料は、経営統合や組織改編等により、各部署に分散していたが、それらを集約化・整理することを目指した。その資料数の推移を図 2 に示す。近年、資料数が少ないことは、操業現場における問題がほぼ解決していると考える。

これらの資料は、技術資料のみならず、水俣条約関連やステークホルダー対応に関する資料類も含んでおり、形態も報告書,契約書,分析結果,メール等と様々であった。将来、同様な問題が起こった際に素早く効果的な対処へと役立ててもらうべく、筆者のコメントを追加するなどの工夫を施した。今回の作業により、長年の水銀問題への対応を通じて培った水銀に関する知識/経験を整理することができたと考える。

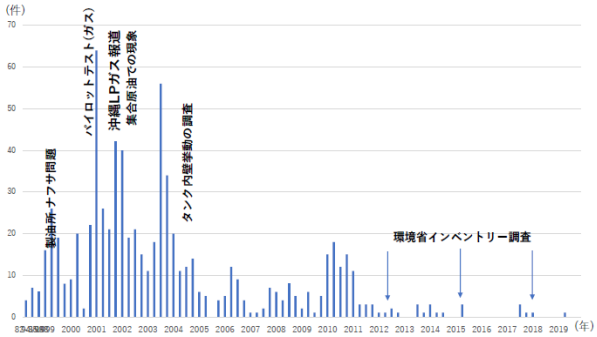


図 2　四半期毎の資料数

3.　油中水銀の形態に関する仮説の提起

今回の集約化作業での成果の一つを示す。油中水銀の形態に関しては、1980 年代から物理・化学的特性に応じて「金属水銀」「イオン状水銀」「有機水銀」と便宜上分類されていたが、後 2 者の化学構造については不明な点が多かった。過去の操業現場で得られた油中水銀の挙動に関する複数の事例を俯瞰することで、化学構造に関する仮説を提起することができた[2)]と考えている。

＜文　献＞

1）第 51 回石油・石油化学討論会 講演要旨集 (2021)　2E18
2）第 49 回石油・石油化学討論会 講演要旨集 (2019)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

水銀除去

[2D05-09] 水銀除去(2)

座長:金田 英伯((株)INPEXソリューションズ)

2021年11月12日(金) 10:30 ～ 11:45 D会場 (函館アリーナ 武道館C)

[2D05] 工業的に使われる不純物除去技術ー微量水銀の除去ー

○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）

10:30 ～ 10:45

[2D06] 遷移金属添加酸化スズを用いたガス状水銀のセンサ応答

○山浦 弘之[1]、小寺 愛梨[1]、八尋 秀典[1] （1. 愛媛大学）

10:45 ～ 11:00

[2D07] 石油精製業の将来と水銀除去の意義

○浜林 郁郎[1] （1. 石油連盟）

11:00 ～ 11:15

[2D08] 水俣条約と水銀廃棄物の適正処理

○岩瀬 博樹[1] （1. 野村興産株式会社）

11:15 ～ 11:30

[2D09] 石油類中の水銀吸着に及ぼす活性炭上の表面酸性官能基の影響

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

11:30 ～ 11:45

©公益社団法人 石油学会

工業的に使われる不純物除去技術－微量水銀の除去－

（ジョンソン・マッセイ・ジャパン(同)）下澤（しもざわ）　健一（けんいち）

1. 緒言

石油化学品製造におけるコストダウンの一つの手段として、安価な原料の使用がある。しかし、安価な原料には水銀を多く含むものがある。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除去が行なわれている。

本報告では、ジョンソン・マッセイが供給している水銀吸着材について、最近の開発動向を紹介する。また、燃焼排ガスからの水銀除去技術についても紹介する。

2. 吸着剤による不純物除去技術

天然資源である天然ガスや原油には、さまざまな不純物が含まれており、これらは精製設備や触媒、環境に望ましくない影響を及ぼすため、除去する必要がある。ジョンソン・マッセイでは、**表 1** のような吸着除去剤を供給している。

表 1. ジョンソン・マッセイの不純物吸着剤

	流体	
除去対象	気相	液相
S	酸化物系吸着剤	酸化物系吸着剤
Cl	Na 系吸着剤	Na 系吸着剤
Hg	金属硫化物系吸着剤	金属硫化物系吸着剤

2.1. 吸着剤による水銀の除去

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技術と吸着剤（**PURASPEC**）を供給している。想定される吸着反応式を次式に示す。

$$2\,MS + Hg \rightarrow M_2S + HgS \qquad M: \text{金属}$$

水銀は不可逆反応によって安定な水銀硫化物に転換され、吸着剤粒子内に捕捉される。運転中は、捕捉された水銀が再び放出されることはない。また、吸着速度が速いため、槽内の吸着境界層の厚さが薄く、吸着槽容積を小さくすることができる。

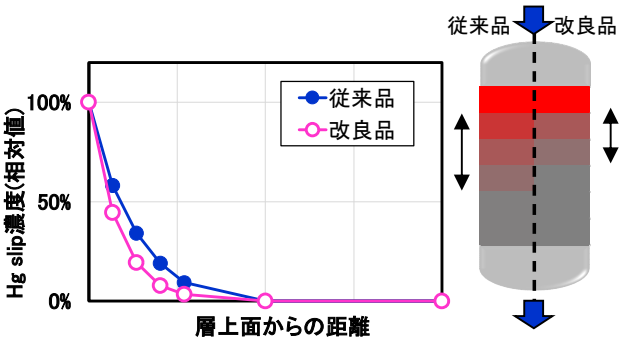


図 1.　吸着速度の改善と吸着境界層厚さ.

2.2. 最近の開発動向

水銀吸着剤使用時の課題の一つとして、使用済み吸着剤の抜き出し時、槽内で吸着剤が凝集・固着して抜き出しに手間がかかるという課題がもたらされた。この原因は流入した水分と考えられているが、このような場合でも、抜き出し時まで凝集しないような吸着剤を開発中である。また、近年の地球温暖化対策への要求に向け、製造時のエネルギー使用量を低減した製品も開発中である。

3. 燃焼排ガスからの水銀の除去

特に石炭を燃料とする火力発電設備や、焼却炉からの排ガスにも微量の水銀が含まれている。この水銀は、触媒上でガス中の酸素により 2 価の水銀に酸化され、後段のアルカリスクラバーで吸収除去されている。ジョンソン・マッセイではプレート触媒を供給している。

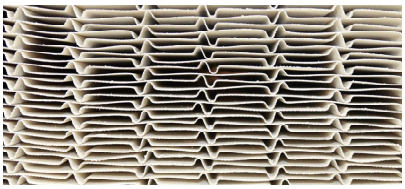


図 2.　プレート型酸化触媒.

4. まとめ

水銀除去用金属硫化物吸着剤は、開発当初から 30 年以上経った現在でも技術的な改良が続けられており、今後も、ハンドリングの改善や温暖化ガス削減に対応した新製品の発表を予定している。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

遷移金属添加酸化スズを用いたガス状水銀のセンサ応答

（愛媛大）○山浦弘之（やまうらひろゆき）・小寺愛梨（こでらあいり）・八尋秀典（やひろひでのり）

1. 緒言　水銀蒸気による健康被害を防ぐためには、小型で安価な水銀検知装置が必要となってくる。現在、市販されている水銀濃度モニタリング装置は、原理に原子吸光を用いた機器分析装置または使い捨ての検知管を利用して測定されており、価格が高価であり、連続的にモニタリングすることが不可能である。従来、報告されているセンサ方式としては、Au のアマルガム化による反応を利用したものが多く、モニタリング用センサとしては応答性の面で不十分である。

我々は、家庭用ガス警報機で広く普及している金属酸化物半導体の抵抗変化を利用する方式で検知可能な水銀センサを新しく提案している [1]。種々の金属酸化物半導体を検討した結果、酸化スズの応答が最も良いことを見出しているが、感度や共存ガスの影響などの改善が必要とされた。

本研究では、種々の遷移金属を酸化スズに添加して、水銀蒸気に対する応答特性に与える影響について検討した。

2. 実験　Snと遷移金属(Ni、Mn、Co)の塩を出発原料とし、クエン酸錯体を利用するゾルゲル法を用いて、600 ℃で5 h焼成して1 mol%の遷移金属を添加したSnO_2を得た。調製した試料をアルミナ管(外径3 mm)に塗布し、600 ℃ で3 h焼結してセンサ素子を作製した。センサ特性は100 cm^3/minのベースガスの空気と7 mg/Nm^3のHg蒸気を含む被検ガスの空気を切り替えて測定した。センサ感度(S)はベースガス中の抵抗(R_b)を、Hgを含む被検ガス中の抵抗(R_g)で割った値と定義した。

3. 結果および考察　図1に、ゾルゲル法を用いて遷移金属を添加して調製したSnO_2のXRDパターンを示す。遷移金属を1 mol%添加したSnO_2は、遷移金属を添加していないSnO_2と一致するパターンのみを示し、添加金属に由来するピークは認められなかった。

図2にNi、Mn、Coを添加したSnO_2と金属添加なしのSnO_2のHgに対する感度の温度依存性を示す。縦軸の感度Sが1より大きいときに、水銀を含む被検ガス中(R_g)で抵抗が減少する応答を示したことを意味している。水銀ガス中で金属を添加していないSnO_2は、100~400 ℃の範囲でHg応答を示し、150 ℃ で最も高い感度（S =2.4）を示した。これに対し、金属を添加したものは、いずれも250 ℃で感度が最大となった。添加なしのSnO_2と比較してCo、Mn添加では感度がわずかに低下したのに対し、Ni添加では200 ℃～250 ℃付近で感度が3以上の値となり増感作用を示すことがわかった。

1)　山浦弘之，白石皓士，山口修平，八尋秀典，第 47 回石油・石油化学討論会, 1D06 (2017).

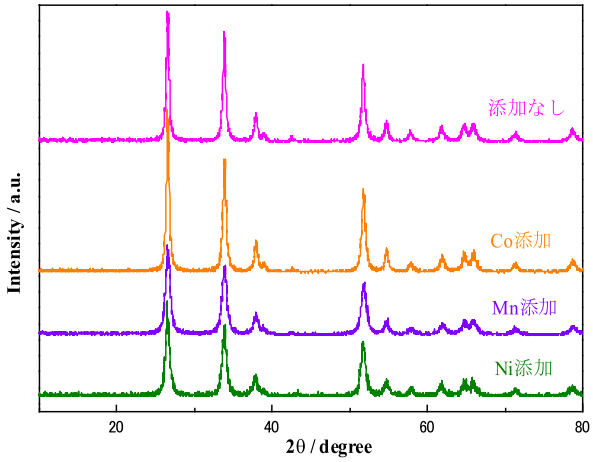


図 1　金属ドープした SnO_2 の XRD パターン

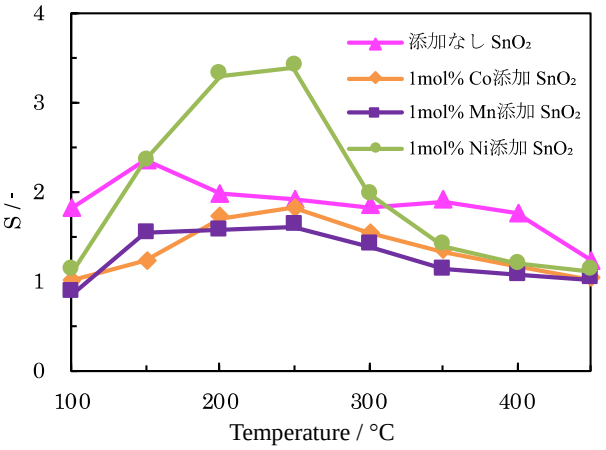


図 2　SnO_2 素子のセンサ応答の水銀濃度依存性

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

石油精製業の将来と水銀除去の意義

はまばやし いくお
（石油連盟広報室　浜 林　郁 郎）

1. 緒言

2020 年、世界の主要国は相次いで 2050 年を目途に CO2 排出ゼロを目指す「カーボンニュートラル」を宣言し、可能な限りの省エネルギーの実現に加え、化石燃料の使用低減とその代替としての再生可能エネルギーの開発や水素利用の拡大、自動車の EV 転換、CCUS による CO2 の封じ込め・再利用、CO2 を出さない合成燃料の開発などを促進させることを言明した。

さらに、2050 年時点でのカーボンニュートラルを実現するため、IEA(国際エネルギー機関)は「Net zero by 2050」を 2021 年 5 月に公表し、その中において化石燃料の使用は 2050 年に全体の 20%強となり、中でも石炭の需要は 90%減少、天然ガスは 55%、石油は 75%減少すること、これに対応する石油・天然ガス資源の開発には新規投資は必要がなく、洋上風力や水素、CCUS 等に産業技術を転換するよう提言している。

2. 石油需要と石油産業の現状と将来分析

上記分析に対して、IEA が毎年発行する「世界エネルギー見通し」[1] ならびに（一財）日本エネルギー経済研究所のエネルギー見通し[2] によると、今後の石油（液体燃料）需要は、新型コロナウイルスの感染拡大による需要の一時的な停滞を脱し、2022～2023 年には 2019 年水準を回復し、その後も微増基調を続けると予測されている。

カーボンニュートラルを実現するためには、この需要の大半を CO2 フリーの他のエネルギー源に転換する必要があるわけで、その中で石油精製業の果たす役割を明確化することが重要である。

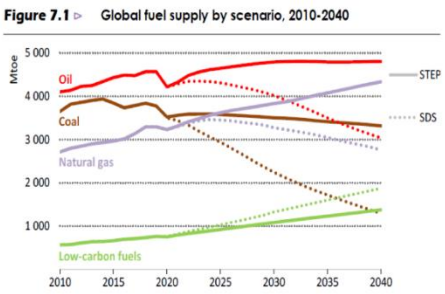
3. 石油精製業の課題と水銀除去

石油精製業は、供給する製品の CO2 削減に資する新技術の開発に加え、旧来からの石油製品も安定的に環境負荷を低減しつつ供給することが引き続き求められる。一方で、新規の原油開発は次第に縮小し、その結果、精製業者の原油の選択肢は徐々に狭められる公算が強い。その中にあって、従来製品の供給に関しては、国際競争力を維持しつつ事業を継続するために、水銀除去装置等を含む設備高度化を通じた柔軟な精製対応を確立しておく必要があるものと考えられる。

4. まとめ

カーボンニュートラルに向けた石油産業の将来には悲観的な見解も多く見受けられる。しかしながら、脱炭素化が求められる場合であっても、水素供給や合成燃料の供給に関しては、石油精製業に一日の長があり、既存サプライチェーンの維持も合わせると、2050 年に向けても石油産業が果たす役割は依然として大きいものと考えられる。

1) International Energy Agency: World Energy Outlook 2020 (WEO2020)
2) （一財）日本エネルギー経済研究所: IEEJ Outlook 2020



出所：WEO2020

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

水俣条約と水銀廃棄物の適正処理

（野村興産㈱）岩瀬（いわせ）　博樹（ひろき）

１．はじめに

水銀に関する水俣条約（以下、「水俣条約」という。）は、2013 年 10 月に熊本市・水俣市で開催された外交会議において採択され、2017 年 8 月 16 日に発効した。この条約は、水銀及び水銀化合物の人為的排出から人の健康及び環境を保護することを目的としており、採掘から流通、使用、廃棄に至る水銀のライフサイクル全体にわたる適正な管理と排出の削減を定めるものである。野村興産㈱は、1973 年の創業以来、水銀製錬に関する技術を基盤に、使用済み乾電池・蛍光ランプをはじめとした様々な水銀廃棄物の適正処理を行ってきた。本項では、野村興産㈱の水銀廃棄物処理及び水銀の安定化・固型化処理について紹介する。

２．水銀廃棄物

水俣条約以前の廃棄物処理法では、特定の施設から排出されるもので水銀の溶出量が判定基準（水銀は 0.005 ㎎/ℓ）を超過する汚泥等が、特別管理産業廃棄物として管理されてきた。水俣条約を踏まえた 2015 年の廃棄物処理法改正により、廃水銀等、水銀含有ばいじん等、水銀使用製品産業廃棄物が新たに定義された。水銀含有ばいじん等の基準値は、水銀を 15mg/kg を超えて含有するものと定義されており、水銀の含有量に着目した定義が行われた。

３．野村興産㈱の水銀廃棄物処理

野村興産㈱の主要事業所であるイトムカ鉱業所は北海道北見市に位置する。イトムカとはアイヌ語で光り輝く水を意味していると言われ、かつては東洋一の水銀鉱山として栄えた場所である。イトムカ鉱業所では、多段式焙焼炉（ヘレショフ炉）及びロータリーキルンを用いて、水銀廃棄物を焙焼処理している。焙焼により水銀を気化させ、気化した水銀を排ガス処理工程で冷却し、水銀を回収する。回収した水銀は精製工程を経て製品化される。焙焼処理後の残渣は、溶出試験を実施した後、自社敷地内にある管理型最終処分場に埋立処分する。水銀廃棄物の 2020 年度の受入実績は、33,400ｔで、内訳は乾電池が 16,700t、蛍光灯が 9,000t、その他の水銀廃棄物が 7,700t であった。

その他の水銀廃棄物のうち、660t は東南アジア地域の石油・天然ガス産業由来の水銀廃棄物である。これら海外の水銀廃棄物は、有害廃棄物の国境を超える移動及びその処分の規制に関するバーゼル条約に従って、輸入し処理を行っている。

４．安定化・固型化処理

焙焼処理後に回収した水銀は製品化しているが、水俣条約では水銀の使用を制限しており、回収した水銀が余剰となることが見込まれる。そのため、回収した水銀を環境上安全な方法で処理・処分することが必要となる。廃棄物処理法では水銀を硫化・固型化した後に埋立処分することと規定している [1]。固型化したものについて埋立判定基準を満たさない場合は遮断型最終処分場で処分し、埋立判定基準を満たす場合は埋め立てる処理物に雨水が浸入しないような措置などの追加的措置をとった管理型最終処分場で処分することになる。

５．今後の展開

水俣条約発効から 4 年が経過した。諸外国においても、水銀廃棄物処理に関する制度づくりが進んできている。特に東南アジア諸国を対象とし、海外への取り組みを展開していきたい。

参考文献

1）環境省　水銀廃棄物ガイドライン　第 2 版

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

石油類中の水銀吸着に及ぼす活性炭上の表面酸性官能基の影響

(愛媛大*・IH テクノ**) ○中西祐樹(なかにしゆうき)*・山浦弘之(やまうらひろゆき)*・高橋昂佑(たかはしこうすけ)*・山口修平(やまぐちしゅうへい)*・八尋秀典(やひろひでのり)*・幾島將貴(いくしままさたか)**・幾島嘉浩(いくしまよしひろ)**

1. 緒言

原油や天然ガス中に存在する水銀はそれぞれの精製過程において配管部材の腐食や触媒の劣化を引き起こすため, 活性炭による吸着除去が用いられている. 市販活性炭には硫黄やハロゲンなどの化合物を添加することで水銀除去性能を増加させた添着炭が用いられることが多いが, 有害物の生成や溶出の恐れから無添着炭の利用が望まれている.

我々は, これまでに種々の市販活性炭を用いたヘキサン中での水銀吸着において比表面積やマイクロ孔容積, 酸性官能基量といった因子が吸着量に関与していると推定しているが [1], 原料や製法の違う市販活性炭間の比較では明確に因子を決定するのは困難である. そこで, 本研究では酸性官能基が水銀吸着に及ぼす影響を具体化するために, 酸性官能基量を変化させた吸着剤を調製し, ヘキサン中での水銀吸着性能を評価した.

2. 実験

2.1 活性炭の熱処理

活性炭の表面酸性官能基量を制御するために, 石炭由来の市販活性炭を N_2 流通雰囲気下において 400, 700, 900 ℃で 5 h 熱処理した. 活性炭の比表面積は BET 法, 表面酸性官能基量は Boehm 滴定法を用いて求めた.

2.2 水銀吸着試験

バッチ式吸着試験によりヘキサン中の水銀除去を行った. 既知の濃度（約 0.5 mg/L）の金属水銀含有ヘキサン溶液 20 mL と吸着剤 0.01 g を三角フラスコに加え, 25 ℃, 3 h 攪拌し, 反応後の溶液の水銀濃度を原子蛍光分析装置（PE-1000, NIC）にて測定し, 吸着剤 1 g あたりの水銀吸着量 q（μg/g）を求めた.

3. 結果と考察

市販活性炭を N_2 雰囲気下で熱処理した試料の比表面積及び Boehm 滴定により定量した酸性官能基量を Table 1 にまとめた. 比較のために熱処理なし（None）の試料も示している. 熱処理温度に対して比表面積はほぼ変化していないのに対し, 酸性官能基量は処理温度が高くなるにつれて減少し, 900℃処理では, 処理前の約 1/2 となった. 従って, 今回の N_2 雰囲気下 400-900℃の熱処理は活性炭の細孔構造にはほぼ影響を与えずに, 酸性官能基量のみを制御できたと考えられる.

これらの試料を用いてヘキサン中で水銀吸着実験を行った. 得られた水銀吸着量と酸性官能基量の関係を Fig. 1 に示す. ヘキサン中での水銀吸着量は酸性官能基量の増加とともに増加し, 酸性官能基が水銀吸着量を決める重要な因子の 1 つであることが確かめられた.

Table 1 Characterization of activated carbon

Treatment temperature (℃)	Surface area (m^2/g)	Amount of Acidic functional groups (mmol/g)
None	1320	0.60
400	1337	0.54
700	1338	0.40
900	1352	0.30

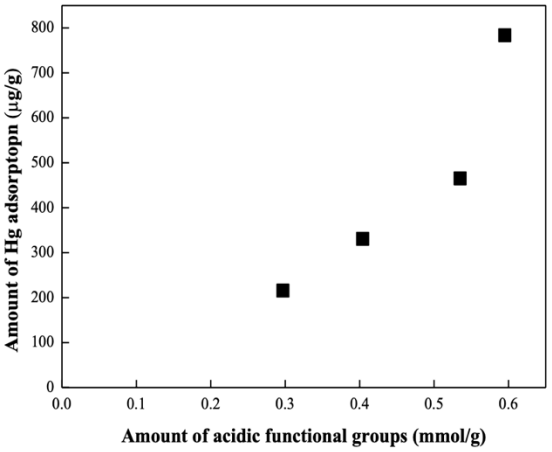


Fig. 1 Relationship between the amount of acidic functional groups and the amount of adsorbed Hg

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

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

石油化学

[2F07-10] 石油化学(1)

座長:佐藤 一仁(コスモ石油(株))

2021年11月12日(金) 10:45 〜 11:45 F会場 (函館アリーナ スタジオB)

[2F07] オキシ硫酸チタン(IV)とジルコニウムプロポキシドとの固–液界面反応による硫酸化チタニア–ジルコニア固体酸の合成

〇松橋 博美[1] （1. 北海道教育大学）

10:45 〜 11:00

[2F08] YNU-5の酸性質に対する脱アルミニウムとイオン交換の影響

〇福井 萌麗[1]、森脇 優[1]、辻 悦司[1]、菅沼 学史[1]、片田 直伸[1] （1. 鳥取大学工学部附属グリーンサスティナブルケミストリー研究センター）

11:00 〜 11:15

[2F09] パラフィンのクラッキングにおける骨格内元素の反応性への影響

〇志村 泰充[1]、大類 有基[1]、稲垣 怜史[1]、窪田 好浩[1] （1. 横浜国立大学）

11:15 〜 11:30

[2F10] ナフタレンのメチル化に対する12-ringゼオライトの触媒作用

〇森脇 優[1]、福井 萌麗[1]、辻 悦司[1]、菅沼 学史[1]、片田 直伸[1] （1. 鳥取大学工学部付属GSC研究センター）

11:30 〜 11:45

©公益社団法人 石油学会

オキシ硫酸チタン(IV)とジルコニウムプロポキシドとの固–液界面反応による硫酸化チタニア–ジルコニア固体酸の合成

（北海道教育大）○松橋（まつはし） 博美（ひろみ）

１．緒言

固体超強酸である硫酸化ジルコニアなどの硫酸化金属酸化物は，一般に無定形の金属酸化物や水酸化物表面に硫酸イオンを導入し，高温で焼成することにより合成する[1]。活性は，担体の金属酸化物あるいは水酸化物の物性や硫酸イオンの導入方法，焼成温度に強く影響される[1,2]。我々は，結晶水を持つ金属水酸化物とアルコキシドとの固－液界面での反応により，高活性な複合酸化物固体塩基が合成できることを報告した[3]。本研究では，オキシ硫酸チタン(IV)とジルコニウムプロポキシドとの固–液界面反応で硫酸イオンを含む金属酸化物前駆体を合成し，高温で焼成するという簡便な合成法で活性な固体酸が合成できることを明らかにした。

２．実験

硫酸化チタニア－ジルコニア（SO_4^{2-}/TiO_2–ZrO_2）は以下の方法で合成した。オキシ硫酸チタン(IV)（$TiOSO_4 \cdot 2H_2O+H_2SO_4$）を乳鉢に量り取り，酢酸エチルに懸濁させ，これにジルコニウムプロポキシド（$Zr(OC_3H_7)_4$）を，モル比 1:1 となるように加え懸濁液とし，20 分間混錬した。懸濁液を三角フラスコに移し 333～343 K で 1 時間加熱し，ろ過の後 373 K で 1 時間乾燥させ，さらに 773～1023 K で空気中 2 時間焼成し触媒を得た。触媒は，アンプル管に熱時封管し保存した。酸触媒活性は，エタノールの脱水反応で比較をした。反応は流通系で行い，触媒 50 mg を充填後，He を 20 mL/min で流通させ 523 K で前処理し， 273 K での飽和蒸気としたエタノールを反応温度 443 K で流通させた。乾燥後の試料について熱重量分析を行い，XRD を測定した。

３．結果および考察

SO_4^{2-}/TiO_2–ZrO_2 の，エタノールの脱水反応の活性に対する焼成温度の影響を Fig. 1 に示す。生成物はジエチルエーテルとエチレンで，全ての活性化温度でジエチルエーテルに高選択性で，エチレンの生成量は非常に少なかった。活性は活性化温度 773 K から徐々に上昇し，923 K で最高となり，973 K で急激に減少し，1023 K でほぼ完全に失活した。硫酸化金属酸化物固体酸では，硫酸根の分解温度直前で最高活性となり，分解によって急激に低下することが知られていて[2]，SO_4^{2-}/TiO_2–ZrO_2 でも非常に良く似た傾向が見られた。最高活性を示す活性化温度は，硫酸化ジルコニア（923 K）と同じで硫酸化チタニア（798 K）より高温であった。

SO_4^{2-}/TiO_2–ZrO_2 について XRD を測定したところ，773 K で焼成した試料では TiO_2（アナターゼ型）の強度の低いピークの他，2theta=20～37°に比較的大きなハローが見られた。焼成温度 873 K では，ハローは消失し ZrO_2（正方晶）が現れた。活性が低下する 973 K では，TiO_2（アナターゼ型）と ZrO_2（正方晶）に加えて ZrO_2（単斜晶）が見られるようになった。しかし，973 K での加熱でも TiO_2（ルチル型）が見られないことから，複合により結晶構造の熱安定性が向上していることが分かった。

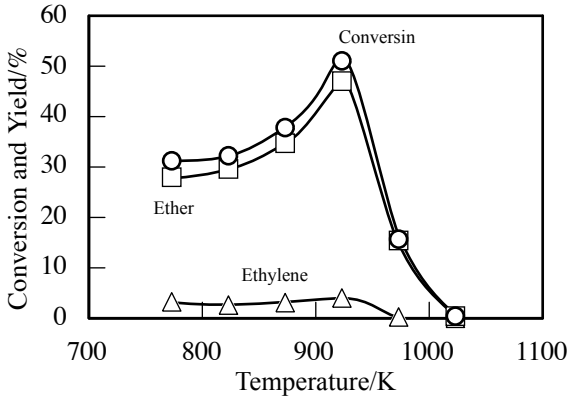


Fig. 1 Change of ethanol dehydration activity of SO_4^{2-}/TiO_2-ZrO_2 against activation temperature.

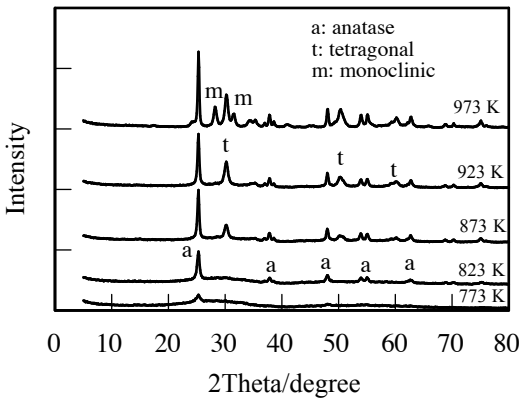


Fig. 2 XRD profiles of SO_4^{2-}/TiO_2-ZrO_2 activated at various temperatures.

1) K. Arata, *Adv. Catal.*, **37**, 165 (1990).
2) H. Matsuhashi, *et al.*, *Appl. Catal. A: Gen.*, **360**, 89 (2009).
3) H. Matsuhashi, K. Sato, S. Misu, K. Yoshida, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **63**, 20 (2020).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

YNU-5 の酸性質に対する脱アルミニウムとイオン交換の影響

(鳥取大 GSC)○福井萌麗・森脇優・辻悦司・菅沼学史・片田直伸

1. 緒言

YNU-5 (YFI 構造) ゼオライト[1] は，内部でつながる 2 次元 12-ring と twin 8-ring，これらとシリケート 1 層で隔てられた single 8-ring を持ち，大細孔 (12-ring) からアクセス可能な強 Brønsted 酸点を持つ[2]．本研究では YNU-5 の酸性質に対する脱 Al やイオン交換の影響を解析した．

2. 実験

既報[1]の通り有機構造規定剤(OSDA)，Na，K 存在下で合成し，焼成により OSDA を除去した YNU-5 を，(Na+K)-YFI と表記する．イオン交換は，濃度の異なる NH_4NO_3 溶液に(Na+K)-YFI を加えて 343 K で 4 h 行った．後述の測定時には前処理で NH_4 を H に転換したため，以後 in-situ (Na+K+H)-YFI と表記し，末尾には誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP) を基に算出した 1-(Na+K)/Al を示している．さらに，(Na+K)-YFI 量に対して 2 倍量の NH_4NO_3 を用いて 2 回イオン交換したサンプルは in-situ H-YFI と表記する．deAl-YFI は，1 mol dm^{-3} の HNO_3 溶液に(Na+K)-YFI を浸し，403 K で 24 h 還流[3]することで脱 Al して得た．化学組成は ICP で測定し，酸性質はアンモニア IRMS-TPD[4]で測定した．量子化学計算では YFI 骨格の単位格子に結晶学的位置の異なる 1 組の Al と対カチオン(H or NH_4)を含むモデル全てについて，HCTH407 汎関数を用いて最適化構造とエネルギーを求めた．

3. 結果および考察

Fig. 1 に示すように，2 ロットの(Na+K)-YFI はやや異なる Brønsted 酸のアンモニア脱離エンタルピー (以後 ΔH) 分布を示し，OSDA の除去により発現したと考えられる Brønsted 酸点が広い ΔH 範囲に渡って観察された．NH_4NO_3 水溶液でイオン交換をすると，イオン交換率[1-(Na+K)/Al]が高くなるに従って ΔH < 140 kJ mol^{-1} の弱い Brønsted 酸点が先

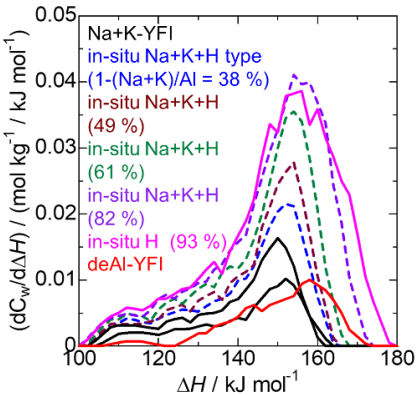


Fig. 1 各 YNU-5 の Brønsted 酸強度分布実測値

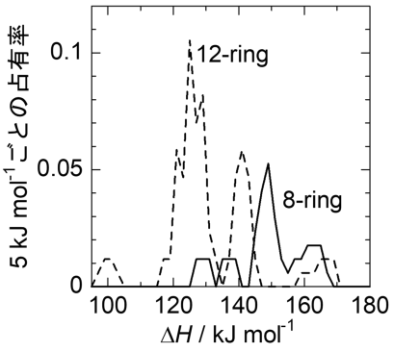


Fig. 2 Brønsted 酸強度分布の量子化学計算値

に増加し，1- (Na+K)/Al = 61 %まででほぼ飽和し，ΔH = 140～160 kJ mol^{-1} の強い Brønsted 酸点が後に増加する傾向にあった．さらに ΔH > 170 kJ mol^{-1} の非常に強い Brønsted 酸点が in-situ H に見られた．このように，イオン交換により弱い Brønsted 酸点から優先的に発現することがわかった．脱 Al した YNU-5 では，Brønsted 酸量と Al 量ともに減少した．脱 Al 後も強弱にわたって全体に Brønsted 酸点は減少したが，元々数の少なかった ΔH = 100～140 kJ mol^{-1} の弱い Brønsted 酸点はほぼ消失した．

YFI 構造の 2 次元 12-12-8-ring network と 1 次元 single 8-ring は原子一層分を隔てて隣接しており，O 原子の向きによって H の突き出す方向は single 8-ring と 12-12-8-ring に分類できる．量子化学計算によりこれらの ΔH を見積もると，Fig. 2 の通り，12-12-8-ring に突き出た H では ΔH = 120～140 kJ mol^{-1}，8-ring では ΔH = 140～170 kJ mol^{-1} に分布していた．以上の結果から，イオン交換は 12-12-8-ring から進行し，弱い Brønsted 酸点から優先的に発現したと考えられる．また，脱 Al によってもともと数の少ない 12-12-8-ring 内の弱い Brønsted 酸点はほぼ消滅したと考えられる．

謝辞

横浜国立大の窪田好浩先生にご議論いただいた．本研究の一部は JST CREST JPMJCR17P1 および科研費 16H04568 の補助を受けた．

1) Nakazawa, N. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7989 (2017)
2) 山本ら，第 126 触媒討論会，1F16 (2020)
3) Nakazawa, N. et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **280**, 66 (2019)
4) Suganuma, S. et al., *Mol. Catal.*, **435**, 110 (2017)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

パラフィンのクラッキングにおける骨格内元素の反応性への影響

（横浜国大）○志村泰充・大類有基・稲垣怜史・窪田好浩
（しむらやすみつ　おおるいゆうき　いながきさとし　くぼたよしひろ）

1. 緒言

近年, CO_2の還元を経てからFischer-Tropsch (FT) 合成により, 燃料となる炭化水素を合成する試みがある. FT合成では, Anderson-Schulz-Flory則に従って炭素数 20以上のワックス成分が副生してしまう. このワックス成分を液体燃料に導くには, ゼオライトなどの固体酸触媒によるクラッキングが有効である. しかし酸強度の高いゼオライトを用いると, 低級炭化水素 (C2～C4) へのクラッキングが進行してしまうため, 生成物分布を変えるには固体酸触媒の酸強度を制御する必要がある.

本研究では, アルミノシリケートからなるZSM-5ゼオライトより一般に酸強度が低いことが知られているボロシリケートのうちMFI骨格を持つゼオライト系物質(B-MFI)を合成し, 酸触媒とした. ZSM-5およびB-MFIそれぞれをPt/SiO_2と混合し, H_2共存下でヘキサンおよびドデカンのクラッキングに適用して, 両者の活性と選択性を比較した.

2. 実験

既報[1]に従い, SiO_2微粒子 (Aerosil 380) に対してPtとして1.0 wt%（5.13×10^{-2} mmol/g-SiO_2相当）のPt源を蒸発乾固法で含浸担持した. Pt源として$Pt(NH_3)_2(NO_3)_4$水溶液を用いた. 乾燥後, H_2流通下, 600ºCで5 h還元処理し, Pt/SiO_2を得た.

コロイダルシリカ（スノーテックスS）, NaOH水溶液, H_3BO_3, TPABr, H_2O (Milli-Q) を用い, 1.0 SiO_2–0.4 H_3BO_3–0.6 TPABr–0.6 NaOH–73 H_2Oの組成を持つゲルを調製した. これを150 mLオートクレーブに移し, 170ºCで46 h, 20 rpmで水熱合成を行った. 得られたサンプルをろ過, 洗浄, 乾燥後, 550ºCで6 h焼成した. 続いて0.5M NH_4NO_3水溶液中で80ºCで24 h処理することを3回繰り返しNH_4^+/[B]-MFIを得た.

ヘキサンのクラッキングを固定床流通反応装置を用いて実施した. 触媒にはH^+/ZSM-5 (JRC-Z5-90H, Si/Al = 45) およびNH_4^+/[B]-MFI (Si/B = 123) にPt/SiO_2を2:1の重量比で物理混合したものを使用した. 石英管に触媒を150 mg充填し, He流通下600ºCで1 h前処理を行った. キャリアガスにH_2を用い, ヘキサンの分圧を5.0 kPa, W/Fを19.8 g-cat h/molとした. 反応は600ºCで305 min行い, 生成物を50 minおきにサンプリングし, GC (FID) で分析した.

ドデカンのクラッキングも固定床流通反応装置により実施した. 石英管に触媒を30 mgまたは150 mg充填し, He流通下450ºCで1 h前処理を行った. キャリアガスにH_2を用い, ドデカンの分圧を24 kPaとし, 反応は300ºC, 400ºCでそれぞれTime on stream (TOS) 70 minまで行った. 反応開始後生成物は35 minと70 minに冷却したデカリンへ溶解させトラップし, GC (FID) で分析した. このとき内標準物質としてビフェニルを用いた. またトラップできなかった気体成分もシリンジで採取し, GC (FID) で分析した.

3. 結果と考察

COパルス測定からSiO_2に担持されたPtの粒子径は約2.0 nmであることがわかった.

NH_3-TPDよりH^+/ZSM-5に比べてH^+/[B]-MFIの酸量が少ないことがわかった. またH^+/[B]-MFIでは酸強度が低いことが示唆された.

ヘキサンのクラッキングにおいて触媒にZSM-5 + Pt/SiO_2を用いたとき, 転化率は95%程度であった. 一方で[B]-MFI + Pt/SiO_2を用いたときの転化率は35%程度であり, ZSM-5の系に比べて[B]-MFIの系の活性が低いことが示された.

ドデカンのクラッキングの結果をFig. 1に示す. [B]-MFI系触媒よりZSM-5系の方が転化率が高く, ヘキサンのクラッキングと同様の傾向となった. またトラップで回収できた気体成分については, いずれの触媒系でもC3～C5が主成分であり, 生成物分布に大きな違いは見られなかった. したがってMFI構造をもつゼオライトを触媒とすると, C3～C5の炭化水素が反応初期から生成していることが推測される.

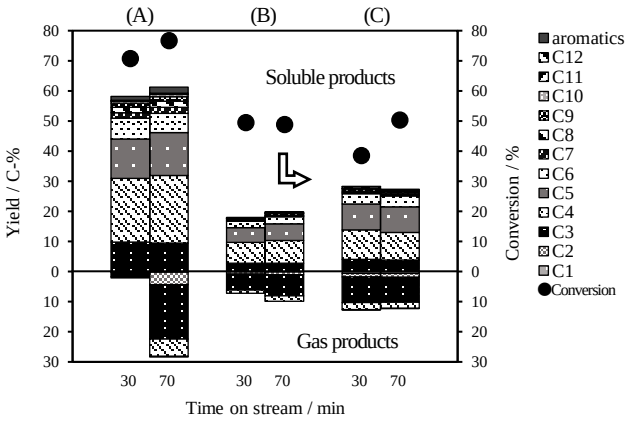


Fig. 1. Conversion and yield in the catalytic cracking of *n*-dodecane at 400ºC. (A) ZSM-5 + Pt/SiO_2 (W/F = 3.3), (B) ZSM-5 + Pt/SiO_2 (W/F = 0.66), (C) B-MFI + Pt/SiO_2 (W/F = 3.3).

4. 参考文献

[1] T. Arakawa, H. Seki, M. Ohshima, H. Kurokawa, H. Miura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, 627 (2009)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

ナフタレンのメチル化に対する 12-ring ゼオライトの触媒作用

（鳥取大）　○森脇優（もりわきゆう），福井萌麗（ふくいもえり），辻悦司（つじえつし），菅沼学史（すがぬまさとし），片田直伸（かただなおのぶ）

1. 緒言

原油や light cycle oil 中の多環芳香族は内燃機関の燃料や化学原料としては適していないが，単環芳香族と同様にアルキル化・トランスアルキル化に有効な固体酸触媒を見出すことができれば，多環芳香族を化学製品として利用できるようになり，原油の有効利用率が上がると期待される．これは原油の消費量の低減を通じて CO_2 の減少をももたらす．YFI 型ゼオライトは Kubota らによって新規合成された 12-ring を持つゼオライトで [1]，DTO (dimethylether to olefin)反応 [2]やアルカンクラッキング [3]に活性を持つ．また，我々の研究で YFI 型ゼオライトは 12-ring から到達可能な場所に強い Brønsted 酸点を持っている [4]ことがわかっている．このゼオライトの登場によって，さまざまな強さの Brønsted 酸点を持つ大細孔固体酸触媒が出揃ったので，本研究では，さまざまな固体酸触媒を用いてナフタレンのメチル化反応を行い，細孔特性・酸性質と活性・選択性の関係を調査した．

2．実験

YFI 型ゼオライト($Si/Al_2=18.7$)は既報 [1]に従って合成，焼成，イオン交換，また焼成後の YFI 型ゼオライトを 1 mol dm^{-3} の硝酸中 403 K のオイルバス中で 24 h 還流して $Si/Al_2=66.3$ まで脱 Al した [1]．*BEA 型ゼオライト(HSZ-930NHA，東ソー，$Si/Al_2=28$)，MOR 型ゼオライト(JRC-Z-HM20(5)，触媒学会参照触媒，$Si/Al_2=20$)，MFI 型ゼオライト(NH_4-ZSM-5，水澤化学 Ex-122，$Si/Al_2=30$)，アモルファスシリカアルミナ(N631-L，日揮触媒化成，$Si/Al_2=11$)も用いた．反応は固定床流通式で行った．触媒 0.1 g を内径 10 mm のガラス製反応管に入れ，N_2 流中で 773 K で 1 時間前処理を行った．反応温度である 673 K まで下げた後，ナフタレン:メタノール:メシチレン mol 比 1 : 4 : 4 の溶液をナフタレンの流速が 5.64×10^{-4} mol h^{-1} になるように流して，4-メチルヒドロピランを捕集溶媒に用いて 273 K で生成物を捕集した．生成物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分析した．

3．結果と考察

Fig. 1 にナフタレンの転化率を示す．MFI 型ゼオライトには活性はほとんどなかった．MOR 型ゼオライト，アモルファスシリカアルミナは低活性であった．YFI 型ゼオライトは流通初期に高い活性を示したが，速やかに劣化した．*BEA 型ゼオライトは比較的高い活性を示した．

MFI 型ゼオライトが活性を示さないのは，10-ring (直径 0.5 nm)を有するが 12-ring 以上の細孔を持たず，ナフタレンが 10-ring に入らないためと考えられる．MOR 型ゼオライトやアモルファスシリカアルミナは 12-ring (0.6 nm)以上の大きさの細孔内に弱い Brønsted 酸点を持つので，活性を示したと考えられる．YFI 型ゼオライトでは，12-ring から到達可能な場所にある強い Brønsted 酸点 [4]がコ

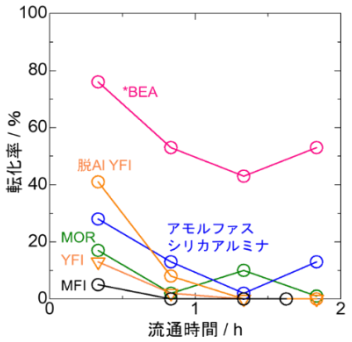


Fig. 1　ナフタレンの転化率の経時変化

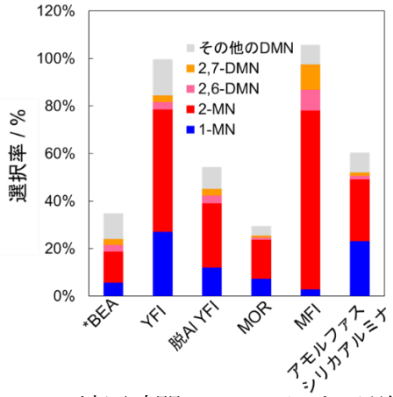


Fig. 2　流通時間 0.25 h における選択率

ークの生成を促進したため，触媒劣化が速かったと推測される．*BEA 型ゼオライトは 12-ring に YFI 型ゼオライトよりは弱い Brønsted 酸点を持ち [4]，これが比較的高い活性を示したと考えられる．

Fig. 2 には選択率を示す．ゼオライト上では 2-メチルナフタレン，2,6-ジメチルナフタレン，2,7-ジメチルナフタレンの選択率が高かった．ゼオライトではミクロ細孔内(これらのゼオライトでは最大 0.6 nm)で反応が起こったため，2-メチルナフタレン及び 2-メチルナフタレンがさらにメチル化された生成物が多かったと考えられる．一方，アモルファスシリカアルミナでは 1-メチルナフタレンの選択率が高かった．これはメソ細孔(N631-L では 3 nm)で反応が起こったためと考えられる．

謝辞　本研究の一部は JST-CREST(JPMJCR17P1)，科研費(21H01717)の支援で行われた．

1) Nakazawa, N. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7989 (2017).
2) Liu, Q. et al., *Materials*, **13**, 2030 (2020).
3) Liu, Q. et al., *Chem. Lett.*, **50**, 1725 (2021).
4) 山本ら，第 35 回ゼオライト研究発表会，C20，(2019).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

石油化学

[2C20-23] 石油化学(2)

座長:雨宮 正臣(（一財）石油エネルギー技術センター)

2021年11月12日(金) 15:30 ～ 16:30 C会場 (函館アリーナ 武道館A)

[2C20] エタノールからのブタジエンの直接合成における ZnMg/SBA-15 触媒に対する活性中心の相乗効果への洞察

○王 康洲[1]、楊 國輝[1]、椿 範立[1] （1. 富山大学）

15:30 ～ 15:45

[2C21] 炭素-酸化物複合担体担持 Fe, Coおよび Ni触媒によるフェノール水の水熱ガス化反応

○五島 興恒[1]、橋本 忠範[1]、石原 篤[1] （1. 三重大学大学院工学研究科）

15:45 ～ 16:00

[2C22] Pt担持ゼオライト系触媒を用いる長鎖 n-パラフィンの水素化異性化・分解反応制御

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

16:00 ～ 16:15

[2C23] 重質芳香族油を原料とした環境対応ナフテン溶剤の製造

○加藤 睦美[1]、栢木 翔太[1]、鈴木 裕也[2]、吉田 俊男[1]、大塩 敦保[1] （1. コスモ石油株式会社　中央研究所　燃料石化グループ、2. コスモ石油株式会社　中央研究所　分析センター）

16:15 ～ 16:30

©公益社団法人 石油学会

Insights into Synergistic Effect of Active Centers over ZnMg/SBA-15 Catalyst in Direct Synthesis of Butadiene from Ethanol

(University of Toyama) ○Kangzhou Wang, Guohui Yang, Noritatsu Tsubaki

1. Introduction

Butadiene is a key platform for production of synthetic rubber, synthetic resin, nylon, etc. At present, butadiene is mainly produced by steam cracking of naphtha from petroleum resource.[1)] However, due to the rapid depletion of petroleum reserves, it is highly desirable to explore new approaches that utilize renewable carbon resources for butadiene production. Ethanol, as a renewable carbon resource, can be produced by fermentation of sugar-rich wastes and carbonylation of methanol or dimethyl ether[2)]. Therefore, compared with the traditional butadiene production from naphtha cracking, conversion of ethanol to butadiene (ETB) would be a promising approach to mitigate the crisis of butadiene shortage in the future. Functionalized catalysts with multiple active centers have been studied in direct ETB conversion. However, it is still a considerable challenge to control synergistic effect of the multiple active centers.

Here, we synthesize a series of MgO/SBA-15 catalysts with ZnO addition (denoted as ZnMg/SBA-15-based catalysts), by using different preparation methods. To get a deep insight into the synergies of active centers, we analyse these ZnMg/SBA-15-based catalysts via multiple characterization techniques, and evaluate their catalytic performance of the direct ETB reaction. The results show that ZnMg/SBA-15-Hexane catalyst, prepared by n-hexane solvent, produce an excellent selectivity of butadiene and high stability. The ZnO addition plays an important role in controlling acid-base properties and improving the synergies of various active centers.

2. Experimental

The mesoporous silica, SBA-15, was prepared by hydrothermal synthesis[3)]. ZnO/SBA-15 was fabricated by using incipient wetness impregnation (WI) method. MgO/SBA-15 was synthesized via a wet-kneading (WK) method. The ZnO/SBA-15 with MgO was coupled by WK method to obtain ZnMg/SBA-15-based catalysts. The catalysts of ZnMg/SBA-15-500 and ZnMg/SBA-15-700 were calcined at 500 ℃ or 700 ℃, respectively. ZnMg/SBA-15-Hexane was prepared via a solvent of n-hexane. The other treatments were also the same as those of the MgO/SBA-15. The catalysts were characterized via multiple characterization techniques, and the direct ETB reaction was carried out in a fixed-bed tubular reactor (inner diameter = 4 mm) at atmospheric pressure. Reaction conditions: catalyst, 0.5 g; T = 400 ℃; WHSV = 1.23 h^{-1}; TOS = 6 h.

3. Results and discussion

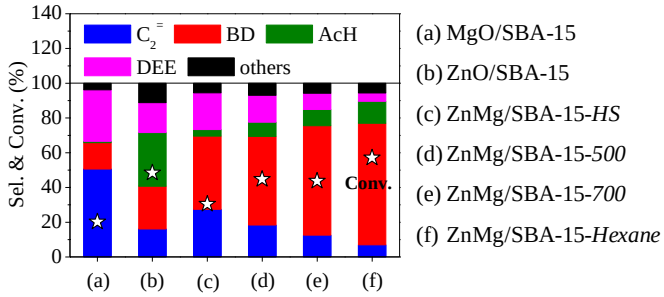


Fig. 1 Catalytic performance of the direct ETB reaction. The ethylene, butadiene, acetaldehyde and diethyl ether was abbreviated as $C_2^=$, BD, AcH and DEE, respectively.

The direct ETB performance for the MgO/SBA-15, ZnO/SBA-15 and ZnMg/SBA-15-based catalysts was evaluated and compared in Fig. 1. The MgO/SBA-15 showed that ethylene and diethyl ether were the main products, indicating that it formed a strong dehydration ability. However, the excessively strong dehydration ability resulted in high selectivity for the byproducts of ethylene and diethyl ether. The ZnO/SBA-15 exhibited a butadiene selectivity of 25 % and acetaldehyde selectivity of 31 %, and it also displayed high selectivity for the byproducts of ethylene and diethyl ether. This implies that the ZnO/SBA-15 promoted the direct ETB conversion, but its butadiene selectivity was still low. After the additions of ZnO and MgO, the ZnMg/SBA-15-based catalysts significantly enhanced the butadiene selectivity. In particular, on the ZnMg/SBA-15-Hexane, the butadiene selectivity can reach as high as 70 %, while keeping the ethanol conversion at 57 %. These phenomena suggest that the multiple synergies from MgO, ZnO and SBA-15 were the crucial factor to enhance the direct ETB performance.

This work provides a simple and effective method to optimize synergies of multiple active centers, and enhance synergies of multiple active centers for the direct ETB process. We expect that the insights into the synergies of multiple active centers can promote new catalyst designs for other complicated reactions with multistep elementary processes.

1) Qi, L., Zhang, Y., Conrad, M. A., Russell, C. K., Miller, J., Bell, A. T., *J. Am. Chem. Soc.*, 142, 14674-14687 (2020).
2) Lu, P., Chen, Q., Yang, G., Tan, L., Feng, X., Yao, J., Yoneyama, Y., Tsubaki, N., *ACS Catal.*, 10, 1366-1374(2020).
3) Choi, M., Heo, W., Kleitz, F., Ryoo, R., *Chem. Commun.*, 12, 1340-1341(2003).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

炭素-酸化物複合担体担持 Fe，Co および Ni 触媒によるフェノール水の水熱ガス化反応

(三重大院工)　○五島興恒（ごしまおきちか）・橋本忠範（はしもとただのり）・石原　篤（いしはらあつし）

1. 緒言

フェノールなどの微量有機化合物を含む廃水の処理は困難であるが、触媒による処理が検討されている。我々は、これまで炭素質で酸化物をコーティングした炭素-酸化物複合担体担持金属触媒を考案し、これらが様々な触媒反応に活性を維持できることを報告してきた[1-6]。その中で Ni を含有する触媒では、フェノール水の水熱ガス化反応に高い活性を示すが、Ni 以外の金属触媒についてはあまり知られていない。また、Al_2O_3 が水熱ガス化条件で溶解することから、本研究では酸化物に Al_2O_3 より水熱ガス化反応に安定な ZrO_2 を用い、炭素-ZrO_2 複合担体担持金属触媒を調製し、フェノール水の水熱ガス化反応を検討した。さらに活性金属種として Ni の他に Fe と Co の添加効果を検討した。

2. 実験

触媒はゾル-ゲル法を用いて調製した。ジルコニア原料に Zirconium (IV) butoxide を用い、炭素骨格の原料として PEG、Ni、Fe、Co の原料として $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$、$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$、$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$、溶媒として 1-butanol を用い、加水分解、乾燥を経て、窒素雰囲気下 700 ℃で 3 時間焼成を行った。触媒名は、加えた金属、炭素、ZrO_2 の wt%の数値で示した。触媒のキャラクタリゼーションは XRD、窒素吸脱着、TG-DTA、XRF の測定を行った。

水熱ガス化反応は 350℃、20MPa、LHSV 48h^{-1}、反応時間 8h、反応溶液 フェノール水 2g/L の条件で行った。ガス生成物は GC-TCD を用い、液体生成物中のフェノールはトルエンで抽出後、GC-FID を用いて測定した。

3. 結果および考察

XRD 測定の結果より全ての触媒で立方晶ジルコニアのピークが見られた。また Co を用いた触媒は 8wt%以上用いることで金属 Co のピークが見られたが Fe を用いた触媒では金属 Fe のピークはほとんど見られず、Fe_3O_4 のピークが見られた。また、Ni を単独で用いた触媒は金属 Ni のピークが観察され、Ni を含んだ三金属触媒でも金属 Ni のピークがわずかに観察された。

Fig.1 に各触媒の 8 時間の反応における転化率の変化を示す。Ni を単独で含む触媒では、90%以上の高い転化率を示し、生成物は主にメタンが生成した。4Ni8Fe4Co63C21Zr の鉄を多く含む触媒では、8 時間の活性試験で緩やかな失活の傾向が見られた。水素収量を比べると、4Ni4Fe8Co63C21Zr が 16Ni 触媒に近い値を示したが、この触媒では転化率が低かった。Table 1 に示すように、4Ni8Fe4Co と 4Ni4Fe8Co 触媒では細孔容積が 8Ni4Fe4Co や 16Ni の Ni が多い触媒と比べて細孔容積が小さく、これらの低い活性と関係している可能性がある。

1) Aoki et al., J. Jpn. Inst. Energy, 92, 687-694 (2013). 2) Imai et al., Fuel Process. Technol., 136 (2015) 34–40. 3) Imanishi et al., 58(5) 302-311 (2015). 4) Maejima et al., J. Jpn. Petrol. Inst., 61(2), 51-58 (2018). 5) Andou et al., Fuel Process. Technol., 197 (2020) 106203. 6) Tsujino et al., RSC Adv., 2021, 11, 8530–8539.

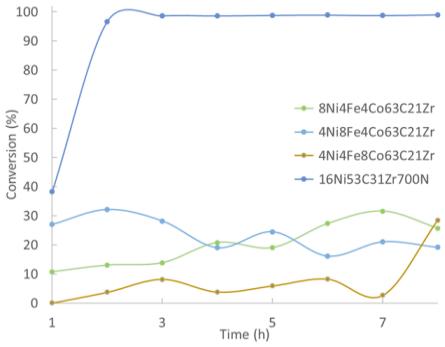


Fig. 1 Effect of reaction time on conversion of phenol in hydrothermal gasification

Table 1 Surface area, pore volume and pore diameter

Catalyst	BET SA*1 (m^2/g)	Total PV*2 (cm^3/g)	Avg. PD*3 (nm)	BJH SA*1 (m^2/g)	BJH PV*2 (cm^3/g)	BJH PD*3 (nm)
8Ni4Fe4Co63C21Zr*b	76	0.21	11.1	40	0.19	3.6
8Ni4Fe4Co63C21Zr*a	87	0.21	9.8	52	0.21	3.7
4Ni8Fe4Co63C21Zr*b	118	0.076	2.6	39	0.041	3.7
4Ni8Fe4Co63C21Zr*a	114	0.065	2.2	17	0.021	3.7
4Ni4Fe8Co63C21Zr*b	111	0.056	2.0	11.09	0.014	3.7
4Ni4Fe8Co63C21Zr*a	127	0.055	2.0	6.27	0.010	3.7
16Ni53C31Zr700N*b	84	0.17	8.2	31	0.15	3.3
16Ni53C31Zr700N*a	107	0.17	6.5	38	0.14	3.3

*1 Surface area *2 Pore volume *3 Pore diameter *b before use *a after use

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

Pt 担持ゼオライト系触媒を用いる 長鎖 n-パラフィンの水素化異性化・分解反応制御

（東工大*・京都大**）○雑賀（さいか） 隆志*・藤墳（ふじつか） 大裕**・多湖（たご） 輝興（てるおき）*

1. 緒 言

植物由来の炭化水素(n-$C_{16\text{-}18}$)からの航空機燃料(iso-$C_{10\text{-}15}$)の製造では，分解反応による炭素数減少（3～6 個の炭素）と異性化反応による分岐鎖の形成が必要となる。この反応は水素化異性化分解反応により実施されており，固体酸を持つゼオライトに貴金属触媒を担持した二元機能触媒が有効である。本反応系では過度な分解反応の進行により、炭素数が 4 以下の軽質成物が多く生成し、目的の生成物の収率が低下する課題が存在する。

一方，当研究室では，n-C_{12} をモデル原料とした iso-$C_{7\text{-}9}$ の選択合成に対して，10 員環ゼオライトである MFI（ZSM-5）を基材とし MgO と Pt を担持した MgO/Pt/ZSM-5 触媒を開発しており，過分解反応の抑制と目的 iso-パラフィンの収率向上に成功している [1]。本研究では、ZSM-5 以外の Pt 担持ゼオライトへの MgO 担持の有効性を検討するために大細孔を持ち、ZSM-5 より高い活性が期待される Pt/BEA に対して MgO 担持を行った。MgO/Pt/BEA 上で水素化異性化・分解反応を行い、iso-$C_{7\text{-}9}$ の収率および過分解反応の抑制に MgO 担持の影響について検討した。

2. 実 験

触媒には Si/Al = 50 の BEA 型ゼオライト(東ソー HSZ-900 960HOA)を用いた。Pt 源に H_2PtCl_6 水溶液を、Mg 源に硝酸マグネシウムを用い、含浸法により BEA に担持した。Pt 担持量は 0.5 wt%で固定した。MgO 担持量は 0 ~ 1.2 wt%とした。このとき，Mg と酸点量の比(Mg/Al)は，0～1.0 である。

n-C_{12} 水素化異性化・分解反応は、常圧固定床流通式反応器を用いて行った。n-C_{12} は水素，窒素と併給した。反応時間は 1 h，反応温度は 250 ℃，W/F（W：触媒量 [g]，F：原料供給速度 [g-n-dodecane･h-1]）= 0.3, 0.6 h，供給原料比 H_2/n-C_{12} = 13 [mol/mol] とした。生成した液体とガスは全量を捕集し、GC にて分析を行った。生成物は目的生成物(iso-$C_{7\sim9}$)，中間生成物(n-$C_{7\sim9}$, iso-C_{12})，軽質成分($C_{3\sim6}$)，未反応原料(n-C_{12})に分類し、目的生成物収率と転化率から触媒性能を評価した。また、分解生成物における $C_m/C_{12\text{-}m}$(m = 3,4,5)の比から過分解の有無を評価した。

3. 結果と考察

図 1 に MgO 担持した BEA における NH_3-TPD の結果を示す。BEA の酸点量を示すピーク面積は MgO 担持量 の増加にしたがい減少し、担持量 1.2 wt%では強酸点に起因するアンモニアの脱離が観察されなかった。

図 2 に異なる MgO 担持量の Pt 担持 BEA 触媒の活性試験の結果を示す。Pt/BEA では W/F が増加するにしたがい n-C_{12} 転化率と目的 iso-パラフィン収率が向上した。しかし、 $C_m/C_{12\text{-}m}$ (m = 3,4,5)比が大きな値を示し、過分解反応の進行が確認された。Pt/BEA に MgO を担持することにより、$C_m/C_{12\text{-}m}$ (m = 3,4,5)比が 1 に近づき、過分解反応の抑制と目的 iso-パラフィン収率向上が確認された。これは MgO 担持により酸量が減少し、過分解反応が抑制されたためである。しかし MgO 担持量 0.6 wt%以上の MgO/Pt/BEA では、生成物は主に iso-C_{12} であり，分解反応が抑制さえることが示された。

以上より,Pt/BEA に対して MgO 担持量を調整することで過分解反応を抑制するとともに、目的 iso-パラフィン収率の向上を達成した。

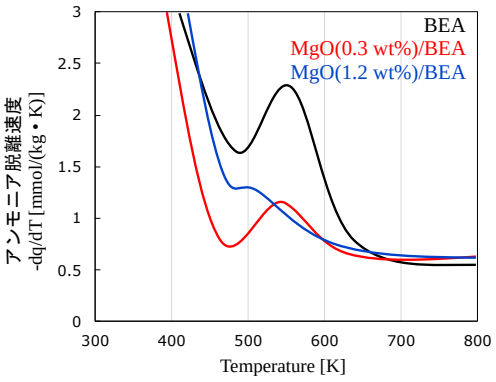
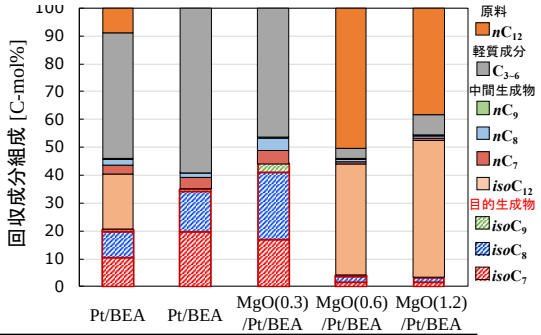


図 1 MgO 担持前後の NH3-TPD



	Pt/BEA	Pt/BEA	MgO(0.3) /Pt/BEA	MgO(0.6) /Pt/BEA	MgO(1.2) /Pt/BEA
転化率 [%]	92	100	100	50	61
C_3/C_9 (mol/mol)	7.8	15.2	2.4	1.4	2.5
C_4/C_8 (mol/mol)	2.8	2.9	1.1	0.8	1.7
C_5/C_7 (mol/mol)	1.5	1.0	0.9	0.6	1.5
目的生成物収率 [C-mol %]	21	35	**44**	4.2	3.5
W/F	0.2	0.6	0.6	0.6	0.6

図 2 異なる MgO 担持量の触媒上での n-C12 水素化異性化分解反応生成物(250℃, 60min)

1) Fujitsuka, H. Journal of the Japan Petroleum Institute, 63, (5), 297-307 (2020)2593 (2008)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

重質芳香族油を原料とした環境対応ナフテン溶剤の製造

（コスモ石油）○加藤睦美・栢木翔太・鈴木裕也・吉田俊男・大塩敦保

1. 緒言

近年、環境対応型の溶剤に対する需要が高まっている。環境対応溶剤とは、有害性の高いキシレンやナフタレンなどの芳香族分を含まない溶剤を指すが、従来の芳香族系溶剤に対して溶解性が大きく劣る欠点がある。そこで我々は、石油精製および石油化学プロセスにて副生される重質芳香族留分を活用することで、安全性が高く且つ、高い溶解性を両立する第三石油類ナフテン溶剤への変換を検討した。

2. 実験

既存製品のナフテン溶剤の製造方法を参考に、芳香族油の核水素化プロセスを想定して実験を行った。

2-1. 原料油

高溶解性の溶剤を得るためには、溶解性の低いパラフィン含有率を下げ、ナフテン含有率を高めることが必要と考えた。加えて、第三石油類を得るには高沸点留分が必要である。すなわち沸点が高く、ナフテン前駆体である芳香族分が高濃度に含まれる原料油として、重質芳香族系溶剤の製造工程で副産されるボトム油を原料油に選択した。

2-2. 蒸留処理

最終生成油の引火点調整（引火点 70℃以上）と、核水素化触媒の劣化抑制のため、核水素化処理の前工程として、蒸留によって原料油の軽質留分と重質留分を除去し最適な蒸留範囲を検討した。

2-3. 核水素化処理

固定床流通式反応装置にて、核水素化触媒を用いた。反応条件は既存製品の製造条件を参考にした。核水素化反応は発熱反応のため、反応熱制御として別手法により得られた第三石油類ナフテン溶剤（今回の目的開発品と同スペック）を希釈油として、反応熱を制御しながら核水素化反応を行った。

3. 結果

図１に核水素化処理の結果を示す。原料油の蒸留性状をコントロールせず（以下、原料油１）核水素化処理を行うと、運転初期で生成油中の芳香族濃度が上昇する傾向が認められた。軽質分と重質分を除去して蒸留性状を調整した原料油(以下､原料油２）で核水素化を行ったところ、運転日数が経過しても生成油中の芳香族濃度は上昇せず、安定して核水素化処理を継続することができた。これは、重質分除去により３環以上の多環芳香族が取り除かれ、核水素化触媒の劣化（主にコーク劣化）が抑制されたためと考えられる。

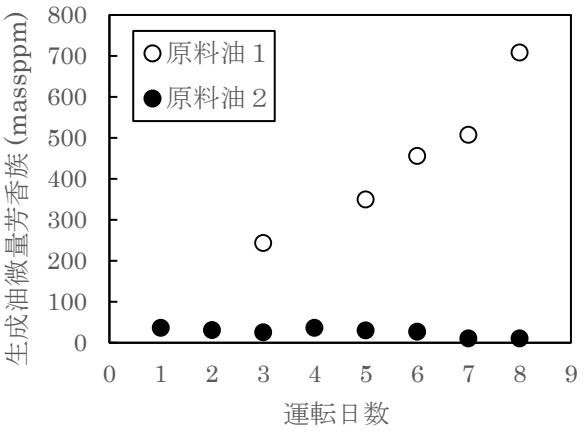


図１　核水素化処理結果

次に、原料油２から得られた生成油（以下、開発品）の性状分性を行い、市販のナフテン溶剤と比較した（表１）。開発品の微量芳香族および引火点は目標値を満たし、アロマフリーの第三石油類ナフテン溶剤を得ることができた。また、アニリン点は市販品より約 20℃低い値を示し、特異的に溶解性が高いことが確認された。これは、市販品のナフテン含有率が約 50%であるのに対して、開発品のナフテン含有率がほぼ 100%であることによる組成の違いであると考えられる。

表１　性状比較

	開発品	市販品 A
引火点　℃	76.0	75.5
消防法危険物分類	第三石油類	第三石油類
蒸留性状　5%　℃	197	193
95% ℃	266	247
アニリン点　℃	53.2	77.0
微量芳香族　volppm	39	30
組成　ﾅﾌﾃﾝ　vol%	>99.9	54.6
ﾊﾟﾗﾌｨﾝ　vol%	0.0	45.4

4. 結言

蒸留性状を調整することで重質な芳香族留分でも安定した核水素化処理が可能である。また、第三石油類を満たす高引火点、高沸点かつ高い溶解性のナフテン溶剤を調整することが可能となった。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

石油化学

[2C24-26] 石油化学(3)

座長:菅沼 学史(鳥取大学)

2021年11月12日(金) 16:45 〜 17:30 C会場 (函館アリーナ 武道館A)

[2C24] 金属間化合物触媒を用いたアンモニアとアルコールからの第一級アミン合成

〇細川 大貴[1]、高山 大鑑[1]、小松 隆之[1] （1. 東京工業大学）

16:45 〜 17:00

[2C25] 金属間化合物を用いたアルコールの脱水素反応

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

17:00 〜 17:15

[2C26] マイクロポーラスシリコチタネートの調製とその触媒特性

〇稲垣 怜史[1]、宮谷 拓斗[1]、番 裕介[1]、村岡 美優[1]、窪田 好浩[1] （1. 横浜国立大学）

17:15 〜 17:30

©公益社団法人 石油学会

金属間化合物触媒を用いたアンモニアとアルコールからの第一級アミン合成

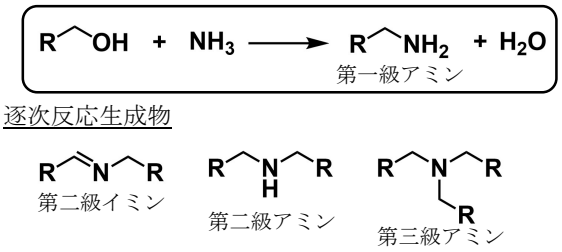
(東京工大)○細川 大貴(ほそかわ だいき)・高山 大鑑(たかやま ともあき)・小松 隆之(こまつ たかゆき)

1. 緒言

第一級アミンは医薬品などの原料として用いられる有用な化合物である。アルコールとアンモニアからの第一級アミン生成反応は、副生成物が水のみであることから、環境負荷の低いアミン合成法として注目されている(Scheme 1)。しかし、逐次反応により第二級イミンや第三級アミンなどが生じるため、第一級アミンを高選択的に得ることは難しい。

金属間化合物は、周期表上で離れた元素同士からなる合金であり、それぞれ特有の結晶構造を持つ。そのため、金属間化合物は多様な電子状態および表面原子配列を持ち、母金属では見られない特異な触媒作用を示す金属触媒として注目されている。[1, 2)]

本研究では、アンモニアとアルコールからのアミン生成反応に対して、金属間化合物の電子状態および表面原子配列が触媒特性に及ぼす影響を解明することを目的とした。



Scheme 1 アルコールとアンモニアからのアミン生成

2. 実験

共含浸法により金属間化合物 Pt_xIn_y の微粒子を MgO 担体上に形成した。Pt 担持量は 3 wt%とした。触媒反応には、ステンレス製高圧バッチ式反応装置を用た。反応容器内に触媒(40 mg)、n-ヘキサノール (1.0 mmol)、ドデカン(0.25 mmol)、トルエン(1 mL) を加え、容器内を NH_3 (0.50 MPa)と H_2 (0.10 MPa)の混合ガスで満たし、120°C で 20 h 反応を行った。GC-FID により、各アミンおよび第二級イミンを定量した。

3. 結果および考察

Pt_3In/MgO, PtIn/MgO, Pt_3In_7/MgO を触媒に用いてアミン生成反応を行った結果を Fig.1 に示す。Pt_3In を用いたとき、n-ヘキサノール転化率は 60%であったが、金属間化合物中の In の割合が高くなるほど転化率が低下した。一方、生成物分布についてみると、In の割合が高くなると、第二級アミンの選択率は減少し、第一級アミンの選択率が増加した。初期生成物である第一級アミンが、反応の進行とともに逐次的に第二級アミンへと転化した可能性がある。そこで、選択率に及ぼす組成の影響を明らかにするため、Pt_3In_7 上で長時間反応を行った。反応時間 20 h における選択率と比較すると、第一級アミンが減少し、第二級アミン、第二級イミンが増加した。この生成物分布の変化は、逐次反応の寄与と考えられる。一方、同程度の転化率を示した PtIn と比べると、Pt_3In_7 ははるかに高い選択率で第一級アミンを与えた。このことから、金属間化合物中の In の割合が生成物分布に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。発表では In 以外の金属との合金化の効果、および反応温度や NH_3 分圧の影響を検討し、反応機構を考察する。

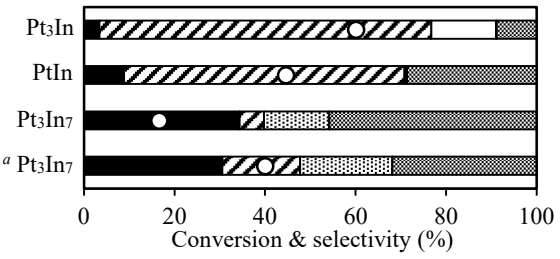


Fig. 1 n-ヘキサノール転化率(○)と各生成物の選択率 (第一級アミン:■, 第二級アミン:▨, 第三級アミン:□, 第二級イミン:▩, others:▩)
反応時間：20 h ([a]140 h)

1) Furukawa, S., Komatsu, T., *ACS Catal.*, **7**, 735, (2017).
2) Furukawa, S., Komatsu, T., Shimizu, K., *J. Mater. Chem. A*, **8**, 15620, (2020).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

金属間化合物触媒を用いたアルコールの脱水素反応

(東京工大)○藤原 良樹(ふじわら よしき)・高山 大鑑(たかやま ともあき)・小松 隆之(こまつ たかゆき)

1. 緒言

アルコールの酸化によるカルボニル化合物の合成は、工業的に広く用いられる重要な反応である。しかし、クロム酸などの毒性の高い酸化剤が必要である場合が多い。これに対し、触媒を使用したアルコールの脱水素反応では、酸化剤を用いずにカルボニル化合物が得られる。Pd/C を触媒に用いたアルコールの脱水素反応の報告において、正の電荷をもつ反応中間体の存在が示唆されている。[1]しかし、合金触媒の電子状態がこの中間体に及ぼす影響について報告した論文はほとんどない。

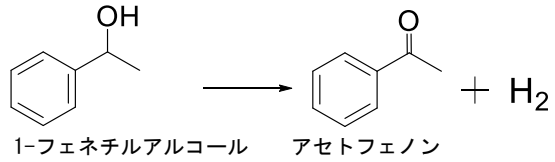
そこで、我々は組成や構造の違いにより多様な電子状態を取る金属間化合物に着目した。例えば金属間化合物 PtZn の場合、電気陰性度 1.65 の Zn から 2.28 の Pt へと電子移動が起こり、Pt の電子密度は増加する。このように金属間化合物の電子状態はその組成を変えることにより広範囲でコントロール可能である。そのため、アルコールの脱水素反応の中間体に対して最適な安定性を与える金属触媒が得られる可能性がある。そこで、本研究ではアルコールの脱水素反応に対する金属間化合物の触媒特性を解明することを目的とした。

2. 実験

含浸法により担持量 3 wt%の金属触媒を調製した。アルコールの脱水素反応はバッチ式反応装置で行った。触媒を水素気流下 400°C で還元前処理し、その後反応器内を混合ガス H_2/Ar = 5/95 で置換した。溶媒として *p*-キシレン(2 mL)、反応基質としてアルコール(1.0 mmol)、内部標準物質としてビフェニル(0.20 mmol)を加え 120°C 常圧で反応を行った。

3. 結果および考察

調製した担持触媒の XRD を測定した結果、目的とする金属間化合物に対応する回折ピークが得られた。これらを触媒に用いて 1-フェネチルアルコールの脱水素反応(Scheme 1)を行った。その結果を Fig. 1 に示す。



Scheme 1. 1-フェネチルアルコールの脱水素反応

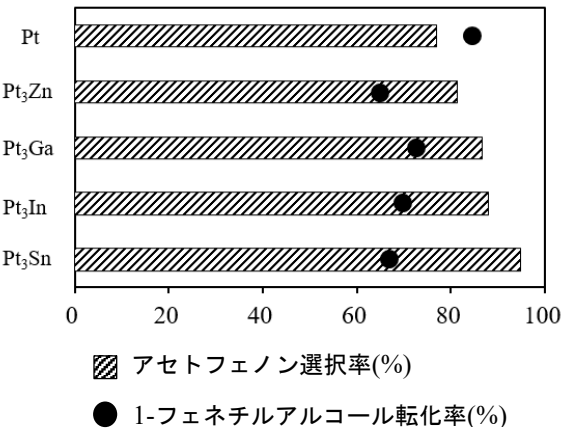


Fig. 1. Pt 系触媒を用いた反応結果 (反応時間 : 20 h)

Pt 触媒を用いたとき、1-フェネチルアルコール転化率は 86%、アセトフェノン選択率は 77%であった。副生成物としては脱水縮合によるエーテルや水素化分解によるエチルベンゼンなどが確認された。金属間化合物触媒はいずれも Pt 触媒より高い選択率を与えた。中でも Pt_3Sn 触媒を用いたとき、アセトフェノン選択率は 95%に達した。発表では、様々な第二金属 M との化合物 Pt_xM_y の電子状態が反応に与える影響や、種々のアルコールの反応性の差異についても議論する。

1) Guillermo, N., Giulia, T., Ceri, H., *CHEM SUS CHEM.*, **12**, 4953(2019).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

マイクロポーラスシリコチタネートの調製とその触媒特性

（横浜国大）○稲垣怜史, 宮谷拓斗, 番裕介, 村岡美優, 窪田好浩

1. 緒言

Na_2O–TiO_2–SiO_2–H_2O 合成系では，八面体 TiO_6 ユニットを含む多様なマイクロポーラスシリコチタネートが調製可能である [1]。Sitinakite 構造からなる CST は $Na_2(Ti_2O_3)(SiO_4)\cdot 2H_2O$ の unit cell 組成からなり，cubane 様の Ti_4O_4 ユニット同士が SiO_4 四面体で連結された規則構造をもつ [2]。またマイクロ孔に位置する Na^+ は H^+，Li^+，K^+，Cs^+，Sr^{2+} などとイオン交換可能である。そのため，放射性同位元素イオンの吸着材としての研究が行われている [3]。最近では，Li^+ イオン電池 [4]，Na^+ イオン電池 [5,6] のアノードへの応用も検討されている。

一方，非晶質 SiO_2–TiO_2 が固体酸性 [7] や H_2O_2 活性化能 [8] をもつことから，CST の固体触媒への応用にも興味が持たれる。本研究では，H^+ 型 CST の調製とその触媒特性について検討した。

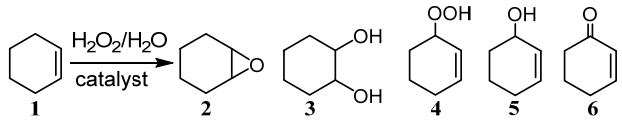
2. 実験

既報 [5,9] に基づいて Na^+ 型 CST を水熱合成した。これを 0.1 mol/L 塩酸中，室温で所定時間処理することで H^+ 型 CST を得た。

H^+ 型 CST の酸性質を調べるために，透過法および DRIFTS 法を用いた FT-IR 測定を行った。

酸触媒能を調べるために常圧固定床流通式反応装置を用いて 1-butene の異性化を実施した。石英製の反応管に所定量 (100–200 mg) の触媒を詰め，He 気流下，150ºC で 60 min 前処理した後に，反応温度 60，70，80，90ºC とし，He で希釈した 1-butene (2.4 kPa) を触媒層に流通させて反応を行った。生成物は GC (FID) で分析した。

テフロンキャップ付きの耐圧ガラス管（35 mL）に触媒 (25 mg), シクロヘキセン (5.0 mmol), H_2O_2 (5.0 mmol)/H_2O (22.0 mmol), MeCN (95 mmol)を加え，60ºC のオイルバスに浸して 120 min，シクロヘキセンの酸化を実施した。反応終了後，MeCN で希釈して 3-メチルシクロヘキサノン（内部標準物質）を加えて混合した後, GC (FID) で分析した。



Scheme 1　The oxidation of cyclohexene with H_2O_2

3. 結果・考察

粉末 XRD より，Na^+ 型 CST を H^+ イオン交換した後でも高い結晶性を保っていることがわかった。水蒸気吸着等温線 (25 ºC) では Na^+ 型，H^+ 型 CST ともに I 型の等温線を示した。また H^+ 型では Na^+ 型に比べて水分子の吸着量が増加した。これは Na^+ から H^+ へのイオン交換でマイクロ孔内のスペースが広がったためと考えられる。

H^+ 型 CST の IR 測定では 3620, 3600 cm^{-1} 付近に OH 伸縮に帰属できるピークが現れた。また NH_3 を導入するとこれらのピークが消失することから，H^+ 型 CST が Bronsted 酸点をもつことが確かめられた。なお Na^+ 型 CST ではこれら 2 つのピークは観測できなかったことからも裏付けられる。

H^+ 型 CST での 1-butene の異性化の活性化エネルギー（60–90ºC）は約 49 kJ/mol と見積もられた。次に生成物分布に注目すると，2-butene 類が多く生じ，isobutene の生成はごくわずかであった。H^+ 型 CST の Brønsted 酸点上では H シフトは容易に起こるが，CH_3 シフトには高い活性化エネルギーを要することがわかった。

H^+ 型 CST でのシクロヘキセンの酸化 (Table 1) では主生成物は OOH 体 (4) であった。次に epoxide (2)とその開環生成物である diol (3) の比率に注目すると，TS-1 では epoxide に偏っているのに対して，H^+ 型 CST では diol が高選択的に生成した。これは H^+ 型 CST の Brønsted 酸点上で H_2O による epoxide の開環が進行したためと考えられる。

Table 1　The oxidation of cyclohexene with H_2O_2 over the catalysts

Catalyst	Ti content (mmol/g)	TON[b]	Yield (%)						
			Total	2	3	4[c]	5	6	Others
H^+-CST (50 nm)	5.66	5	20.7	<0.1	3.3	13.6	0.5	1.1	2.3
H^+-CST (20 μm)	6.11	1	4.6	0.1	<0.1	4.3	0.1	0.1	<0.1
TS-1	0.376	29	3.9	1.8	0.2	2.4	<0.1	<0.1	<0.1
No catalyst	–	–	0.9	0.5	<0.1	0.2	<0.1	<0.1	0.1

a. Reaction conditions: catalyst, 25 mg; cyclohexene, 5.0 mmol; H_2O_2, 5.0 mmol; H_2O, 22.0 mmol; acetonitrile, 95.0 mmol; temperature, 60ºC; time, 120 min.
b. Turnover number = moles of products per mole of Ti site.
c. Calculated based on the PPh_3 method according to ref. 10.

4. 謝辞

IR 測定は西裕子博士（横浜国大）の支援を受けた。

5. 文献

1) V. Kostov-Kytin *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **86** (2005) 223.
2) D.M. Poojary *et al.*, *Chem. Mater.*, **6** (1994) 2364.
3) D. Yan *et al.*, *Nanoscale*, **5** (2013) 2232.
4) N.A. Milne *et al.*, *Chem. Mater.*, **18** (2006) 3192.
5) Y. Liu *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.*, **1** (2018) 5151.
6) Y. Liu *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **7** (2019) 4399.
7) K.R.P. Sabu *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64** (1991) 1920.
8) V. Smeets *et al.*, *Mol. Catal.*, **425** (2018) 123.
9) D.G. Medvedev *et al.*, *Chem. Mater.*, **16** (2004) 3659.
10) G.B. Shul'pin, *J. Mol. Catal. A*, **189** (2002) 39.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

酸化

[2F01-03] 酸化(1)

座長:市橋 祐一(神戸大学)

2021年11月12日(金) 09:00 〜 09:45 F会場 (函館アリーナ スタジオB)

[2F01] ピリジンと Keggin型ポリ酸で構成される結晶性$(Py)_xPMo_{12}O_y$触媒の結晶構造解析と選択酸化能

○石川 理史[1]、池田 拓史[2]、幸谷 真芸[1]、上田 渉[1] （1. 神奈川大学、2. 産業技術総合研究所）

09:00 〜 09:15

[2F02] 結晶性 Mo_3VO_x複合酸化物への異種金属導入およびアルカン酸化触媒活性

○吉井 絵海[1]、田中 良裕[1]、下田 光祐[1]、石川 理史[1]、上田 渉[1] （1. 神奈川大学）

09:15 〜 09:30

[2F03] 結晶性 Mo_3VO_x複合酸化物触媒を用いたエタンから酢酸への気相選択酸化反応

○田中 良裕[1]、石川 理史[2]、上田 渉[2] （1. 神奈川大学大学院工学研究科工学専攻、2. 神奈川大学）

09:30 〜 09:45

©公益社団法人 石油学会

ピリジンと Keggin 型ポリ酸で構成される結晶性 $(Py)_xPMo_{12}O_y$ 触媒の結晶構造解析と選択酸化能

（神奈川大*・産総研**）○石川 理史*・池田 拓史**・幸谷 真芸*・上田 渉*

1. 緒 言

Keggin 型 $PMo_{12}O_{40}$ ヘテロポリ酸（PMo）をピリジン（Py）で処理し、適切温度で熱処理を行うと、高い酸化触媒機能を示す結晶性触媒が形成する（PyPMo-HT）[1]。この触媒の酸化触媒機能を解明できれば、高活性な酸化触媒の設計に貢献できると考えられる。しかし得られる触媒の結晶構造が解明できなかったため、この触媒の酸化機能について詳しく検討を行うことができなかった。本研究では PyPMo-HT の結晶構造解析に成功した。結晶構造を基に、この触媒の特異な酸化触媒機能を検討した。

2. 実 験

PMo 10 g を 50 mL の超純水に加え、室温で完全に溶解するまで撹拌した。この溶液に PMo 中の Keggin 型ユニットに対し 7 当量のピリジンを、撹拌しながら 2 mL min^{-1} の滴下速度で加えた。その後 30 min 撹拌し、エバポレーションすることで黄色い固体を得た。この固体を PyPMo とする。PyPMo は 50 mL min^{-1} の窒素気流下、*x* °C で 2 h 熱処理した。熱処理後の試料は PyPMo-*x* と表記する。プロピレン選択酸化反応は反応温度 340 °C、触媒量 0.02~1.00 g、プロピレン/O_2/H_2O/N_2=10/10/20/60 mL min^{-1} の条件で行った。

3. 結果と考察

PyPMo は単斜晶系の結晶構造を有した $(PyH)_3Py_2PMo_{12}O_{40}$ であることが分かった。これを熱処理すると PyPMo は Py を脱離しながら結晶構造が変化し、420 °C の熱処理（PyPMo-*420*）によって単一相の $(PyH)_{0.8}H_{2.2}PMo_{12}O_{40}$ を形成した。各種分光測定測定により、PyPMo-*420* は Keggin 型ユニットにより構成されているものの、ユニットの対称性の低下が示唆された。結晶構造解析および構造最適化計算を行ったところ、PyPMo-*420* は斜方晶系であり、Py と PMo が *a* 軸に沿って配列した結晶構造を有することが分かった（図 1）。各種分光測定で示唆された通り、PyPMo-*420* を構成する Keggin 型ユニットは対称性が低下していた。その結果、Keggin ユニット同士が互いに接近し、末端 Mo=O 結合と隣接 Keggin ユニット中の Mo-O-Mo 架橋結合との間に酸素-酸素結合（1.465 Å）が形成した（図 1）。ペルオキサイドを形成する結合距離内ではあるが、室温における分光測定ではペルオキサイド由来の吸収は見られなかった。この結合を形成する末端 Mo=O の結合長（1.942 Å）は他の同結合（1.696 Å ~1.703 Å）より長く、Mo^{6+} に由来した distortion の解消が示唆された。Bader 電荷を計算すると、この末端 Mo=O 結合を形成する酸素の電荷は-0.36 であり、他の末端 Mo=O 中の酸素電荷（-0.60~-0.65）よりも電荷密度が低かった。金属-酸素結合の変化が示唆される。滴定実験により PyPMo-*420* 中の Mo^{5+}量を調べたところ、Mo^{5+}数は Keggin ユニット当たりほぼ 1 個であった。上述の結果を考慮し、隣接 Keggin ユニットとの連結に関与する Mo が Mo^{5+}として固体中安定に存在すると結論した。立方晶系の PyPMo-*530* の場合、380 °C の空気焼成によって結晶構造はほぼ崩壊し、Keggin ユニット当たりの Mo^{5+}数は 0.1 個程度となった。一方、PyPMo-*420* は Py を含んだ安定な 2 次構造の形成により高い酸化耐性を示し、380 °C における空気焼成によっても構造変化は見られず、Keggin ユニット当たり 0.7 個の Mo^{5+}を有していた。PMo、PyPMo-*420* を用いてプロピレン選択酸化反応を行った。プロピレン転化率 3.3%~4.3%における生成物選択性を評価したところ、PMo は主に酢酸、アセトン、CO_x を与え、その選択率は 10.9%、12.2%および 64.7%であった。一方、PyPMo-*420* は 16.5%、28.2%、12.4%および 26.1%の選択率でプロパナール、アクロレイン、プロピオン酸、CO_x を与えた。PyPMo-*420* の場合、一次反応生成物としてアリルアルコールが生成し、これの異性化によりプロパナールが、酸化的脱水素によりアクロレインが生成した可能性がある。新電子性活性酸素種が関与した酸素挿入反応の結果と思われる。PyPMo-*420* は Mars van Krevelen 機構で反応を進行する多元系 Mo-Bi 複合酸化物と異なり、反応次数はプロピレンに対してほぼ 0 次であり、酸素に対して 0.3 次であった。結晶構造中安定に存在する Mo^{5+}上で起こる分子酸素活性化により親電子性酸素種が形成し、これが活性酸素として反応に関与していると思われる。

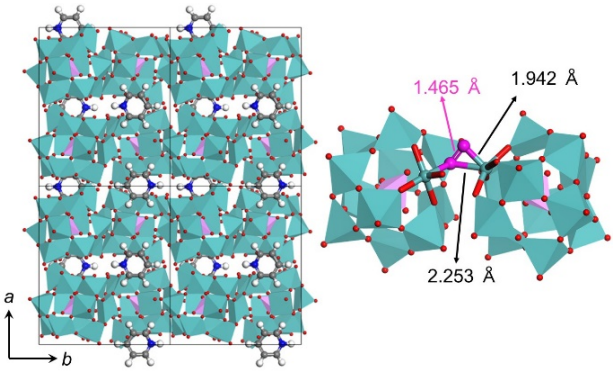


図 1. PyPMo-*420* の結晶構造と Keggin ユニット周りの局所構造

1) W. Li, K. Oshihara, W. Ueda, *Appl. Catal. A: Gen.*, **182**, 357 (1999)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

結晶性 Mo_3VO_x 複合酸化物への異種金属導入およびアルカン酸化触媒活性

(神奈川大*) ○吉井 絵海*・田中 良裕*・下田 光祐*・石川 理史*・上田 渉*

1. 緒言

MoVO は低級アルカンの選択酸化反応に高い触媒活性を示す. 結晶性 Mo_3VO_x 複合酸化物 (MoVO) は $\{Mo_6O_{21}\}^{6-}$ 5 員環ユニットと $\{MO_6\}$ (M = Mo, V) 金属酸素八面体の配列により 6 員環や 7 員環等の複雑な組織を形成している．MoVO の結晶構造中には種々金属元素の導入が可能であり，これにより触媒性質の制御が可能である. 最近, 当研究室では MoVO への Ga, Zn の導入に成功した. 本研究では Ga, Zn に加え，第 4 元素として Sb を導入した MoVO の合成に成功した.

2. 実験

$(CH_3NH_3)_6Mo_7O_{24}$ と $VOSO_4 \cdot nH_2O$ の混合溶液に Zn，Ga の硫酸塩を加え，さらに Sb 酸化物または硫酸塩を加えた後，175 °C で 20 時間水熱合成を行った．Orth-MoVO は既報に従い合成した [1]．プロパンアンモ酸化反応は常圧固定床流通式反応器を用い，反応ガス C_3H_8/ O_2/ NH_3/ He = 3/ 9/ 4/ 34 mL min^{-1}, 反応温度 440 °C で行った.

3. 結果および考察

XRD 測定より，いずれの試料も斜方晶構造の *a-b* 面に由来する (020), (120), (210) のピークと *c* 軸の積層に由来する (001), (002) のピークを示した．MoVO に Zn あるいは Ga を導入すると，120 に対する 210 のピーク強度が増加した．我々は過去に，Cu が 7 員環に面するペンタマーユニット内の架橋酸素付近に位置する際に同様の XRD 変化を観測している [1]．従って，Zn および Ga は 7 員環内に位置していると予想される．MoVZnO に Sb を導入すると，Sb 仕込み量増加に伴い固体中の Sb 含有量が増加した．ICP 測定より決定された MoVZnO への Sb 最大導入量は Sb/Mo=0.13 であり，$Mo_{30}V_{10}O_{112}$ ユニットセル当たり 4.2 個と計算された．また，Sb 仕込み量増加に伴い(120) に対する (210) のピーク強度は減少した. XRD シミュレーションによると, Sb が 6 員環に位置することで同様の変化が見られる．HAADF-STEM 測定により MoVZnSbO の局所構造を確認したところ，6 員環内部に金属に由来するコントラストが見られた (Figure 1 (a)). これは, MoVZnO には見られないことから，Sb と予想される．以上を考慮して結晶構造モデルを構築し，Rietveld 解析を行ったところ，シミュレーションにより得られた XRD パターンは実測 XRD パターンとよく一致した.

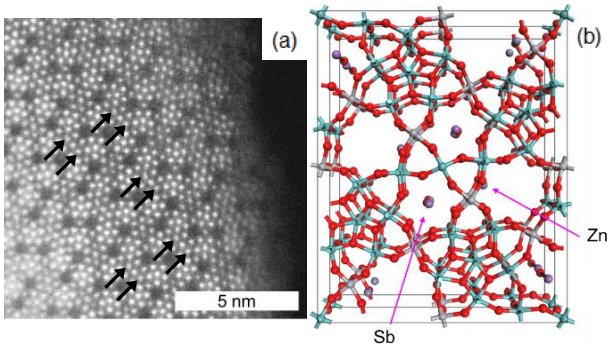


Figure 1. MoVZnSbO の HAADF-STEM 像 (結晶断面 (a)) および結晶構造モデル (b)

このことから，7 員環には Zn, Ga が存在し，6 員環には Sb が存在すると結論した (Figure 1 (b)) .

これらの触媒を用いてプロパンアンモ酸化反応を行った．MoVO に Zn あるいは Ga を導入すると，MoVO よりも C_3H_8 転化率が向上し，同転化率におけるアクリロニトリル (AN) 選択率が増加した．Sb を導入すると AN 選択率はさらに向上し，COx の生成が抑制された．反応後の触媒を用いて NH_3 吸着 TPD 測定を行ったところ，MoVO に Zn, Ga を添加することで酸点が減少し，酸強度が低下した．ここに Sb を加えると酸強度はさらに低下した. 酸点・酸強度の減少により，AN の逐次酸化反応が抑制されたと考えられる.

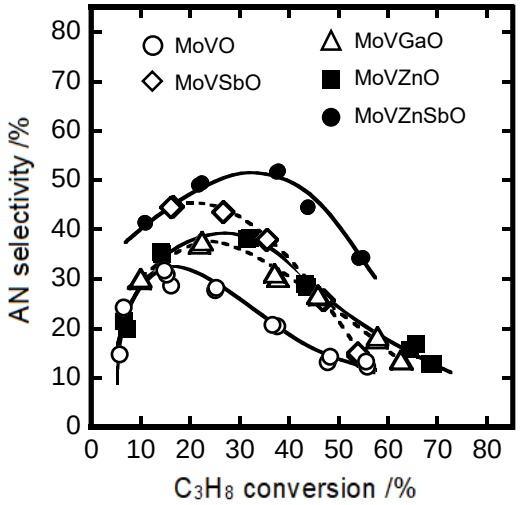


Figure 2. 各触媒を用いた C_3H_8 転化率に対する AN 選択率変化

1) S. Ishikawa, Y. Yamada, C. Qui, Y. Kawahara, N. Hiyoshi, A. Yoshida, W. Ueda, *Chem. Mater*, **31**, 1408 (2019)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

結晶性 Mo_3VO_x 複合酸化物触媒を用いたエタンから酢酸への気相選択酸化反応

（神奈川大）○田中（たなか） 良裕（よしひろ）・石川（いしかわ） 理史（さとし）・上田（うえだ） 渉（わたる）

当研究室で開発した斜方晶 Mo_3VO_x（MoVO）はエタンから酢酸への選択酸化反応に対し高い触媒活性を示す．本研究では酢酸収率の向上を目的とし，MoVO への異金属元素の導入および表面修飾処理を行った． La, Ce, Pr, Nd を含浸担持した MoVO は酢酸選択率が向上した．

斜方晶 Mo_3VO_x 複合酸化物・エタン選択酸化・金属元素添加

uedaw@kanagawa-u.ac.jp（上田渉）

1. 緒 言

酢酸は医薬品，合成樹脂等の原料となる重要な化学品である．現在はメタノールを原料とした製造法が用いられているが，本プロセスでは毒性の高い一酸化炭素を用いなければならない，メタノール原料価格よって酢酸価格が大きく影響される等のデメリットがある．そこで近年，シェールガス革命によって供給が容易となったエタンを原料とした酢酸の製造に注目が集まっている．最近我々は，当研究室で開発した斜方晶 Mo_3VO_x がエタンから酢酸への選択的酸化に高い触媒活性を示すことを見出した．この触媒は構造中に 5, 6 および 7 員環組織を有しており（Fig. 1），これらの組織中には様々な金属元素を導入できる．本研究では酢酸収率向上を目的とし，異金属元素を構造内へ導入および表面修飾処理を行った．

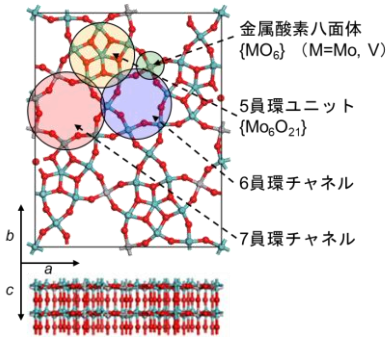


Fig. 1 斜方晶 Mo_3VO_x の結晶構造

2. 実 験

既報に従い [1]合成した MoVO に対し各種金属源を 1.6wt%になるよう含浸担持し，M/ MoVO（M＝La，Ce，Pr，Nd）を得た．各種金属元素を結晶構造中に導入した MoVO は，適量の$(CH_3NH_3)_6Mo_7O_{24}$，$VOSO_4・nH_2O$，各種金属源を超純水に溶解し，これを水熱合成することで得た．エタン選択酸化反応は常圧固定床流通式反応器を用い，反応ガス $C_2H_6/(N_2+He)/O_2/H_2O$ = 2.0/14.0/2.0/6.0 mL min^{-1}, 触媒量 2.0 g，反応温度 270 °C で行った．

3. 結果と考察

XRD 測定から各触媒は斜方晶構造を維持していることが分かった．各ガス吸着，元素組成分析，XRD シミュレーションから Fe，Co，Ni，Cu，Zn，Ga は 7 員環に存在すると結論した．

Fig. 2 に各触媒のエタン転化率変化に対する酢酸選択率変化を示す．実験項記載の反応条件では MoVO はエタン転化率 58%，エチレン選択率 46%，酢酸選択率 38%を示した．MoVCuO，MoVZnO，MoVGaO はエタン転化率が 25%程度であった．これらの金属が酸化活性場である 7 員環へのエタンの進入を阻害したことが考えられる．MoVNiO でエタン転化率は 18%であり，MoVFeO，MoVCoO ではエタン転化率は 8～10%であった．これらの場合は金属元素が 7 員環内に位置していることに加え，骨格構造中の V と置換したことにより酸化活性が低下したことが考えられる．

MoVO に表面修飾処理を行った La/ MoVO，Ce/ MoVO，Pr/ MoVO，Nd/ MoVO では MoVO と同様のエタン転化率を維持したまま酢酸選択率が向上した．Pr/ MoVO ではエタン転化率 61%，エチレン選択率 33%，酢酸選択率 52%となり，最も高い酢酸収率が得られた．MoVO の反応結果と比較すると，エチレン選択率が 11%減少し，酢酸選択率が 10%向上していることから，La，Ce，Pr，Nd はエチレンの逐次酸化を促進したと考えられる．

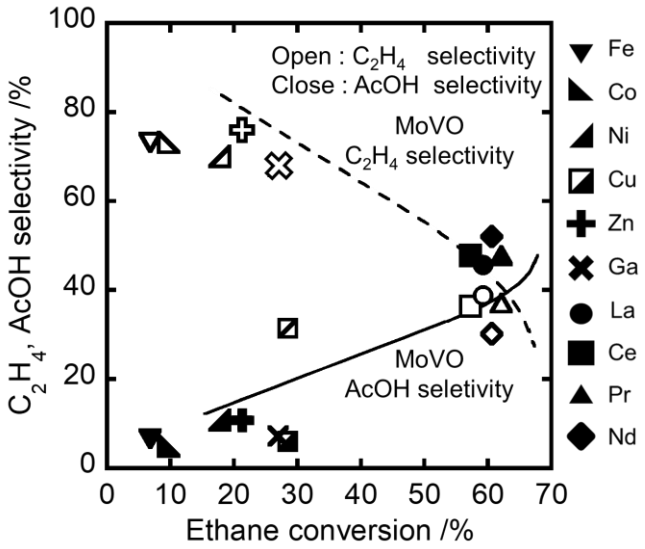


Fig. 2 エタン選択酸化反応

1) S. Ishikawa, W. Ueda, *et al.*, *ACS Catal*, 119 , 10536 (2020)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

酸化

[2F04-06] 酸化(2)

座長:石川 理史(神奈川大学)

2021年11月12日(金) 09:45 〜 10:30 F会場 (函館アリーナ スタジオB)

[2F04] Insight into the effect of oxygen species and Mn chemical valence over MnO_x on the catalytic oxidation of toluene

○Heng Zhao[1], Guohui Yang[1], Noritatsu Tsubaki[1] （1. University of Toyama）

09:45 〜 10:00

[2F05] スラグ流反応器を用いたバナジウム錯体触媒によるベンゼンの液相酸化反応

○石村 晃一朗[1]、堀江 孝史[2]、大村 直人[1]、谷屋 啓太[1]、市橋 祐一[1]、西山 覚[1] （1. 神戸大学大学院　工学研究科　応用化学専攻、2. 大阪府立大学）

10:00 〜 10:15

[2F06] プロピレンの接触エポキシ化に対する UV-LED励起効果

○杉山 茂[1]、沖津 育実[1]、橋本 一輝[1]、霜田 直宏[1]、加藤 裕樹[2]、二宮 航[2] （1. 徳島大学、2. 三菱ケミカル（株））

10:15 〜 10:30

©公益社団法人 石油学会

Insight into the effect of oxygen species and Mn chemical valence over MnO_x on the catalytic oxidation of toluene

(University of Toyama*)○Heng Zhao*, Guohui Yang*, Noritatsu Tsubaki*

1. Introduction

Catalytic oxidation is considered as a promising approach for the control of volatile organic compounds (VOCs) due to high efficiency and low cost [1]. Because of the low-temperature catalytic activity and the excellent redox property, manganese oxides catalysts attracted much attention for the VOCs catalytic combustion [2]. But there is no agreement on the constitutive relationship of the catalytic performance, Mn chemical valence and oxygen species [3]. Herein, MnO_x catalysts were prepared by different precipitants via co-precipitation method to clarify the role of chemical valence and oxygen species (Fig. 1).

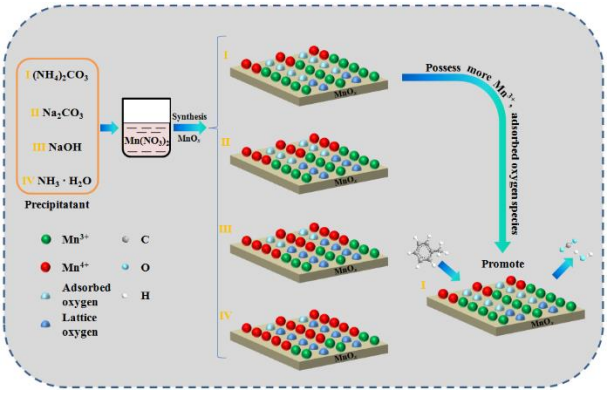


Fig. 1. The effects of different precipitants.

2. Experimental

In a typical synthesis, a certain amount of $Mn(NO_3)_2$ (23 mmol) was dissolved in deionized water (100 mL). Next, four different precipitants were slowly added into four different beakers containing the same mixture till the pH value reached 9.0. After 5 h stirring at 80 °C, the products were washed by distilled water and then be dried overnight at 105 °C. Finally, the samples were calcined at 550 °C for 5 h. According to the different precipitants, the samples were denoted as Mn-SH (NaOH 5 mol/L), Mn-SC (Na_2CO_3 saturated solution), Mn-AC ($(NH_4)_2CO_3$ saturated solution) and Mn-AH ($NH_3 \cdot H_2O$), respectively.

3. Results and Discussion

Various amounts of Mn^{3+} and adsorbed oxygen species were found on the catalysts (Table 1). More oxygen vacancies were formed on the Mn-AC, due to lower crystallinity and higher ratios of Mn^{3+}/Mn^{4+} and O_{ads}/O_{latt}. Besides, by improving Mn^{3+}, the binding capacity of the Mn-AC to oxygen was weakened, thus increasing its oxygen mobility. Furthermore, abundant adsorbed oxygen species of Mn-AC enhanced the oxidation ability of lattice oxygen by the rapid supplement of consumed lattice oxygen species, and then the reaction following the MVK mechanism was promoted. Hence, E_a of the catalysts were ranked as follows: Mn-AC < Mn-SC < Mn-SH < Mn-AH.

[1] W. Si, Y. Wang, Y. Peng, X. Li, K. Li, J. Li, *Chem. Commun.*, 51, 14977 (2015).
[2] X. Zhang, H. Zhao, Z. Song, J. Zhao, Z. Ma, M. Zhao, Y. Xing, P. Zhang, N. Tsubaki, *Transit. Met. Chem.*, 44, 663 (2019).
[3] X. Zhang, H. Zhao, Z. Song, W. Liu, J. Zhao, Z. Ma, M. Zhao, Y. Xing, *Appl. Surf. Sci.*, 493, 9 (2019).

Table 1 Crystalline sizes, surface atomic ratios and apparent activation energy (E_a) of the catalysts.

Catalysts	Crystalline sizes (nm)	Mn^{3+}/Mn^{4+}	O_{ads}/O_{latt} [a]	E_a (kJ/mol)
Mn-AC	25.9	2.83	0.90	90.8
Mn-SC	26.1	2.22	0.74	96.9
Mn-SH	34.1	1.46	0.68	122.8
Mn-AH	61.9	1.26	0.57	130.8

a. O_{ads} means adsorbed oxygen species; O_{latt} means lattice oxygen species.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

スラグ流反応器を用いたバナジウム錯体による ベンゼンの液相酸化反応

(神戸大院工*阪府大工**)○石村晃一朗(いしむらこういちろう)*・堀江孝史(ほりえたかふみ)**・大村直人(おおむらなおと)*・谷屋啓太(たにやけいた)*・市橋祐一(いちはしゆういち)*・西山　覚(にしやまさとる)*

1. 緒言

当研究室では、種々のバナジウム錯体触媒を用い、酸化剤に O_2、還元剤にL-アスコルビン酸等を使用することでベンゼンの液相酸化反応によるフェノール合成を検討し、その反応機構についても明らかとしてきた。この反応の律速段階は反応中間体である過酸化水素の生成段階であり、そのため過酸化水素生成速度を増加させることで、フェノール生成量の増加が期待された。そこで、スラグ流を用いた管型反応器に着目した。スラグ流は液相スラグと気相スラグの交互流であり代表的な二相流である。[1)] 気液界面の増加や循環流による液相スラグの撹拌が溶存酸素量を増加させ、これより過酸化水素生成速度の増加が期待される。本実験では、スラグ流反応器を利用し触媒としてバナジウムオキシアセチルアセトナート $VO(acac)_2$ を用いて、ベンゼンの酸素による液相酸化反応を試み、種々の反応条件が活性に与える影響について検討した。

2. 実験方法

Fig. 1 に実験装置の概略図を示す。三口丸底フラスコに原料としてベンゼン 5 ml と酢酸水溶液(20～80 vol%) 50 ml を入れ、内径 1mm の PTFE チューブ内へ流速 1.5 ml/min、O_2 を 3.3 ml/min で供給し溶液との合流部でスラグ流を形成させる。PTFE チューブ 3.5 m をオイルバスに浸し、温度を 20～80 ℃に設定する。背圧弁により圧力を 0～0.16 MPa かけて、スラグ流が形成されていることを確認したのち、$VO(acac)_2$ を 0.1～5mmol と L-アスコルビン酸を 10 mmol フラスコ内に投入する。この投入時点を起点（反応時間 0 分）として 20 時間反応させた。

3. 結果と考察

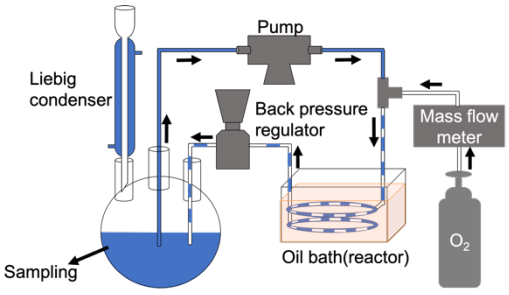


Fig. 1 Experimental equipment

Fig. 2 に循環型のスラグ流反応器（Fig. 1）を用い、VO(acac)2 溶液を触媒とするベンゼンの液相酸化反応を試み、比較として従来の密閉型回分反応器との反応活性の比較を行った。部分酸化生成物としてフェノールおよびヒドロキノンの形成が観測された。Fig. 2 にスラグ流反応器を用いた場合と、従来の密閉型回分反応器を用いた場合の加圧下での生成物の収率の比較を示す。フェノール 、ヒドロキノン生成収率が増加した。これは圧力増加で溶存酸素量が増加したことで、酸素の溶解量が増加し、酸素と触媒の反応が促進され過酸化水素の生成量が増加したためであると推測される。また、特筆する点として、スラグ流反応器では密閉型回分反応器と比べ、極端に低い圧力条件下で高い収率でフェノールが生成することがわかる。これは気液界面の増加や循環流によって溶存酸素量が増加したためと考えられ、過酸化水素量を測定すると、従来型のものに比べ約 10 倍 生成量が増加していた(図無し)。このことからスラグ流反応器は本反応においてより温和な条件でフェノールを得られることが明らかとなった。

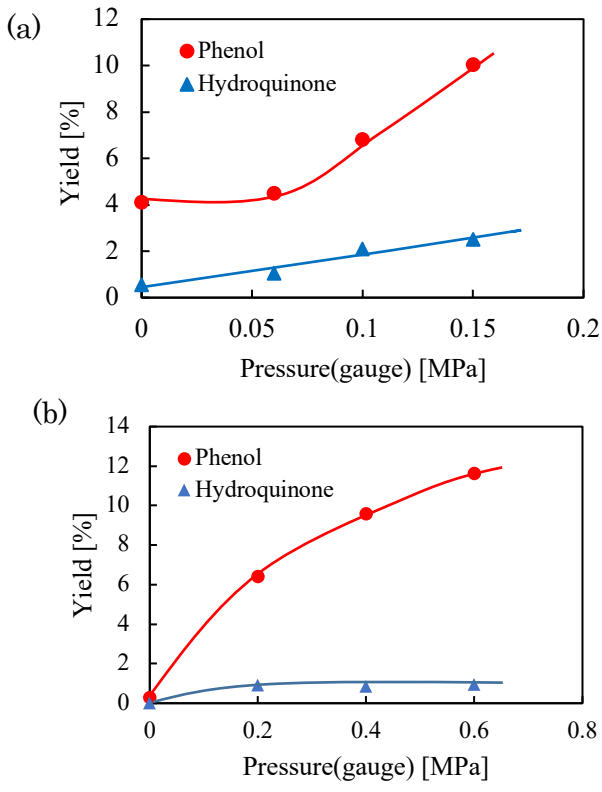


Fig. 2 Yield of products for liquid phase benzene oxidation under different oxygen pressure using (a) slug flow reactor and (b) batch reactor

1) Yamamoto, K., and Ogata, S., *Int. J. Multiph. Flow*, **49**, (2013) 24-30.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

プロピレンの接触エポキシ化に対する UV-LED 励起効果

（徳島大*・三菱ケミカル**）○杉山 茂（すぎやま しげる）*・沖津育実（おきついくみ）*・橋本一輝（はしもとかずき）*・霜田直弘（しもだなおひろ）*・加藤裕樹（かとうゆうき）**・二宮 航（にのみや わたる）**

１．緒言

石油化学工業においてプロピレンオキサイド(PO)は、化成品の合成中間体として幅広く用いられる重要な物質の 1 つである。現在、PO はクロロヒドリン法、ハルコン法によって工業的に生産されている。これらの製法では、アルカリ排水による環境負荷や副生成物併産による生産調整の難しさといった問題点が挙げられている。そこで、本研究では、比較的高活性である炭酸ストロンチウム担持銀触媒を用い、プロピレンと気相酸素を触媒に通気させ、直接 PO を生成する接触エポキシ化反応に着目した。

２．実験

触媒活性試験には光学窓付き電気炉に設置した常圧固定床流通式反応装置を用いた。反応管には紫外線を透過する石英製を使用した。まず、触媒(0.300 g)の温度をヘリウム気流下において反応温度である 673 K まで昇温させ、温度安定後に酸素を 15 mL/min で 1 h 通気させ触媒前処理を行った。その後、ヘリウム希釈したプロピレンと酸素の混合ガスを全流量 15 mL/min ($P(C_3H_6)/P(O_2)$ = 1.0 (= 16.9 kPa/16.9 kPa))で通塔させプロピレンの酸化反応を、UV-LED(365 nm)照射下と非照射下において検討した。反応の追跡は TCD-GC と FID-GC を用いて行った。本研究では通塔開始と同時に、触媒に UV-LED 照射を行うことで UV-LED 照射の有無による触媒活性の比較検討を行った。本研究で用いた炭酸ストロンチウム担持銀触媒[Ag(X)-NaCl(1)/$SrCO_3$ (X = 25, 56, 75)]は既報の手法で調製した[1]。なお、触媒の括弧内の数値は重量含有率を示す。

３．実験結果および考察

３．１　UV-LED による活性の改善効果

Fig. 1 に UV-LED 非照射(Fig. 1 左側)および照射条件(Fig. 1 右側)下における Ag(56)-NaCl(1)/$SrCO_3$ の活性試験結果を示した。Fig. 1 に示すように、UV-LED 照射を行うことで PO 収率が増加し、活性が改善されていることが確認できた。この効果が、UV-LED の照射によることを確認するために、Ag(56)-NaCl(1)/$SrCO_3$ を用い、通塔 3 時間までは UV-LED 照射を行い、その後、UV-LED の照射を行わずに活性試験を行った。その結果、UV-LED の照射を止めると、直ちに PO 選択率が通塔時間に伴って減少することが確認できた。したがって、本触媒系には、通常の光触媒活性を示す成分が含まれていないにもかかわらず、PO の生成に関して、UV-LED による照射が影響を与えていることが確認できた。

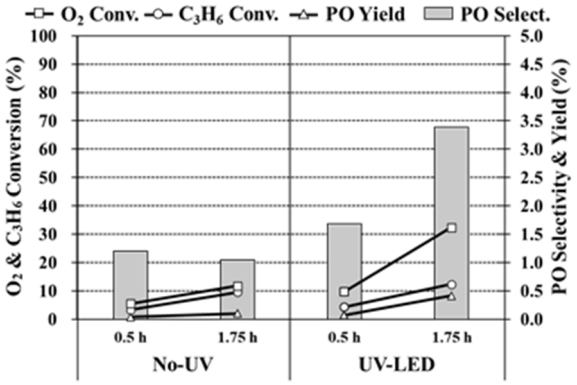


Fig. 1　Effect of UV-LED irradiation for epoxidation of C_3H_6 on Ag(56)-NaCl(1)/$SrCO_3$ (0.300 g, C_3H_6/O_2 = 1.0, 673 K)

３．２　吸収スペクトル測定

典型的な光触媒が含まれていないにもかかわらず PO 生成の活性が改善した効果を検証するために、$SrCO_3$ と Ag(56)-NaCl(1)/$SrCO_3$ に対する吸収スペクトル測定を行った。得られた結果を Fig. 2 に示した。結果からは、320 ~ 520 nm 付近に Ag のプラズモン励起によるピークが観測された。このことから、本研究で用いている UV-LED (365 nm)照射によって Ag がプラズモン励起され、寿命の短い電子が発生し、その電子が $SrCO_3$ 担体に流れ、長寿命化し、その励起電子と気相酸素により活性酸素が発現することによって、活性改善に寄与していることが示唆された。

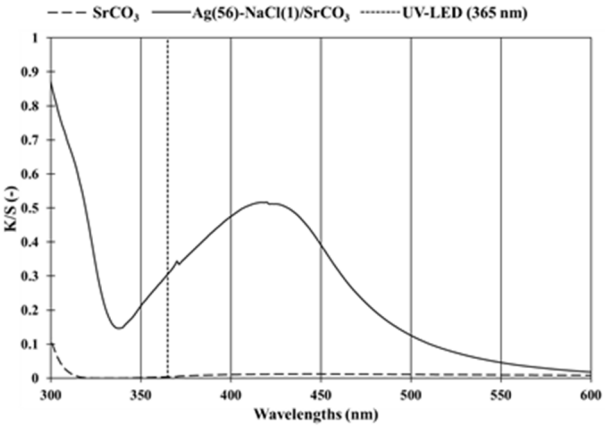


Fig. 2　Absorption spectrum corrected by Kubelka-Munk functions (Fresh $SrCO_3$ and Ag(56)-NaCl(1)/$SrCO_3$)

1) S. Sugiyama, Y. Sakuwa, T. Ogino, N. Sakamoto, N. Shimoda, M. Katoh, and N. Kimura, Catalysts, 9 (2019) 638

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

C1化学

[2D10-14] C1化学(1)

座長:永松 茂樹(日本環境設計(株))

2021年11月12日(金) 13:15 ～ 14:30 D会場 (函館アリーナ 武道館C)

[2D10] メタノールの自己触媒作用および Cu／ ZnO触媒による CO_2を含む合成ガスからの新しい低温メタノール合成

○Chen Fei[1]、楊 国輝[1]、椿 範立[1] （1. 富山大学）

13:15 ～ 13:30

[2D11] Fe/ZSM-5触媒を用いて合成ガスから芳香族化合物の合成

○Zhang Baizhang[1]、Yang Guohui[1]、Tsubaki Noritatsu[1] （1. Department of Applied Chemistry, School of Engineering, University of Toyama）

13:30 ～ 13:45

[2D12] Ce含有 MFI型ゼオライト担持パラジウム触媒による低温メタン酸化カップリング反応

○藪下 瑞帆[1]、芳田 元洋[2]、大須賀 遼太[2]、武藤 郁弥[2]、井口 翔之[3]、保田 修平[4]、根谷 温[2]、堀江 真未[2]、真木 祥千子[5,2]、蟹江 澄志[2,5]、山中 一郎[3,6]、横井 俊之[4]、村松 淳司[2,5,6] （1. 東北大学大学院工学研究科、2. 東北大学多元物質科学研究所、3. 東京工業大学物質理工学院、4. 東京工業大学科学技術創成研究院、5. 東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター、6. JST-CREST）

13:45 ～ 14:00

[2D13] Ce含有ゼオライト担持金属触媒による低温メタン酸化カップリング反応

○大須賀 遼太[1]、芳田 元洋[1]、根谷 温[1]、保田 修平[2]、二宮 翔[1]、藪下 瑞帆[1]、真木 祥千子[1]、西堀 麻衣子[1]、蟹江 澄志[1]、横井 俊之[2]、村松 淳司[1,3] （1. 東北大学、2. 東京工業大学、3. JST-CREST）

14:00 ～ 14:15

[2D14] La-Ca-Al-O系ペロブスカイト触媒を用いた電場中でのメタン酸化カップリング

○小河 脩平[1,2]、竹野 友菜[2]、手塚 玄惟[2]、上田 忠治[1]、関根 泰[2] （1. 高知大学、2. 早稲田大学）

14:15 ～ 14:30

©公益社団法人 石油学会

New low-temperature methanol synthesis from syngas containing CO_2 via self-catalysis of methanol and Cu/ZnO catalysts

(University of Toyama*) ○Fei Chen*, Guohui Yang*, Noritatsu Tsubaki*

1. Introduction

Methanol is a kind of clean liquid fuel which can be applied for vehicles or fuel cells.[1)] Methanol is also an important feedstock for the production of multiple chemicals such as formic acid, acetic acid, dimethyl ether (DME), dimethoxymethane (DMM), methyl methacrylate, methyl formate (MF), formaldehyde (FA), methyl tert-butyl ether (MTBE) and so on.[2)] Methanol can also be converted to aromatics, olefins and gasoline.[3)] Owing to its wide application and demand, it is necessary to develop highly efficient methanol synthesis process and catalysts.

The present work was conducted in two aspects. One was the effect of oxalic acid ($H_2C_2O_4$) amount on the physicochemical properties and the corresponding catalytic activity of Cu/ZnO catalysts. The other was the influence of various parameters on low-temperature methanol synthesis reaction. The structure-performance relationship was evaluated via detailed characterizations. We found that the oxalic acid amount affected not only specific surface area and Cu^0 surface area, but also acidic and basic properties, Cu-ZnO interaction, chemical adsorption capability, and amount of CO and H_2. Based on these findings, the correlation among the physicochemical properties, particularly the Cu^0 surface area, the number of strongly acidic sites and moderately basic sites of Cu/ZnO catalysts, and the catalytic performance was clarified. The present low-temperature methanol synthesis route with methanol as promoter altered the traditional methanol synthesis while the oxalic acid-assisted solid-state method provided a hopeful strategy for producing highly efficient Cu/ZnO catalysts.

2. Experimental

Cu/ZnO catalysts were prepared by a facile solid-state method. 0.01 mol $Cu(NO_3)_2$•$3H_2O$, 0.01 mol $Zn(NO_3)_2$•$6H_2O$ and 0.00-0.12 mol oxalic acid ($H_2C_2O_4$) were physically mixed in a mortar and ground for 30 min in air. The $H_2C_2O_4$/(Cu+Zn) molar ratios were 0/1, 1/1, 2/1, 3/1, 4/1, 5/1 and 6/1. The acquired homogeneous metal-oxalic acid complexes were dried at 393 K for 12 h, followed by calcination at 673 K in air for 3 h. Finally, the calcined samples were reduced by H_2/He (5/95, v/v) at 513 K for 4 h to obtain Cu/ZnO catalysts.

3. Results and Discussion

The performances of various Cu/ZnO catalysts were studied for this new low-temperature methanol synthesis from syngas containing CO_2, without or with methanol as promoter in a continuous fixed bed reactor. The results are exhibited in Fig. 1. Without methanol promoter, the total carbon conversion of $C_{0\text{-Red}}$ catalyst was as low as 3.8%. By improving $H_2C_2O_4$/(Cu+Zn) molar ratio from 0/1 to 4/1, the total carbon conversion had an obvious increase from 3.8% to 45.2%. Further increasing $H_2C_2O_4$/(Cu+Zn) molar ratio led to decline of total carbon conversion. If 0.003 mL/min methanol was introduced, the total carbon conversion of various Cu/ZnO catalysts clearly increased to 3.9%, 17.7%, 26.2%, 32.0%, 50.7%, 38.4% and 7.5%. This finding clearly implied that methanol synthesis reaction was accelerated by introducing methanol promoter into reaction system even at low temperatures. Among all the catalysts, the $C_{4\text{-Red}}$ prepared with $H_2C_2O_4$/(Cu+Zn) molar ratio of 4/1 exhibited the best catalytic activity.

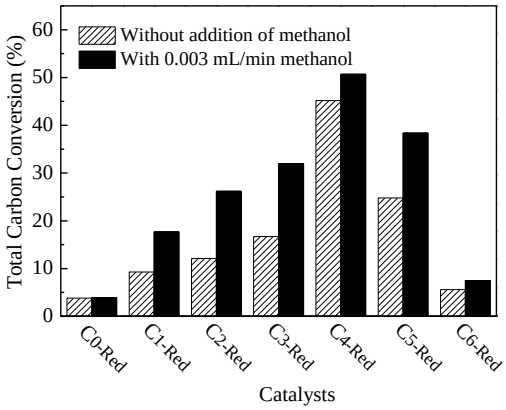


Fig. 1 The fixed-bed reaction results of various Cu/ZnO catalysts. Reaction conditions: temperature = 473 K, total pressure = 7.0 MPa, catalyst weight = 0.5 g, $H_2/CO_2/CO/Ar$ = 59.86/4.90/30.10/5.14 (volume ratio), W/F = 12.4 g • h/mol, GHSV = 1800 ml g_{cat}^{-1} h^{-1}.

1) Tsubaki, N., Zeng, J.Q., Yoneyama, Y., Fujimoto, K., Catal. Commun., 2, 213 (2001).
2) Ali, K.A., Abdullah, A.Z., Mohamed, A.R., Renew. Sust. Energ. Rev., 44, 508 (2015).
3) Chang, K., Wang, T.F., Chen, J.G., Appl. Catal. B-Environ., 206, 704 (2017).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

Directly conversion of syngas to aromatics over Fe-based ZSM-5 catalysts

(University of Toyama)
○Baizhang Zhang, Guohui Yang, Noritatsu Tsubaki

1. Introduction

Synthesis gas (CO/H_2) derived from coal, natural gas and biomass can be selectively converted into various fuels and chemicals via the Fischer–Tropsch synthesis (FTS) reaction in which iron- and cobalt-based catalysts are most widely used. [1)]

Recently direct conversion of syngas to aromatics draws researcher's attention because of its short reaction process, low cost as well as convenience to separation and recycling. With the tandem catalysts for the production of aromatics from syngas, the Fischer-Tropsch synthesis (FTS) route over a composite FTS catalyst and HZSM-5 zeolite system where hydrocarbons, especially light olefins, are generally considered to be the intermediates formed on the FTS catalyst and then move to the zeolite for further reactions.

In this work, the iron-based FTS catalysts prepared by co-precipitation was combined with ZSM-5 zeolite to reach high selectivity to target product. The effect of the Si/Al ratio and post-treatment on the ZSM-5 zeolites was investigated. Specific morphologic ZSM-5 zeolites synthesized by hydrothermal reaction were also examined.

2.Experimental

Iron-based FTS catalyst was prepared be co-precipitation method. An equimolecular amount of ferric nitrate and manganese nitrate were dissolved in deionized water together to form a missed salt solution. An aqueous solution of ammonia carbonate and the mixed salt solution were added to a flask dropwise under stirring at 80 °C in oil bath and PH was controlled by 7 to 8. After aging for 3 h, the precipitate was filtered and washed with deionized water for three times. Then the product was dried at 60 °C overnight and calcined. Finally, the FeMn product was impregnated by potassium (K_2CO_3), the FeMnK FTS catalyst was obtained after dried overnight consequentially.

Commercial ZSM-5 with diverse Si/Al ratio were examined the effect of Si/Al ratio. The post-treatments of ZSM-5 zeolites were prepared by sodium hydroxide solution.

The desilication treatment of the zeolites was performed in aqueous NaOH solution according to a procedure below. To this end, ZSM-5 sample was vigorously stirred in NaOH solution in a flask for 1 h at 80 °C, followed by filtration and thorough washing with deionized water. The solid product was dried overnight and converted into the H-form ZSM-5 by three consecutive ion-exchange in NH_4NO_3 solution and subsequent calcination in static air. Different concentration of NaOH solution was used to treat with ZSM-5 zeolite. The different morphologic ZSM-5 zeolites were synthesized by hydrothermal reaction. The details are noted in main text part.

3.Results and discussion

Aromatics formation through syngas accomplished a high level of syngas conversion by employing FeMnK catalyst and ZSM-5 zeolite hybrid catalyst. With the decrease of Si/Al ratio, the target products selectivity showed a growing trend due to the enhanced acidity of zeolite, which played an important role in aromatization process, known as a kind of acid-catalyzed reaction.

Catalytic performance of aromatics selectivity got increased by utilizing NaOH to treat with ZSM-5 zeolite. Enlarged meso pore where aromatics was generated and zeolite outside surface was also facilitated, resulting in FTS process products reacting with zeolite more effective. The selectivity of aromatics was improved from around 37% to 45%.

Several morphologic ZSM-5 zeolites were prepared through hydrothermal synthesis method. They showed different traits in many aspects. Proper acidity and pore size which specific zeolites own both determine the effect of aromatics formation. The hybrid FeMnK/aggregated ZSM-5 catalyst reaches as high as around 42% selectivity of aromatics.

1) Gorimbo, J. Catalysis Science & Technology, 2018, 8(8), 2022.

2) Yang, J., Pan, X., Jiao, F., et al. Chemical communications, 2017, 53(81), 11146.

Table 1. Catalytic activity of hybrid catalyst.

Catalysts	CO Conv. (%)	Aromatics Selectivity (%)
FeMnK/ZSM-5-12	97.6	37.3
FeMnK/ZSM-5-20	93.9	31.0
FeMnK/ZSM-5-52.5	92.7	25.1

Table 2. Catalytic activity of hybrid catalyst.

Catalysts	CO Conv. (%)	Aromatics Selectivity (%)
FeMnK/ZSM-5-12	97.6	37.3
FeMnK/0.2B-ZSM-5-12	96.7	43.0
FeMnK/0.4B-ZSM-5-12	96.8	45.3

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

Ce 含有 MFI 型ゼオライト担持パラジウム触媒による低温メタン酸化カップリング反応

(東北大*, 東工大**, JST-CREST***) ○藪下 瑞帆*・芳田 元洋*・大須賀 遼太*・武藤 郁弥*・井口 翔之**・保田 修平**・根谷 温*・堀江 真未*・真木 祥千子*・蟹江 澄志*・山中 一郎**,***・横井 俊之**・村松 淳司*,***

1. 緒言

シェール革命を契機として、メタンを温和な条件で直接基幹化合物へと変換可能な固体触媒の開発が盛んに検討されている。一方、我々は、メカノケミカル法[1]によって調製した種々の異種金属導入ゼオライトが、通常の水熱合成法によって調製した試料とは全く異なる触媒活性を発現することを報告してきた[2,3]。このような背景から、メタン転換活性を示す Ce をメカノケミカル法によってゼオライトに導入すれば、特異な活性を示す触媒材料が得られるのではないかとの着想を得た。そこで本研究では、メカノケミカル法による Ce 含有 MFI 型ゼオライト(Ce-MFI$_{MC}$)の合成と、そのメタン転換活性を評価することを目的とした。

2. 実験

SiO_2 (Aerosil 200V)と CeO_2•nH_2O を遊星ボールミルにより混合・粉砕して非晶質の Si–Ce 複合酸化物を得た。本複合酸化物、SiO_2、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(TPAOH)、KCl、水から成る合成ゲル(Si/Ce/KCl/TPAOH/KCl = 1/0.011/0.10/0.40/30)を調製した。室温で 48 時間撹拌後、10 rpm の速さで回転させながら 160 °C で 120 時間水熱処理を行い、540 °C で 12 時間焼成、H^+へのイオン交換処理を経て Ce-MFI$_{MC}$ を得た[4]。また、Ce-MFI$_{MC}$ 表面に対し、含浸・焼成により各金属種を担持した。キャラクタリゼーションは、XRD (Cu Kα)、UV-vis、Ce L_3 端 XAS (PF BL9C)により実施した。

各触媒材料のメタン転換活性評価は、固定床流通式反応装置を用いて実施した。500–1000 μm の大きさに造粒した触媒 100 mg を石英管に詰め、Ar 流通下 600 °C で前処理を行った後、100–600 °C の範囲で混合ガス(CH_4/O_2/Ar = 8.0/2.0/2.5 mL min^{-1})を流通させて反応を実施した。未反応の CH_4 および生成物は、オンラインの GC-TCD とメタナイザー付きの GC-FID で分析した。

3. 実験結果および考察

メタン転換反応において、Ce-MFI$_{MC}$ 自体はほぼ不活性であった。Ce-MFI$_{MC}$ に各種金属(Ni, Ru, Rh, Pd, Pt)を担持したところ、1 wt%の Pd を担持した場合にのみ特異的なメタン転換活性を示し、低温域(100–300 °C)でエタンを生成した。反応温度 300 °C の時にエタン収率が最大(0.15%C)となった。また、Pd 担持量の影響を検討した結果、担持量を 3 wt%まで増やすと最大エタン収率を示す温度が低温側へとシフトし、250 °C でエタン収率 0.19%C を与えた。

次に、担体の影響を検討した。Ce-MFI$_{MC}$ に加え、テトラエトキシシランと $Ce(NO_3)_3$ から水熱合成によって調製した Ce-MFI$_{HT}$、Ce を含まない MFI 型ゼオライトに Ce を含浸担持した Ce/silicalite-1、バルクの CeO_2 の各々に 3 wt%の Pd を担持してメタン転換活性を比較した。その結果、担体に Ce-MFI$_{MC}$ もしくは Ce-MFI$_{HT}$ を用いた時にのみ顕著な低温エタン生成活性を発現した(Fig. 1A)。Ce L_3 端 EXAFS 解析から Ce の分散度は CeO_2 < Ce/silicalite-1 < Ce-MFI$_{HT}$ < Ce-MFI$_{MC}$ であることが分かった(Fig. 1B)。すなわち、中～高分散な Ce 種が形成されている場合、Pd と相互作用し易くなり、この Pd と Ce が近接した化学種が低温メタン転換反応に対する活性種として機能していることが示唆された。

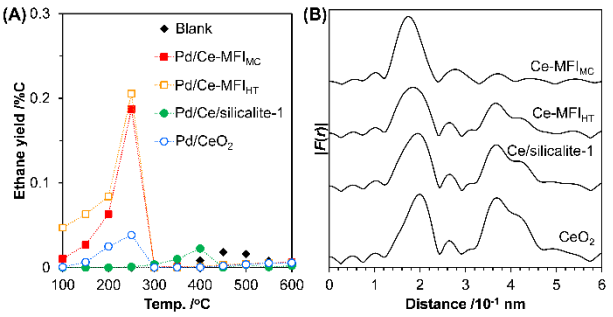


Fig. 1 Catalytic and structural properties of Pd- and Ce-containing catalysts: (A) ethane yield in oxidative conversion of methane and (B) Fourier-transformed k^3-weighted Ce L_3-edge EXAFS spectra.

1) Yamamoto, K., Garcia, S.E.B., Saito, F., Muramatsu, A., *Chem. Lett.*, **35**, 570 (2006).
2) Yabushita, M., Yoshida, M., Muto, F., Horie, M., Kunitake, Y., Nishitoba, T., Maki, S., Kanie, K., Yokoi, T., Muramatsu, A., *Mol. Catal.*, **478**, 110579 (2019).
3) Yabushita, M., Kobayashi, H., Osuga, R., Nakaya, M., Matsubara, M., Maki, S., Kanie, K., Muramatsu, A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **60**, 2079 (2021).
4) Yabushita, M., Yoshida, M., Osuga, R., Muto, F., Iguchi, S., Yasuda, S., Neya, A., Horie, M., Maki, S., Kanie, K., Yamanaka, I., Yokoi, T., Muramatsu, A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **60**, 10101 (2021).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

Ce 含有ゼオライト担持金属触媒による低温メタン酸化カップリング反応

(東北大*, 東工大**, JST-CREST***) ○大須賀 遼太*・芳田 元洋*・根谷 温*・保田 修平**・二宮 翔*・藪下 瑞帆*・真木 祥千子*・西堀 麻衣子*・蟹江 澄志*・横井 俊之**・村松 淳司*,***

1. 緒言

メタンを炭素資源として有用基幹化合物へと転換可能な固体触媒開発は、古くから盛んに研究されている [1]。最近、我々の研究グループは、メカノケミカル法 [2]によって合成した Ce 含有 **MFI** 型ゼオライト（Ce-MFI$_{MC}$）に Pd 種を担持した触媒が従来の触媒よりも低い反応温度でメタン酸化カップリング（OCM）反応活性を示すことを報告している [3]。一方で、高効率なメタン転換プロセスの構築には、更なる触媒活性の向上が望まれる。そこで本研究では、Ce-MFI$_{MC}$ 担持 Pd 触媒に第 2 種金属を添加することで、OCM 反応活性の向上を目指した。また、種々のキャラクタリゼーションを行うことで、活性向上の要因を調査した。

2. 実験

Ce-MFI$_{MC}$ の合成は既報に基づいて行った [3]。まず、SiO_2 (Aerosil 200V)と CeO_2•nH_2O をボールミル処理することで、Si–Ce 非晶質複合酸化物を調製した。その後、tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH)と KCl の水溶液中に Si-Ce 複合酸化物、SiO_2 を混合・攪拌することで原料ゲルを得た（原料ゲルのモル比: 1.0 Si: 0.11 Ce: 0.10 KCl: 0.40 TPAOH: 30 H_2O）。調製した原料ゲルを室温で 48 時間攪拌した後、オートクレーブに移し替え、160 °C で 5 日間の水熱処理を行った。水熱処理後のサンプルは、遠心分離により回収し、540 °C で 12 時間焼成後、H^+へのイオン交換処理を行った。OCM 反応用触媒として用いるために、合成した Ce-MFI$_{MC}$ に対して、含浸法により、Pd および第 2 種金属をそれぞれ 1 wt%ずつ担持した。キャラクタリゼーションは、XRD (Cu Kα)、UV-vis、XPS、HAADF-STEM などを中心に行った。

OCM 反応活性評価は、固定床流通式反応装置を用いて実施した。触媒 100 mg を、Ar 流通下 600 °C で前処理し、種々の温度で反応ガス(CH_4/O_2/Ar = 8.0/2.0/2.5 mL min^{-1})を流通させて反応を行った。反応後のガスは、オンライン GC-TCD とメタナイザー付き GC-FID を用いて分析した。

3. 実験結果および考察

合成した Ce-MFI$_{MC}$ は Si/Ce モル比 90 程度であった。各サンプルの XRD 測定を行ったところ、全てのサンプルにおいて **MFI** 型構造に由来する XRD パターンが観測されたことから、金属担持過程においてゼオライト構造の崩壊は起きていないことが確認された。また、担持した種々の金属種に由来する回折パターンも観測されておらず、各金属種は、比較的高分散な状態で Ce-MFI$_{MC}$ 上に担持されていることが示唆された。種々の Ce-MFI$_{MC}$ 担持金属触媒を用いた OCM 反応活性評価の結果を Fig. 1 に示す。Pd のみを担持したサンプルでは、150 °C 以上でエタンの生成が認められ、300 °C において最大収率 0.11%を示した。更に反応温度を上昇させると、逐次酸化の進行により CO_2 の生成量が増加することで、エタン収率は低下した。同様の挙動は、第 2 種金属を添加した場合にも確認された。第 2 種金属として、Co、Ru、Pt、Rh を Pd と共含浸した結果、Co を共含浸した場合のみエタン収率が向上することがわかった。Ru、Pt、Rh を共含浸した場合には、わずかにメタン転化率の減少が観られたのと同時にエタン選択率の減少も確認されている。一方で、Co を共担持した場合には、エタン選択率の大幅な向上は確認されなかったものの、メタン転化率がわずかに向上していることが確認できた。結果として、エタン収率は増加し、300 °C にて 0.16%のエタン収率を示した。したがって、Pd 種と Co 種による協奏的な触媒作用が発現していることが示唆された。

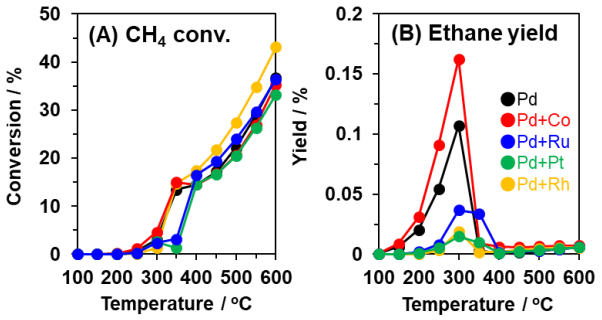


Fig. 1 Catalytic performance of 1 wt% metal-supported Ce-MFI$_{MC}$ in OCM reaction. (A) Methane conversion and (B) Ethane yield.

1) Lunsford, J. H., *Catal. Today*, **63**, 165 (2000).
2) Yamamoto, K., Garcia, S.E.B., Saito, F., Muramatsu, A., *Chem. Lett.*, **35**, 570 (2006).
3) Yabushita, M., Yoshida, M., Osuga, R., Muto, F., Iguchi, S., Yasuda, S., Neya, A., Horie, M., Maki, S., Kanie, K., Yamanaka, I., Yokoi, T., Muramatsu, A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **60**, 10101 (2021).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

La-Ca-Al-O 系ペロブスカイト触媒を用いた電場中でのメタン酸化カップリング

（高知大*・早稲田大**）○小河 脩平*,**・竹野 友菜**・手塚 玄惟**
上田 忠治*・関根 泰**

1. 緒 言

近年，多様な炭素資源の利活用が求められる中，メタンは豊富に賦存する天然ガスや，開発の進むメタンハイドレートの主成分であるとともに，二酸化炭素の水素化によっても得られるため，有効利用法の確立が望まれている。中でも，メタン酸化カップリング（以下 OCM）は，メタンから石油化学の基幹原料であるエチレンを直接合成できる有用な反応である。しかし，メタンが化学的に非常に安定であるため，従来型の触媒・反応場においては，700℃以上に加熱する必要があり，触媒自身の活性・選択性・安定性にも課題があった。これらの問題を解決するために，低温駆動可能な電場触媒反応を OCM に適用した。その結果，$Ce_2(WO_4)_3$ 構造を有する Ce-W-O 系複合酸化物触媒に微弱な電場を印加することで，低温（423 K）でも OCM を進められることを見出した [1)-3)]。また，低温電場中では格子酸素を介した酸化還元型の機構により OCM が進行することも明らかにした [3)]。このような知見から，高い酸化還元能を有する触媒が低温電場中での OCM に対し高い活性を示すのではという着想に至り，La-Ca-Al-O 系ペロブスカイト型酸化物が Ce-W-O 系触媒よりも高い OCM 活性を示すことを見出した [4)]。本研究では，さらなる活性・選択性の向上や反応機構の解明を目指し，La-Ca-Al-O 系ペロブスカイト触媒を用いた低温電場中での OCM における酸化剤（O_2, H_2O）の影響について検討した。

2. 実 験

$La_{0.7}Ca_{0.3}AlO_{3-\delta}$ペロブスカイト触媒は，硝酸ランタン，硝酸カルシウム，硝酸アルミニウムを用い，錯体重合法により調製した [4)]。調製した触媒は，XRD, BET および Raman により評価した。活性試験には，固定床常圧流通式反応器を用い，触媒層の上下を SUS 電極で挟み，直流電流（3 mA）を流すことで電場を印加した。触媒層での水の凝縮を避けるため，外部加熱温度 423 K で反応を行った。OCM 活性に及ぼす酸化剤の影響を検討するため，CH_4 分圧を 25%に固定し，酸化剤として O_2 または H_2O を様々な比率で導入して活性試験を行った。生成ガスは，GC-TCD および GC-FID によって定量した。

3. 結果および考察

$La_{0.7}Ca_{0.3}AlO_{3-\delta}$ペロブスカイト触媒を用い，酸化剤の種類や分圧を変えて 423 K の電場中で活性試験を行った結果を Fig. 1 に示す。酸化剤分圧の増加に伴って，メタン転化率は直線的に増加し，その傾きは O_2>O_2+H_2O(1:1)>H_2O の序列であった。また，Fig. 1(b) に示すように，C_2 炭化水素選択率は酸化剤の種類（O_2/(O_2+H_2O)比）に依らず，メタン転化率とトレードオフの関係にあった。さらに，いずれの酸化剤を用いた際にも，活性や選択性の経時変化は見られなかった。以上のことから，H_2O のみを酸化剤に用いた時にも，触媒表面に形成された活性酸素種の消費と再生を繰り返す酸化還元型の機構で，反応が進行していると考えた。また，H_2O は O_2 に比べて酸化力が弱いために，活性酸素種の再生速度が遅くなり，その結果，メタン転化率が小さくなったと考えた。

このように，酸化剤の種類ならびに分圧が，$La_{0.7}Ca_{0.3}AlO_{3-\delta}$ 触媒表面における活性酸素種の再生速度に影響し，これが低温電場中での OCM 活性を支配すると考える。

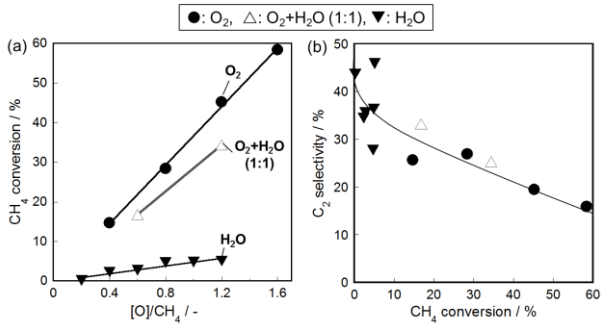


Fig. 1. Effect of oxidant/methane ratio on CH_4 conversion and C_2 selectivity over $La_{0.7}Ca_{0.3}AlO_{3-\delta}$ catalyst at 423 K in the electric field (3 mA) with various oxidants (P_{CH4} = 0.25): (a) CH_4 conversion vs. [O]/CH_4 ratio, (b) C_2 selectivity vs. CH_4 conversion.

謝辞：本研究は JST さきがけ(JPMJPR1654)の支援を受けて行われた。

1) K. Sugiura, S. Ogo, K. Iwasaki, T. Yabe, Y. Sekine, *Sci. Rep.*, **6**, 25154 (2016).
2) S. Ogo, K. Iwasaki, K. Sugiura, A. Sato, T. Yabe, Y. Sekine, *Catal. Today*, **299**, 80 (2018).
3) S. Ogo, H. Nakatsubo, K. Iwasaki, A. Sato, K. Murakami, T. Yabe, A. Ishikawa, H. Nakai, Y. Sekine, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 2089 (2018)
4) A. Sato, S. Ogo, Y. Takeno, K. Takise, J. G. Seo, Y. Sekine, *ACS Omega*, **4**, 10438 (2019).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

C1化学

[2D15-19] C1化学(2)

座長:楊 国輝(富山大学)

2021年11月12日(金) 14:45 ～ 16:00 D会場 (函館アリーナ 武道館C)

[2D15] 一酸化窒素を酸化剤とした Pt/Al_2O_3触媒によるメタン転換反応

○山﨑 達也[1]、高垣 敦[1]、宋 揚[2]、黎 暁紅[2]、宍戸 哲也[3]、阪東 恭子[4]、小平 哲也[4]、村上 純一[4]、Song Jun Tae[1]、渡邊 源規[1]、石原 達己[1] （1. 九州大学、2. 北九州市立大学、3. 東京都立大学、4. 産業技術総合研究所）

14:45 ～ 15:00

[2D16] 担持 Pt触媒によるメタンの低温活性化に対する担体の影響

○菅沼 伸哉[1]、高垣 敦[2]、石原 達己[2]、阪東 恭子[3]、小平 哲也[3]、村上 純一[3]、三浦 大樹[1,4,5]、宍戸 哲也[1,4,5] （1. 東京都立大学、2. 九州大学、3. 産業技術総合研究所、4. 東京都立大学 水素エネルギー社会構築推進センター、5. 京都大学 ESICB）

15:00 ～ 15:15

[2D17] 分子状酸素を酸化剤とした Ir酸化物触媒によるメタン部分酸化

○入倉 百花[1]、大山 順也[1]、芳田 嘉志[1]、町田 正人[1] （1. 熊本大 ）

15:15 ～ 15:30

[2D18] In situ UV-vis分光法を用いたメタノール直接合成反応中 Cu含有 CHAの活性種解析

○土村 佑香[1]、大山 順也[1]、芳田 嘉志[1]、町田 正人[1] （1. 熊本大学）

15:30 ～ 15:45

[2D19] 二酸化炭素転換用金属含有ゼオライト触媒の設計と合成

○松本 剛[1]、保田 修平[1]、横井 俊之[1] （1. 東京工業大学科学技術創成研究院ナノ空間触媒研究ユニット）

15:45 ～ 16:00

©公益社団法人 石油学会

一酸化窒素を酸化剤とした Pt/Al_2O_3 触媒によるメタン転換反応

(九州大*・都立大**・北九州市大***・産総研****)
○山崎 達也*・高垣 敦**・宋 揚***・黎 暁紅***・宍戸 哲也**・阪東 恭子****・小平 哲也****・村上 純一****・SONG Jun Tae*・渡邊 源規*・石原 達己*

1. 緒言

シェールガスの発見によりメタンはエネルギーの主要原料となりつつあり、メタンを含酸素化合物や合成ガス、芳香族、オレフィンなどの有益な生成物へ変換することは重要な課題である。しかし、メタンの C-H 結合は強固であり、その活性化にはしばしば高温・高圧など過酷な反応条件が必要になる。本研究では金属触媒と一酸化窒素を用い、低温でのメタンから有用化合物への新規な変換反応について検討を行った。

2. 実験

触媒の活性試験は常圧固定床流通式反応装置を用いた。触媒は 5wt.%Pt/Al_2O_3 を 100 mg、原料ガスは CH_4:NO:He=13.4:1.8:84.8 の比で混合し、全流量を 100 mL/min とした。400℃水素雰囲気にて触媒を還元後、300～450℃にて反応を行った。生成物はバリア放電イオン化検出器（BID）と熱伝導度検出器（TCD）を搭載した二つの GC、および FTIR によって分析した。

3. 結果と考察

Pt/Al_2O_3 触媒上でメタン転換に有益な酸化剤の検討として O_2、N_2O、NO を用いて反応を行った。400℃において O_2、N_2O を用いたときは CO_2、CO のみが生成したが、NO を酸化剤として用いたときは HCN、CH_3CN が得られた。他のアルミナに担持された貴金属触媒（Pd、Ru、Rh）においても同様に活性を評価すると、Pt が特異的に高い HCN 収率を示した（図 1）。図 2 に Pt/Al_2O_3 上で NO を酸化剤に用いたときの生成物の温度依存性を示す。300℃から温度を上昇させていくと、最初に CO_2 が多く生成したが、400～450℃で CO_2 は減少し、HCN が増加した。425℃において HCN の生成速度は 11.4 mmol g^{-1} h^{-1} であり、TOF は 253 h^{-1} であった。窒素含有生成物については N_2 の他に N_2O、NH_3 が生成し、特に 400℃で NH_3 は高い収率(80%)を示した。300℃においてもわずかであるが、Pt 触媒上で C-H 結合、N-O 結合が解離し、C-N 結合が形成することによって、HCN が生成すると考えられる。また、400℃で連続試験(100 時間)を実施したところ、HCN は安定して生成した。 反応後の触媒について XAFS、FTIR 測定を行ったところ、白金表面に Pt-CN や Pt-CO と思われる吸着種が見られた。反応機構を検討するために接触時間を変化させたときの生成物を調べた結果、HCN は一次生成物であり、HCN の逐次反応によって CO_2、NH_3 が生成することがわかった。以上より、比較的低温にて Pt 触媒上で CH_4 と NO は反応し、安定して HCN が生成したと考えられる。類似研究として、非平衡プラズマ雰囲気で Pt/TS-1 を触媒とし、CH_4 と NH_3 から低温（400℃）で HCN を生成した研究が近年報告されている。[1] その時の TOF は 17.6 h^{-1} であり、今回の結果はその約 14 倍高いことがわかった。

本研究の一部は、JST-CREST（JPMJCR16P2）の支援のもとに行われた。

1) Z. Guo, Y. Li, L. Wang, J. Yan, K. Guo, *ACS Catal.*, 8, 10219 (2018).

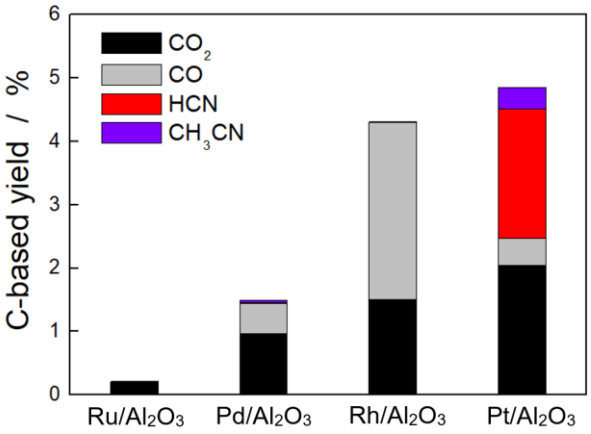


図 1　貴金属触媒の活性比較（400℃）

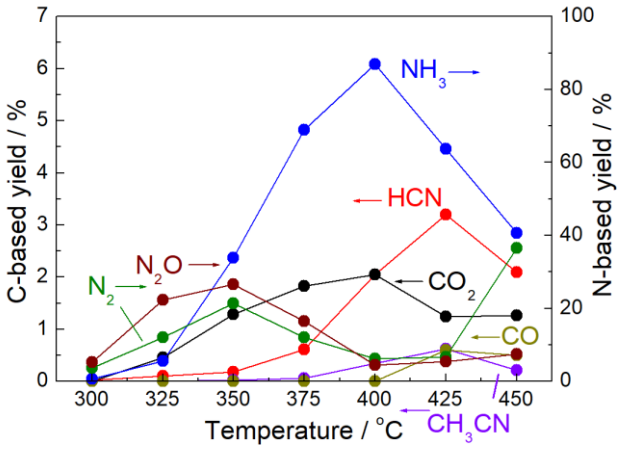


図 2　生成物収率の温度依存性

(CH_4/NO/He = 13.4/1.8/84.8)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

担持Pt触媒によるメタンの低温活性化に対する担体の影響

(都立大院都市環境*・九州大**・産総研***・都立大水素社会構築セ****・京大ESICB*****)
○菅沼 伸哉*・高垣 敦**・石原 達己**・阪東 恭子***・小平 哲也***・村上 純一***・三浦 大樹*,****,*****・宍戸 哲也*,****,*****

1. 緒言

穏和な条件下でCH_4を有用化成品に選択的に変換する反応はきわめて難度の高い反応である．これは，安定なCH_4の C–H 結合の活性化や生成物の逐次反応の抑制が必要なことなどに起因する．我々は，担持 Pt 触媒を用いて NO を酸化剤とするとCH_4が 300 ℃で活性化され，HCN およびNH_3を生成することを見出した．Andrussow 法（$CH_4 + NH_3 + 1/2O_2 \rightarrow HCN + 3H_2O$）[1]などの HCN の工業的製法では，1000 ℃程度の高温を必要とすることとは対照的であり，NO を酸化剤とした際の HCN，NH_3の生成機構に興味がもたれる．

本研究では，担持 Pt 触媒の担体の影響について検討したところ，担体によってCH_4転化率や生成物分布が大きく変化し，特にα-Al_2O_3を担体とすると HCN 収率が向上することを見出した[2]．

2. 実験

担持 Pt 触媒は含浸法により調製した（Pt 担持量: 5wt%）．担体に表面性質の異なる各種金属酸化物を検討した．反応は固定床流通式反応装置にて行なった．H_2還元前処理（50% H_2/He, 400 °C, 1 h）後，CH_4と NO の混合ガスを流通した．出口ガスをオンライン GC（BID, FID, TCD）および FT-IR によって分析した．

3. 結果と考察

担持 Pt 触媒存在下で反応ガスを流通させることで 300 °C からCH_4・NO の転化を確認し，生成物として HCN，CO，CO_2，NH_3，N_2，N_2O，H_2O，CH_3CN を確認した．

担体によって触媒活性が大きく変化した（Fig.1 (a)）．アルミナを担体とした場合，他の金属酸化物と比べ，HCN を高収率で得られることが分かった．HCN が生成しない触媒では，N_2およびN_2Oが主に生成し，担体によって NO の活性化の機構が異なることが示唆された．

次に結晶構造の異なるアルミナについて比較した（Fig.1 (b)）．α-Al_2O_3を担体とした場合，他と比較して高い選択性で HCN が生成した（3.2%@400 °C (C-based yield)）．高活性を示した Pt/α-Al_2O_3 触媒について，接触時間の影響を検討したところ．HCN が一次生成物として生成し，HCN の分解反応によってNH_3が生成していることが分かった．

発表では，Pt 粒子径および反応中の Pt 種の状態と活性・選択性の相関，および生成物の選択性に対するアルミナの表面性質の影響についても議論する．

本研究の一部は，JST-CREST（JPMJCR16P2）の支援のもとに行われた．

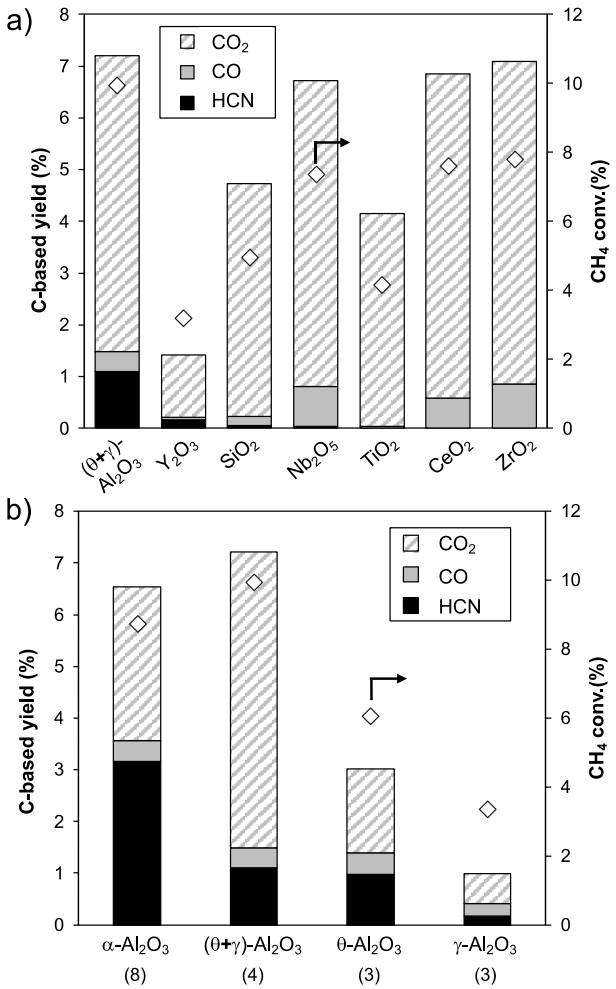


Fig.1 CH_4 conversion and products yields a) effect of support, b) effect of Al_2O_3. Pt particle size (nm) (CO-pulse) is shown in parentheses. Catalyst: 100 mg, Pt loading: 5wt%, CH_4/NO=13.4/1.8(%), Total flow rate: 100 ml min^{-1}, Reaction temperature: 400 °C.

1) A. S. Bodke, D. A. Olschki, L. D. Schmidt, *Appl. Catal. A* **201**, 13–22 (2000).
2) 菅沼，西田，野上，I. T. Ghampson，高垣，石原，阪東，三浦，宍戸，第 128 回触媒討論会 1I17

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

分子状酸素を酸化剤とした Ir 酸化物触媒による メタン部分酸化

（熊本大*）○入倉 百花*・大山 順也*・芳田 嘉志*・町田 正人*

1. 緒 言

メタノール(MeOH)やホルムアルデヒド(HCHO)は様々な化学製品の原料となる基幹物質であり，付加価値化合物である．その原料として，天然ガスの主成分であるメタンが用いられているが，現行のプロセスでは，水蒸気改質を介し，間接的に MeOH や HCHO に変換されている．そのため，低温でメタンを直接変換し，大幅にエネルギー削減をすることが望ましい．本研究では，低温でメタンを活性化する IrO_2 に注目し [1,2]，Ir と他の金属(M)を複合させた Ir 酸化物触媒を用いて，分子状酸素を酸化剤とする流通式メタン酸化反応を行った．そして，メタン部分酸化に活性を示す Ir 酸化物触媒を探索した．

2. 実 験

湿式含浸法により x wt% Ir/θ-Al_2O_3, x wt% Ir-Cu/θ-Al_2O_3 (x = 5, 0.1, 0.01 (モル比 Ir:Cu = 1:1)), 5wt% Ir-M/θ-Al_2O_3 (M = Co, Ni, Zn, Ga, Ag, Au), 5wt% Ir-Cu/θ-Al_2O_3 (モル比 Ir:Cu = 3:1, 1:3)を調製した．さらに静電吸着法により，Cu を x wt% Ir/θ-Al_2O_3 に導入した(Cu/Ir)．いずれの触媒も乾燥後，500 °C で 3 h 焼成した．メタン酸化反応は流通式反応装置を用いて行った．触媒 50 mg を O_2 流下，550 °C で 30 min 前処理し，その後 400 °C で CH_4 48 ml min^{-1}，O_2 2 ml min^{-1}，N_2 50 ml min^{-1}，H_2O 0.5 g h^{-1} を流通させた．出口ガスを microGC で，冷却トラップした液体を HPLC で分析し，生成物の定性・定量を行った．

3. 実験結果および考察

Ir 触媒と Ir-M 触媒を用いた流通式メタン酸化反応結果を Fig. 1 に示す. IrO_2 を主とする Ir 触媒では CO と CO_2 が生成され，HCHO は生成されなかった．一方， Ir-M 触媒においては，Ir-Ni, Ir-Cu, Cu/Ir, Ir-Ag において HCHO の生成が確認された．中でも Ir-Cu(1:1)は，Ir 触媒と比較して，CO_2 生成量を約 4 分の 1 程度に抑制した．加えて IrO_2 と Cu が単独で存在せず，隣接するように調製した Cu/Ir では，Ir-Cu(1:1)と比較して，HCHO の生成量が増加した．Ir 触媒と Ir-Cu 触媒の XRD パターンでは，54 °付近の IrO_2(211)に帰属されるピークが，Ir-Cu 触媒の方が Ir 触媒に比べて，やや高角度側に認められ Ir-Cu 複合酸化物を形成していると示唆された．よって，これが HCHO 生成に活性を示すと考えられる．

Fig. 2 に各 Ir 担持率における Ir 触媒, Ir-Cu, Cu/Ir 触媒の流通式メタン酸化反応結果を示す．0.01wt% Ir-Cu と Cu/Ir を除いて CO_2 が生成され，Ir の担持率が低くなるほど CO_2 の生成が大幅に抑制された．しかし，0.1wt%や 0.01wt%の Ir が低担持の場合においては，Ir と Cu の複合化による HCHO 生成量の増加が確認されなかった．0.1wt%や 0.01wt%では XRD パターンで IrO_2 が観察されず，単核 Ir など高分散種が生成していることが示唆された．以上の結果より，θ-Al_2O_3 上に高分散した Ir 種も HCHO 選択性が高いことが示唆された．

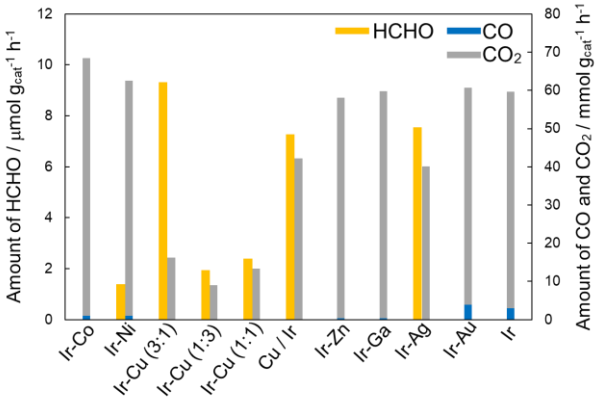


Fig. 1 Catalytic performance in CH_4-O_2-H_2O-flow reaction using 5wt% Ir-M/θ-Al_2O_3 (M = Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ag, Au (mol ratio Ir:M = 1:1)), 5wt% Ir-Cu/θ-Al_2O_3 (mol ratio Ir:Cu = 3:1, 1:3), 5wt% Ir/θ-Al_2O_3.

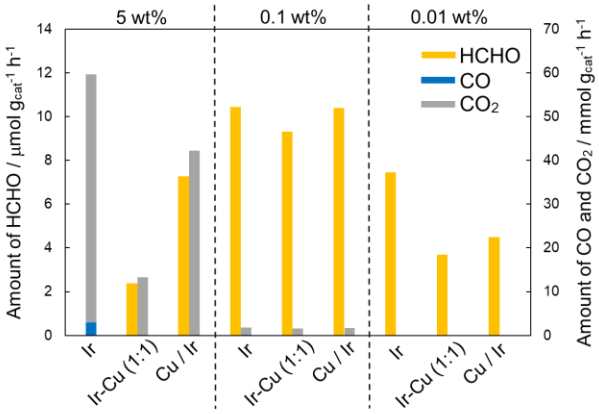


Fig. 2 Catalytic performance in CH_4-O_2-H_2O-flow reaction using x wt% Ir/θ-Al_2O_3, Ir-Cu/θ-Al_2O_3 (mol ratio Ir:Cu = 1:1), Cu/Ir (x =5, 0.1, 0.01).

1) Z. Liang, T. Li, M. Kim, A. Asthagiri, J. F. Weaver, *Science*, **356**, 299 (2017)
2) L. Yang, J. Huang, R. Ma, R. You, H. Zeng, Z. Rui, *ACS Energy Lett.*, **4**, 2945 (2019)

謝辞
本研究は JST-CREST，JPMJCR17P2 の支援を受けて実施した．

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

In situ UV-vis 分光法を用いた メタノール直接合成反応中 Cu 含有 CHA の活性種解析

（熊本大*）○土村 佑香*・大山 順也*・芳田 嘉志*・町田 正人*

1. 緒 言

メタンの部分酸化物であるメタノールは様々な化学製品の原料である. その需要は年々増加し, 現行のメタンからメタノールへの 2 段階合成プロセスを簡略化し, かつエネルギーを削減することができる, メタノール直接合成がますます求められるようになった. 近年, Cu 含有ゼオライトがメタノール直接合成反応の触媒として機能することが明らかになり, 反応は Cu(II)/Cu(I)の酸化還元によって進行することが示された [1]. しかし, Cu の酸化還元性と触媒活性の関係, および, 活性種の構造は明らかになっていない. 本研究では Cu-CHA のメタノール直接合成反応に対する触媒活性の評価を行い, さらに, In situ UV-vis 分光法を用いてメタノール直接合成中の Cu の酸化還元性と触媒活性の関係および活性種構造について検討した.

2. 実 験

イオン交換法で 4 種の Cu 含有 CHA 型ゼオライト Cu2.5-CHA20, Cu2.8-CHA20, Cu3.4-CHA10, Cu4.1-CHA10, を調製した. なお, Cu(X)-CHA(Y)の X は Cu 含有量(wt%), Y はゼオライトの Si/Al_2 比を示す. 活性評価には固定床流通式反応装置を用い, 反応ガスとして CH_4 48 mL/min, N_2 50 mL/min, H_2O 0.5 g/h, O_2 2 mL/min の混合ガスを流した. In situ UV-vis 測定では安定化のために N_2 50 mL/min, H_2O 0.5 g/h を流し, その後, 反応ガス, 還元ガス(CH_4 48 mL/min, N_2 52 mL/min, H_2O 0.5 g/h), 酸化ガス(O_2 2 mL/min, N_2 98 mL/min, H_2O 0.5 g/h)をそれぞれし、可逆性を確認するため, 再度酸化ガスと還元ガスを流した.

3. 実験結果および考察

Fig. 1 に固定床流通反応での触媒活性評価の結果を示す. 触媒によって CH_4 転化率が異なりその序列は Cu3.4-CHA10 < Cu4.1-CHA10 < Cu2.5-CHA20 < Cu2.8-CHA20 であった. 生成物選択率も触媒によって変化し, CH_3OH 選択率の序列は CH_4 転化率の序列の逆になった. いずれの触媒でも CH_3OH 生成に対する TON は 10 を超えており, 触媒反応的に CH_3OH が生成していることが確認できた. さらに, 触媒活性は既報の Cu-MOR よりも高かった. [1]

各触媒を In situ UV-vis 分光法を用いて分析した. 酸素前処理後 N_2-H_2O ガス中のスペクトルを LMCT 遷移吸収の最大値で規格化したものを Fig. 2 に示す. Cu2.8-CHA20 と Cu2.5-CHA20 は Cu3.4-CHA10 と Cu4.1-CHA10 に比べて d-d 吸収帯の約 12,000~22,000 cm^{-1} および LMCT 吸収帯の約 30,000~40,000 cm^{-1} において吸光度が高かった. このスペクトルの特徴は, 既報によると, CHA の 8 員環に存在する$[CuOH]^+$種(ZCuOH)に由来する. [2] 一方, Cu3.4-CHA10 と Cu4.1-CHA10 のスペクトルの特徴は CHA の 6 員環に存在する Cu(II)種(Z_2Cu)に起因する. よって, Cu2.8-CHA20 と Cu2.5-CHA20 は ZCuOH が, Cu3.4-CHA10 と Cu4.1-CHA10 は Z_2Cu が多く存在することが示唆された. Cu2.8-CHA20 と Cu2.5-CHA20 に比べて Cu3.4-CHA10 と Cu4.1-CHA10 は CH_3OH 選択率が高く CH_4 転化率が低かった. よって, Z_2Cu は, CH_3OH 選択性は高いが CH_4 活性化能は低い活性種であり, ZCuOH は, CH_3OH 選択性は低いが CH_4 活性化能が高い活性種であると考えられる.

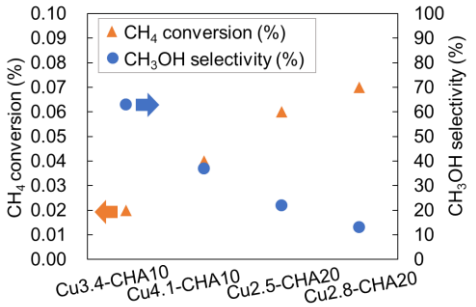


Fig. 1 Results of the CH_4 oxidation reaction using Cu3.4-CHA10, Cu4.1-CHA10, Cu2.5-CHA20, and Cu2.8-CHA20.

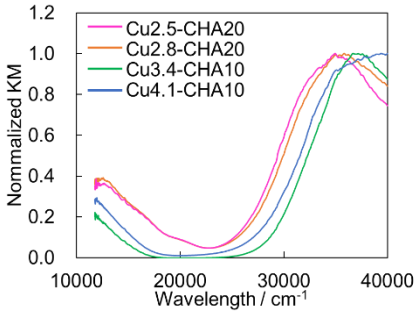


Fig. 2 In situ UV-vis diffuse reflectance spectra of Cu2.5-CHA20, Cu2.8-CHA20, Cu3.4-CHA10, and Cu4.1-CHA10 after exposure to N_2-H_2O. Each spectrum is normalized at its most intense absorption in the LMCT band.

1) J. Ohyama, *et al. Catal. Sci. Technol.*, **11**, 3437–3446 (2021).
2) H.Li, *et al. Chem. Sci.*, **10**, 2373–2384 (2019).

謝辞
本研究は JST-CREST、JPMJCR17P2 の支援を受けて実施した.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

二酸化炭素転換用金属含有ゼオライト触媒の設計と合成

（東京工業大学）○松本 剛（まつもと たけし）・保田 修平（やすだ しゅうへい）・横井 俊之（よこい としゆき）

1.緒 言

二酸化炭素（CO_2）を化成品原材料へ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、触媒材料・反応の探索が盛んに検討されている[1]。CO_2 の水素化還元よる還元型 C1 化合物合成が注目を集める一方[2]、同様に注目されるのが CO_2 と炭化水素との反応による機能性化学品の合成である。特に近年、CO_2 とエチレンオキサイド等との反応によるポリカーボネート合成に関する研究が脚光を浴びている[3]。この様な CO_2 と炭化水素原材料を組み合わせた機能性化学品の合成技術は、カーボンニュートラルな資源循環システム創出のために非常に重要である。

CO_2 から機能性化学品を合成する際の炭化水素基質として、低級オレフィンは重要な選択肢の一つである。CO_2 と低級オレフィンを原料とする機能性化学品（例、カルボン酸およびその誘導体）合成例として、遷移金属錯体触媒および塩基等の添加剤を用いた均一系反応が比較的多く研究され、有機金属骨格を有する活性種の金属—炭素結合へのCO_2挿入を伴う反応機構が提唱されている（Fig. 1）[4]。これらと対照的に、不均一系触媒を用いた反応に関する研究例は少ない。しかし、溶媒や添加剤を必要としない不均一系触媒触媒反応の開発、およびそれを可能にする触媒材料の設計は重要である。

本研究では、低級オレフィンとの反応による CO_2 転換用固体触媒の創出を目的に、種々の金属含有ゼオライト触媒の設計と合成、およびその基礎物性およびCO_2との反応性に関して検討を行った。

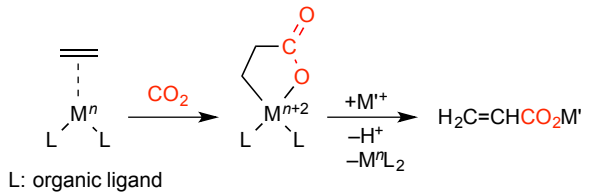


Fig. 1. Formation of $C_2H_3CO_2^-M'^+$ from CO_2 and C_2H_4.

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. 実験結果および考察

得られた金属含有ゼオライト(Ni/MFI)の XRD パターンでは、MFI 型構造に由来する回折線が確認され、含浸担持に伴う骨格構造の崩壊は確認されなかった。Ni/MFI の UV-vis スペクトルにおいて、NiO および Ni カチオン種に帰属されるピークがそれぞれ観察された。種々の 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. 2）。550-650 K における m/e = 28 および 44 に対応するピーク強度の減少と共に、m/e = 72 の強度増加が確認され、C_2H_4 (m/e = 28)と CO_2 (m/e = 44)からのアクリル酸 (m/e = 72)形成の可能性が示唆された。その他、アクロレイン (m/e = 56)、プロピオンアルデヒド (m/e = 58)およびプロピオン酸 (m/e = 74)の生成を示唆する結果が得られ、水素移行反応を伴う反応機構の存在が示唆される。一方、比較参照として NiO を単独で用いた反応においては上記生成物が確認さず、本反応の活性点は Ni ナノ粒子か Ni イオン交換サイトである可能性が示唆された。当日は、触媒の反応性に関する詳細と、ゼオライト担体が反応性に及ぼす影響に関し発表する.

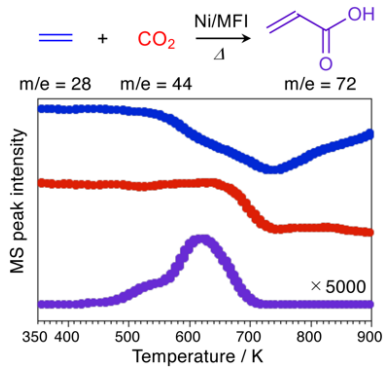


Fig. 2 TPR results using Ni/MFI catalyst under C_2H_4 and CO_2 (1:1) flow (color code: blue (m/e = 28), red (m/e = 44), and purple dots (m/e = 72), respectively).

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) P. P. Pescarmona, *et al.*, *Green Chem.* **2019**, *21*, 406. 4). Y. Sun, *et al.*, *Chem* **2017**, *3*, 211.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

C1化学

[2D20-23] C1化学(3)

座長:崔 準哲(（国研）産業技術総合研究所)

2021年11月12日(金) 16:15 〜 17:15 D会場 (函館アリーナ 武道館C)

[2D20] 二酸化炭素転換用金属含有ゼオライト触媒の性能評価

○保田 修平[1]、松本 剛[1]、横井 俊之[1] （1. 東京工業大学科学技術創成研究院）

16:15 〜 16:30

[2D21] A newfound zeolite catalyst for highly efficient carbonylation

○Jie YAO[1], Guohui Yang[1], Noritatsu Tsubaki[1] （1. University of Toyama）

16:30 〜 16:45

[2D22] $ZnCr_2O_4$-ZSM-5触媒を用いた二酸化炭素からパラキシレンへの選択的変換

○高 煒哲[1]、楊 國輝[1]、椿 範立[1] （1. 富山大学）

16:45 〜 17:00

[2D23] 還元型モリブデン酸化物を用いたプラズモン誘起逆水性ガスシフト反応

○楠 和樹[1]、桑原 泰隆[1,2,3]、山下 弘巳[1,2] （1. 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻、2. 京都大学触媒・電池元素戦略研究拠点、3. JSTさきがけ）

17:00 〜 17:15

©公益社団法人 石油学会

二酸化炭素転換用金属含有ゼオライト触媒の性能評価

（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になる技術の一つであり、これまでに様々な触媒材料・触媒反応の探索が盛んに検討されている [1]。リフォーミング反応、水性ガスシフト反応のような従来型 CO_2 変換反応とは異なる、低級炭化水素に CO_2 を直接挿入し新たに C–C 結合を形成させる新規触媒プロセス（気相接触 CO_2 挿入反応）を見出したので、今回報告する。

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、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。ゼオライトに遷移金属を導入することで、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 [2,3]。このように、ゼオライトと遷移金属を組み合わせた触媒の設計手法は、未開拓な低級炭化水素 CO_2 を挿入しカルボニル基含有化合物生成反応の開拓に期待できる。そこで、本研究では、ゼオライトに導入した金属種の状態、粒子サイズを制御した金属含有ゼオライト触媒を用いて気相接触 CO_2 挿入反応に対する触媒性能を評価した。

2. 実験

検討した触媒の一例を示す。**MOR** 型ゼオライト（Si/Al = 8, 120）を用いた。既報に基づき、種々の試料に対して $Ni(NO_3)_2$ 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調製した。得られた試料の構造解析は、粉末 X 線回折（XRD）、UV-vis、SEM、STEM などを中心に行った。

気相接触 CO_2 挿入反応に対する触媒性能評価は、C_2H_4 および CO_2 の混合ガスを流通させ、昇温加熱しながら実施した。

3. 結果と考察

Al 含有量ならびに Ni 導入量にかかわらず Ni 含有ゼオライトの粉末 X 線回折パターンにおいて、**MOR** 型構造に由来する回折パターンを示し、含浸担持後も骨格構造を維持していることが確認された。また、Ni や NiO に由来する回折線は観察されなかったことから、バルク Ni 種は形成されず、比較的高分散に Ni が導入されたことが示唆された。Ni 種の構造解析を行ったところ、Al の含有量の増加に伴い、Ni 種は Ni カチオン種として導入されたと考えられる。

MOR (Si/Al=8, 120) に 3wt% Ni 導入した Ni/MOR-8 および Ni/MOR-120 を用いて、C_2H_4 および CO_2 の混合気流（C_2H_4/CO_2=1）下における気相接触 CO_2 挿入反応に対する触媒性能評価を行った（Fig. 1）。いずれの試料でも、アクロレイン（m/e = 56）の生成が確認されたことから、エチレンへの接触 CO_2 挿入反応が進行し新たに C–C 結合の形成している可能性が示唆された。Al 含有量が多い Ni/MOR-8 上では、アクリル酸（m/e = 72）、プロピオン酸（m/e = 74）といったカルボン酸の生成が確認されなかった。一方、Ni/MOR-8 に比べ Ni/MOR-120 では、よりアクリル酸、アクロレイン、プロピオン酸、プロピオンアルデヒド（m/e = 58）のカルボニル基含有化合物の生成が確認された。さらに、400–500 K からアクリル酸、アクロレインが生成していることから、比較的低温(<600 K)から反応が進行している事を示唆している。

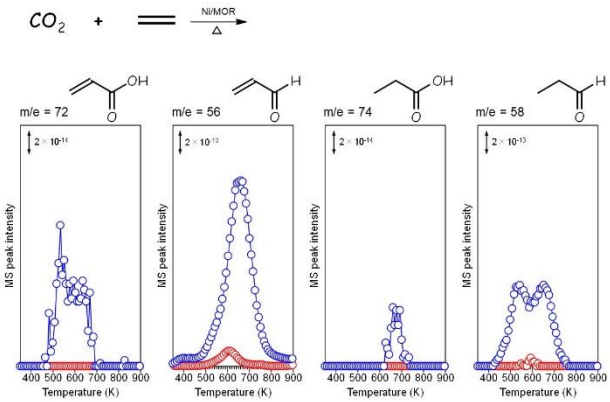


Fig. 1 TPR profiles of Ni/MOR samples under CO_2 and C_2H_4 (1:1) flow (blue: Ni/MOR-120; red: Ni/MOR-8).

1) Q. Zhang, J. Yu, A. Corma, *Adv. Mater.* **32**, 2002927 (2020).

2) S. Yasuda, R. Osuga, Y. Kunitake, K. Kato, A. Fukuoka, Hi. Kobayashi, M. Gao, J. Hasegawa, R. Manabe, H. Shima, S. Tsutsuminai, T. Yokoi, *Commun. Chem.* **3**, 129 (2020).

3) R. Osuga, S. Bayarasaikhan, S. Yasuda, R. Manabe, H. Shima, S. Tsutsuminai, A. Fukuoka, H. Kobayashi, T. Yokoi, *Chem. Commun*. **56**, 5913 (2020).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

A newfound zeolite catalyst for highly efficient carbonylation

(富大工-椿研*) ○Jie YAO*, Guohui Yang*, Noritatsu Tsubaki*

1. Introduction

Up to now, the member of zeolite family has expanded to more than 230. However, only little part of them have been reported as catalysts used in reactions. Discovering potential zeolites for reactions is significantly important, especially in industrial applications. We find a carbonylation zeolite catalyst Al-RUB-41 with special morphology and channel orientation. This zeolite behaves a much better catalytic stability than H-MOR and a greatly enhanced catalytic activity than H-ZSM-35.

2. Experimental

The catalyst was prepared through a two-step synthesis of Al-RUB-39 and its conversion to Al-RUB-41, which is similar as that described in elsewhere.[1)] The main steps include (1) preparation of the seed crystals of Si-RUB-39; (2) synthesis of the seed-derived Si-RUB-39; (3) preparation of Al-RUB-39; (4) conversion of Al-RUB-39 to Al-RUB-41. The prepared samples are labeled as Al-RUB-41 (X), X refers to the Si/Al ratio measured by XRF analysis.

A chemical liquid deposition (CLD) method as described elsewhere [2)] was used to modify the surface acid sites on Al-RUB-41 (54), and the catalyst treated by tetraethyl orthosilicate (TEOS) twice as described in literature is labeled as Al-RUB-41 (54)@SiO_2.

3. Results and Discussion

Al-RUB-41 behaves efficient catalytic ability to dimethyl ether carbonylation reaction with beyond 95% methyl acetate selectivity. A space-confined deactivation mechanism over Al-RUB-41 is proposed. By erasing the acid sites on outer surface, Al-RUB-41@SiO_2 catalyst achieves a long-time and high-efficiency activity without any deactivation trend (see Fig.1 and Table 1).

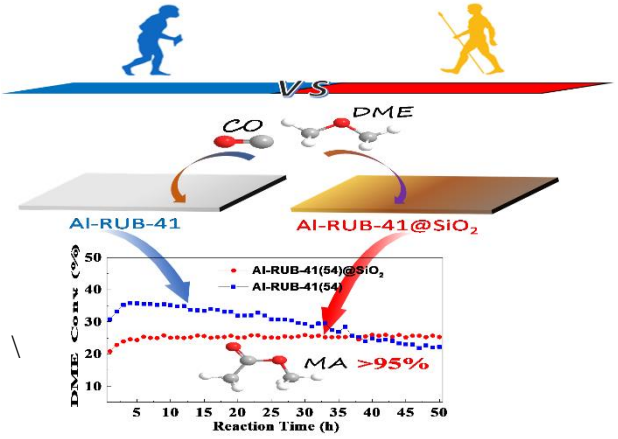


Fig. 1. The conversion of DME on H-type Al-RUB-41 (54) and Al-RUB-41 (54)@SiO_2 for 50 h.

1) Yilmaz, B., et al. *Chem. Commun.* **2011,** *47* (6), 1812-1814.
2) Wang, Y., et al. *Chemistry–A European Journal* **2019,** *25* (20), 5149-5153.

Table 1. The cumulative products selectivities of DME carbonylation over Al-RUB-41(54)@SiO_2 and Al-RUB-41(54) in 50 h reaction.

Catalysts	Carbon molar selectivity (%)			
	CH_4	CO_2	MeOH	MA
Al-RUB-41(54)	0.08	0.30	4.80	94.82
Al-RUB-41(54)@SiO_2	0.10	0.27	2.87	96.76

Reaction conditions: 0.5 g catalyst, T=200 ℃, P=1.5 MPa, reaction gas DME/CO/Ar/N_2=1.94/45.55/2.51/50.00 (vol %), flow rate = 20 mL/min, GHSV (Gas Hour Space Velocity) = 2400 mL (g h)$^{-1}$.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

Selective Conversion of CO_2 into *para*-Xylene over a $ZnCr_2O_4$-ZSM-5 Catalyst

(University of Toyama) ○Weizhe Gao, Guohui Yang, Noritatsu Tsubaki

1. Introduction

Direct conversion of CO_2 to high value-added chemicals, particularly aromatics, has attracted wide attention in the field of CO_2 chemistry.[1)] It not only relieves, at least partially, the emission of CO_2 by the combustion of fossil fuels but also offers a chemical route to utilize carbon resources. Among all kinds of aromatic hydrocarbons, *para*-xylene (PX) is a significant value-added chemical, since it has an important use in producing terephthalic acid (TPA) and other chemicals.[2)] Generally, PX is produced by the catalytic reforming of petroleum naphtha. However, the production of PX from the decreasing petroleum resources cannot meet the growing demand annually in the world. Direct and oriented catalytic conversion of CO_2 to PX, as a non-petroleum route, is still a challenge.

In this work, we presented an Oxide-Zeolite catalyst for CO_2 hydrogenation to PX, which composed of $ZnCr_2O_4$ and tailor-made ZSM-5 zeolite. It showed significantly high PX selectivity in total hydrocarbons to 28.6%, which is higher than those over reported Oxide-Zeolite catalysts under the same reaction conditions.

2. Experimental

$ZnCr_2O_4$ with a spinel structure was prepared by a precipitation method. 8.92 g $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ and 24.0 g $Cr(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ were dissolved in 90 mL deionized water, 19.2 g $(NH_4)_2CO_3$ was dissolved in 200 mL deionized water. These aqueous solutions were dropwise added into one beaker simultaneously, precipitated at 70 °C and pH was controlled at 7.0-8.0 under stirring. After 3 h static aging at the same temperature, the precipitate was washed by distilled water for three times and collected by filtration. The product was dried overnight at 120 °C and calcined at 500 °C for 3 h.

HZSM-5 zeolite sample was prepared by a hydrothermal method. In brief, Tetraethoxysilane (TEOS), $NaAlO_2$, Tetrapropylammonium Bromide (TPABr) and Butylamine were dissolved in distilled water with a molar ratio of 300 SiO_2: 1 Al_2O_3: 1 Na_2O: 13.5 TPABr: 106 Butylamine: 10160 H_2O. After magnetic stirring for 4 h, the clear solution was transferred into a Teflon-sealed autoclave and maintained at 180 °C for 48 h. After cooling down to room temperature, the resultant solid product was washed with distilled water, dried at 100 °C overnight, and calcined at 550 °C in air for 5 h to remove the organic template stored in the zeolite pores.

3. Results and discussion

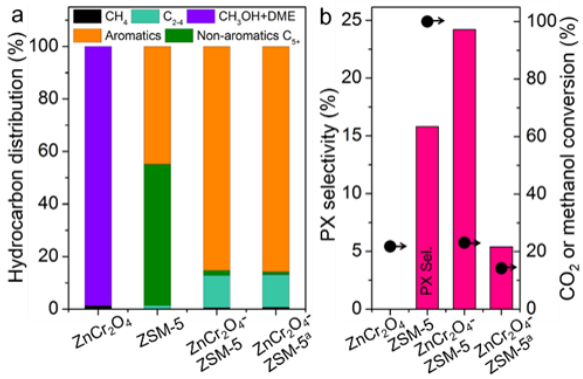


Fig. 1 (a) Catalytic performance for CO_2 to methanol, methanol to aromatics, and CO_2 to aromatics. (b) PX selectivity, CO_2 and methanol conversion. ZSM-5[a] sample (SiO_2/Al_2O_3 = 300) was commercial zeolite.

As shown in Figure 1a and 1b, the $ZnCr_2O_4$ presented high methanol/DME selectivity of 98.6% with only 1.4% CH_4 selectivity by 21.8% CO_2 conversion at 350 °C and 4.0 MPa. No PX and other aromatics were formed over the single $ZnCr_2O_4$ (Figure 1b). In comparison, the tailor-made ZSM-5 zeolite was investigated in MTA under the same reaction conditions with 44.9% aromatics selectivity, including 15.8% PX in all hydrocarbons (Figure 1a and 1b). Accordingly, the $ZnCr_2O_4$-ZSM-5 catalyst (physical mixing, $ZnCr_2O_4$/ZSM-5 mass ratio as 2:1) exhibited high PX selectivity of 24.2%, with CO_2 conversion and aromatics C-mol selectivity as 23.1% and 85.3%, respectively, and the undesirable CH_4 selectivity was controlled within 1% (Figure 1a and 1b). PX selectivity is significantly higher than that of one containing commercial ZSM-5 zeolite, where PX selectivity was only 5.4%, as shown in Figure 1b. Furthermore, to the best of our knowledge, the PX selectivity was higher than those of other reported Oxide-Zeolite catalysts.

1) Wang, Y., Tan, L., Tan, M., Zhang, P., Fang, Y., Yoneyama, Y., Yang, G., Tsubaki, N., *ACS Catal.*, 9, 805-901 (2019).
2) Zhang, P., Tan, L., Yang, G., Tsubaki. N., *Chem. Sci.*, 8, 7941-7946 (2017).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

還元型モリブデン酸化物を用いた プラズモン誘起逆水性ガスシフト反応

（大阪大*・京大触媒電池**・さきがけ***）
○楠（くす） 和樹（かずき）*・桑原（くわはら） 泰隆（やすたか）*,**,***・山下（やました） 弘巳（ひろみ）*,**

1. 緒言

CO_2 の基礎化成品への触媒的変換は近年着目されており、変換可能な物質の中でも CO はオレフィンやガソリンの原料となるため工業的に有用である。CO_2 を CO に変換する逆水性ガスシフト(RWGS)反応は吸熱反応であり、一般に ZnO/Al_2O_3 等を触媒として 400 ℃以上の高温下で行われている [1]。遷移金属酸化物の 1 つであるモリブデン酸化物は、還元処理を施すことで構造中に水素原子や酸素欠陥が導入される [2]。この構造変化に伴い、表面プラズモン共鳴(Surface Plasmon Resonance ; SPR)に基づく可視光域から近赤外光域にかけた光吸収を示すようになる [3]。我々は、還元型モリブデン酸化物に Pt を担持した触媒が低温(~200 °C)、常圧下での RWGS 反応に高活性を示し、さらに可視光照射下では触媒活性が大幅に向上することを見出している [4]。本研究では、Pt 担持還元型モリブデン酸化物触媒を用いた RWGS 反応において、酸素欠陥が果たす役割や表面プラズモン共鳴が及ぼす影響について詳細に検討を行った。

2. 実験

モリブデン酸化物(MoO_3)を分散させた水溶液に、所定量の K_2PtCl_4 前駆体および尿素を加え、95 °C で撹拌後、遠心分離・洗浄、乾燥することにより Pt(3 wt%) を担持した。得られた粉末を各温度(T = 100~300 °C)で H_2 還元処理を行うことで、Pt 担持還元型モリブデン酸化物($Pt/H_xMoO_{3-y}(T)$)を調製した。触媒のキャラクタリゼーションとして XRD、XPS、H_2-TPR、TG、UV-vis-NIR、XAFS 測定などを行った。

触媒反応は、流通系反応装置を用いて、CO_2 と H_2 を 1:1 で流通しながら行った。可視光照射時は、反応装置上部の石英窓より、Xe ランプを用いて光照射しながら行った。

3. 結果および考察

各種 Pt 担持酸化物触媒を用いて、140 °C、常圧下で RWGS 反応を行ったところ、$Pt/H_xMoO_{3-y}(200)$が最も高い触媒活性を示した(Fig. 1(A))。また、各温度で H_2 還元を行った $Pt/H_xMoO_{3-y}(T)$を用いて同様の反応を行ったところ、300 °C で還元した場合に最も高い CO 生成速度を示した。TG 測定より酸素欠陥量および表面水酸基量を見積もったところ、還元温度が高くなるほどより多くの酸素欠陥が導入されており、これが RWGS 反応における CO_2 から CO への脱酸素反応を促進するものと推測された(Fig. 1(B))。

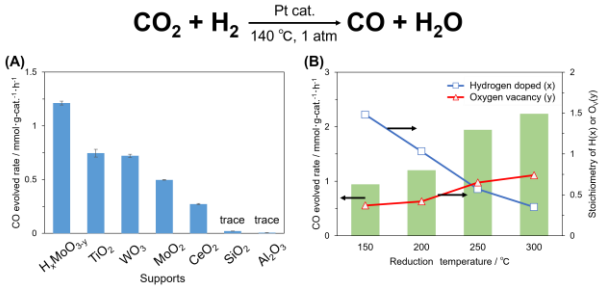


Fig. 1 CO evolved in the reverse water gas shift reaction under dark condition over (A) supported Pt catalysts and (B) $Pt/H_xMoO_{3-y}(T)$ (T = 100~300 °C) and stoichiometry of doped-H (x) and oxygen vacancy (y).

UV-vis-NIR 吸光測定を行ったところ、未還元の Pt/MoO_3 では MoO_3 のバンドギャップに対応した紫外光域の吸収のみが確認された。一方、$Pt/H_xMoO_{3-y}(T)$では 590 nm 付近にピークを持つ表面プラズモン共鳴(SPR)に由来する光吸収が確認された。そこで、RWGS 反応を $Pt/H_xMoO_{3-y}(200)$を用いて、140 °C、常圧下、可視光照射下($\lambda > 450$ nm)で行ったところ、CO 生成速度は 2.1 倍に向上し、光の切り替えに対しても可逆的に応答した(Fig. 2)。単色光を用いた同様の反応における触媒活性の増加傾向は吸光スペクトルとほぼ一致したことから、本反応は光吸収により誘起される表面プラズモン共鳴によって促進されるものと推測された。

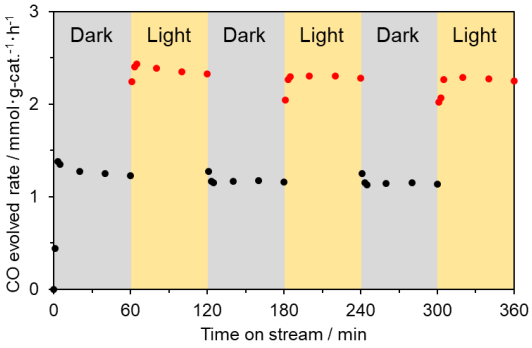


Fig. 2 CO evolved in the reverse water gas shift reaction over $Pt/H_xMoO_{3-y}(200)$ with and without visible light irradiation ($\lambda > 450$ nm).

1) S.-W. Park, O.-S. Joo, K.-D. Jung, H. Kim, S.-H. Han, *Appl. Catal. A-Gen.*, **211**, 81 (2001).
2) Y. Kuwahara, T. Mihogi, K. Hamahara, K. Kusu, H. Kobayashi, H. Yamashita, *Chem. Sci.*, **12**, 9902 (2021).
3) H. Cheng, M. Wen, X. Ma, Y. Kuwahara, K. Mori, Y. Dai, B. Huang, H. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 9316 (2016).
4) H. Ge, Y. Kuwahara, K. Kusu, H. Yamashita, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 13898 (2021).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

バイオマス利用技術

[2B09-12] バイオマス利用技術(3)

座長:冨重 圭一(東北大学)

2021年11月12日(金) 13:00 ～ 14:00 B会場 (函館アリーナ 会議室B)

[2B09] 炭素系固体触媒を用いた様々なアミノ酸の脱カルボキシ化

○三金 樹生[1]、今村 和也[1]、渡邊 賢[2]、恩田 歩武[1] （1. 高知大学、2. 東北大学）

13:00 ～ 13:15

[2B10] 担持 Ni触媒によるピログルタミン酸からのピログルタミノール合成

○金田 玲奈[1]、菅沼 学史[1]、辻 悦司[1]、片田 直伸[1] （1. 鳥取大学工学部附属 グリーン・サステイナブル・ケミストリー(GSC)研究センター）

13:15 ～ 13:30

[2B11] 結晶性酸化チタンによるキシロースからのフルフラール合成

○遠藤 幸一朗[1]、加藤 英樹[2]、福岡 淳[1]、中島 清隆[1] （1. 北海道大学　触媒科学研究所、2. 東北大学　多元物質科学研究所）

13:30 ～ 13:45

[2B12] 単糖・二糖類の還元反応に高活性を示すリン化ニッケルナノ粒子触媒の開発

○山口 渉[1]、満留 敬人[1]、水垣 共雄[1] （1. 大阪大学）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 石油学会

炭素系固体触媒を用いた様々なアミノ酸の脱カルボキシ化

（高知大*・東北大**）○三金（みかね） 樹生（たつき）*・今村（いまむら） 和也（かずや）*・渡邊（わたなべ） 賢（まさる）**・恩田（おんだ） 歩武（あゆむ）*

1．緒言

バイオマス資源の中で，タンパク質，及びアミノ酸は，分子内にアミノ基を有し，含窒素化合物などの化学品の原料として期待される．しかし，それらの複雑な分子構造や熱変性等の特徴のために，触媒変換の研究例は多くない．

De Vos らは，アミノ酸から 1 級アミンへの脱カルボキシ化に対し，不飽和カルボニルを持つ有機化合物（イソホロンやシクロヘキセノンなど）が均一系触媒として有効に働くことを示した．[1] 当研究室では，アラニンからエチルアミンへの脱カルボキシ化において，活性炭触媒が有効に働くことを見出した[2]．また，活性炭の表面含酸素官能基の量と触媒活性に相関性がみられたこと，カルボキシ基を有するイオン交換樹脂は低活性だったことから，活性サイトは中性に近い表面含酸素官能基であると考えられた．おそらく，その触媒作用メカニズムは上述のイソホロンと同様に Figure 1 のような反応機構であると推測される．[2] そこで本研究では，アラニン以外のアミノ酸に対する活性炭触媒の触媒特性の解明を目的とし，各アミノ酸に対する吸着特性と触媒活性の関係を調べた．

2．実験

活性炭粉末（Wako）を反応に用いた．アラニン、フェニルアラニン、メチオニンの触媒変換を水熱条件下で行った．典型的には，耐圧ガラス製バイアルに，触媒 10 mg，アミノ酸 1 % 水溶液 3mL を導入し，密閉し，攪拌付きアルミブロックバスで所定の温度，時間で反応した．生成物分析は，HPLC（UV+ RI），GC， GC-MS，TOC を用いて実施した．

3．結果と考察

活性炭触媒を用いて反応温度 150 ℃, 反応時間 12 時間におけるアラニン，フェニルアラニン，メチオニンの変換を行った．その結果を Table 1 に示す．触媒なしでは，いずれも対応するアミンを生成しなかった．活性炭触媒を用いた場合，アラニンでは転化率 36 %でエチルアミンが収率 15 %，フェニルアラニンでは転化率 44 %でフェネチルアミンが収率 0.2 %，メチオニンでは転化率 60 %で 3－メチルチオプロピルアミンが収率 3.8 %で生成した．一方，いずれの反応でも反応後の TOC 値が 100%より低下しており，低収率の原因の 1 つとして，基質もしくは生成したアミンの吸着であることが考えられる．

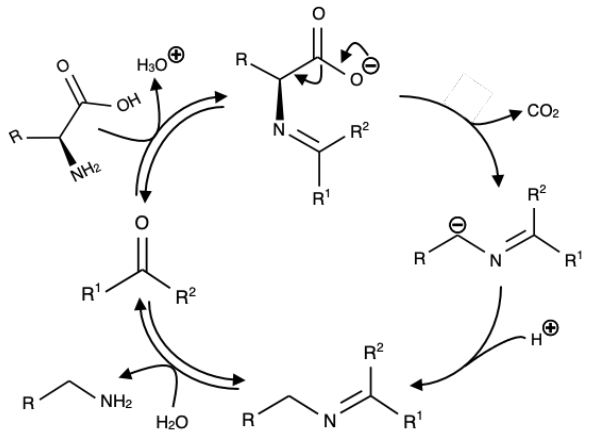


Figure 1 Possible reaction mechanism for formation of amines from amino acids[1]

Table 1 Decarboxylation of amino acids over activated-carbon catalyst.

Substrate	Conversion / %	Amine Yield /mol-%	TOC /%
Alanine	36	15	85
Methionine	60	3.8	65
Phenylalanine	44	0.2	49

Reaction conditions: 150 ºC, 1 % amino acids aqueous solution 3 mL, AC 10 mg, 12 h, aluminum block bath heating.

1) Claes, L., Janssen, M., De Vos, D. E. *ChemCatChem*, 11, 4297–4306 (2019).
2) 三金樹生，春木祥，今村和也，渡辺賢，恩田歩武，第 126 回触媒討論会 (2020)；同，第 128 回触媒討論会 (2021).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

担持Ni触媒によるピログルタミン酸からのピログルタミノール合成

（鳥取大）○金田玲奈（かねだれいな），菅沼学史（すがぬまさとし），辻悦司（つじえつし），片田直伸（かただなおのぶ）

1. 緒言

多くの化成品原料となる含窒素化合物は，現在石油化学原料にアンモニア由来の窒素を導入して製造されており，エネルギー負荷の大きいプロセスである．バイオマス資源由来のアミノ酸を代替原料として利用できれば，窒素導入反応が不要になりエネルギー負荷の小さい方法で付加価値化合物を合成できる．グルタミン酸は天然に豊富に存在し，糖の発酵によって製造されているため，含窒素化合物の出発原料として有望である．グルタミン酸は加熱による脱水環化でピログルタミン酸へ容易に変換される．我々はRu/Al_2O_3触媒を用いて高圧水素下でグルタミン酸またはピログルタミン酸を加熱すると2-ピロリドンやピログルタミノールを生成することを報告している(図1)[1]．ピログルタミノールは医薬品原料の合成に用いられ，農薬やポリマー前駆体としても幅広く利用可能である．しかし，高価な貴金属触媒の利用はグルタミン酸変換の工業化の障壁となり得る．本研究では，まず卑金属触媒としてZrO_2担持Ni触媒を用いたところ，高い選択率でピログルタミノールを合成できることを見出した．さらに，担体の異なるNi触媒を調製し，ピログルタミン酸の水素化反応に対する活性・選択性の違いを比較した．

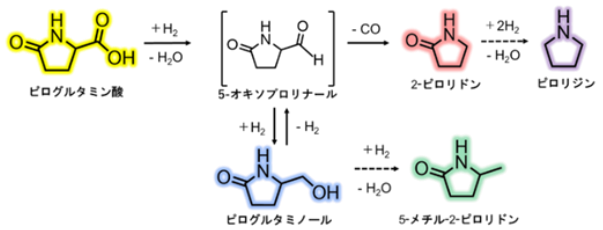


図 1. ピログルタミン酸の変換過程

2. 実験

担体としてZrO_2, Nb_2O_5はそれぞれ$Zr(OH)_4$(Sigma-Aldrich)，$Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ (JRC-NBO-1，触媒学会)を400 ºCで空気焼成して得た．SiO_2 (JRC-SIO-14，触媒学会)はそのまま使った．$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$をイオン交換水に溶かし，担体に滴下させスラリー状にし，室温で4 h撹拌し，110 ºCで一晩乾燥，空気中450 ºCで4 h焼成，水素流中500 ºCで4 h処理し，Ni担持量が1~15 wt%(特記無い場合10 wt%)の触媒を得た．以後ZrO_2, SiO_2, Nb_2O_5と表記する．17.6 mmol dm^{-3}のピログルタミン酸水溶液2 gと0.02~0.04 gの触媒を容器に入れ，3 MPaの水素中230 ºCで2 h撹拌し，生成物をFID-GCで分析した．

3. 結果と考察

図2にNi/ZrO_2上でのピログルタミン酸の水素化反応に対するNi担持量の影響を示す．担持量3 wt%以下ではピログルタミノール選択率は低く，ピログルタミン酸や5-オキソプロリナールがZrO_2表面に吸着していた可能性を示している．担持量5 wt%以上では転化率，ピログルタミノール収率が増加し，わずかに2-ピロリドン，5-メチル-2-ピロリドンも生成した．目的生成物であるピログルタミノール選択率は担持量10 wt%で最も高かった．

図3に担体の影響を示す．ZrO_2, Nb_2O_5担体上では触媒量を0.02 gから2倍にすると転化率，ピログルタミノール選択率が増加した．これは単純に5-オキソプロリナールの水素化速度が上昇したためと理解できる． SiO_2では触媒量0.02 gで既に高い転化率，ピログルタミノール選択率が得られていた．触媒量を2倍にするとピログルタミノール選択率が減少し，2-ピロリドン選択率が増加した．ピログルタミン酸の水素化速度が大きく，反応中でのNi表面の5-オキソプロリナールによる被覆率が高くなり，水素が吸着(反応)しにくくなるので，水素化が抑制され，相対的に脱カルボニルが速くなったためであると推測される．

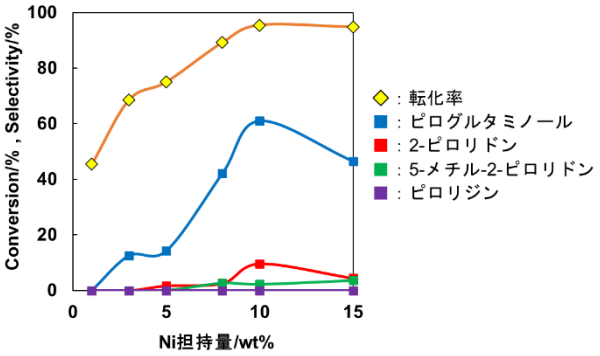


図 2. 担持量の異なるNi/ZrO_2を用いたピログルタミン酸の水素化反応 (触媒量: 0.04 g)

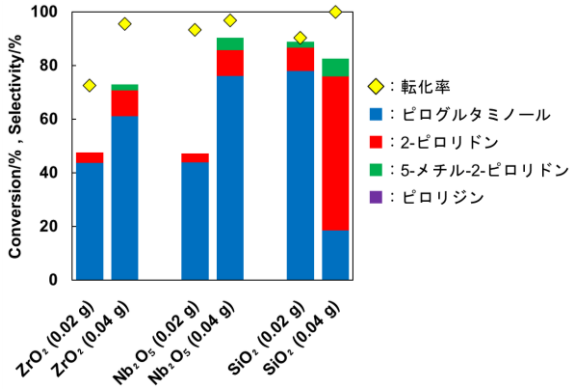


図 3. 担体の異なる担持Ni触媒用いたピログルタミン酸の水素化反応 (括弧内に触媒量を表記)

1) Suganuma, S et al., *ChemSusChem*, 12, 1381 (2019).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

結晶性酸化チタンによるキシロースからのフルフラール合成

（北大触媒研*・東北大多元研**）○遠藤　幸一朗*・加藤　英樹**・福岡　淳*・中島　清隆*

1. 緒 言

草本系バイオマス由来のグルコースやキシロースから得られるフラン化合物（5-ヒドロキシメチルフルフラールやフルフラール）は，多様な基幹化学品を合成するための重要な中間体となる．現在，硫酸を利用したキシロースの脱水反応によってフルフラールが生産されているが（Quaker Oats プロセス），更なる反応効率の向上および環境負荷の低減が求められている．我々は，結晶性の低いリン酸処理酸化チタンがグルコースから HMF への変換反応に対して高い活性を持つこと[1,2]，非晶質酸化ニオブがキシロースからのフルフラール合成に高い活性を示すことを報告した[3]．触媒を長期的に利用するためには表面上に析出したフミンなどの有機物を 500 ºC 以上の温度で焼成除去する再生処理が必要となるが，酸化ニオブは焼成に伴う結晶化によって活性低下が起こる．そこで本研究では，結晶性酸化チタンに着目し，フルフラール合成反応に対する活性・再利用性を検討した．

2. 実 験

2.1 触媒調製

空気中で 700 °C で 5 時間焼成した 1 g の酸化チタン（岩谷産業，ST-01）を 1M のリン酸水溶液 200 mL に加え，室温で 48 時間撹拌することにより，表面水酸基を介してリン酸を触媒表面に固定した．比較として，未焼成体も同様の手順にてリン酸処理を行った．得られた触媒については，焼成温度と“P”を付与することにより焼成処理およびリン酸処理の有無を表す．

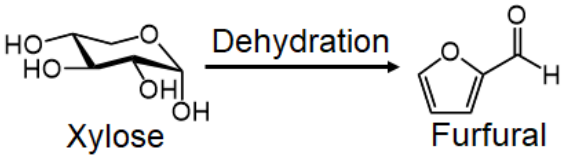
2.2 実験

キシロースからフルフラール合成では，耐圧ガラス反応器にキシロース（75 mg），水（2 mL），NaCl（400 mg）とトルエン（8 mL），触媒（100 mg）を加えて，オイルバス中で 140 °C，3 時間で加熱撹拌した．反応後の溶液を HPLC と GC を用いて分析した．また，Y 型ゼオライト，スルホン化樹脂（Amberlyst15），水中機能ルイス酸錯体（$Sc(OTf)_3$），および表面修飾剤であるリン酸を比較触媒として利用した．

3. 実験結果および考察

酸化ニオブは焼成処理によって非晶質から結晶体へと変化したのに対し，酸化チタンは原料のもつ結晶相（アナターゼ相）の僅かな結晶成長が確認されるのみだった．Table 1には，フルフラール合成反応における触媒活性を示す．酸化チタンは，未焼成体と焼成体ともにリン酸処理によってフルフラール収率・選択率が向上しており，リン酸処理体の選択率はどちらの場合も約80%だった．酸化チタン表面に形成された水中機能ルイス酸は，キシロースの脱水反応に対しても有効である[1]．選択性の高い2つのリン酸処理体を比較すると，焼成処理によって収率が約30%程度減少した．これは結晶化に伴う表面積の低下により，活性サイト量が減少したためであると考察している．比較触媒であるリン酸は選択性が低いため，酸化チタン表面に固定したリン酸は副反応抑制に寄与している[1]．さらに反応後の$P\text{-}TiO_2$(700 ºC)を500 ºC焼成して再利用しても活性の低下がみられず，高い選択率でフルフラールを合成することができた．また，$P\text{-}TiO_2$(700 ºC)はY型ゼオライトを含む他の比較触媒よりも高いフルフラール選択率を示した．見かけのフルフラール収率は基質ー触媒比によって制御できるため，$P\text{-}TiO_2$(700 ºC)は活性・安定性の観点からフルフラール合成において良好な固体触媒になることが分かった．

Table 1. Conversion of xylose to furfural



Catalysts	Conv. (%)	Yield (%)	Selec. (%)
TiO_2(未焼成)	100	64	64
$P\text{-}TiO_2$(未焼成)	99	79	80
TiO_2(700°C)	97	61	63
$P\text{-}TiO_2$(700°C)	64	54	84
H-Y zeolite	84	37	44
Amberlyst15	72	38	53
$Sc(OTf)_3$	90	48	53
H_3PO_4	93	50	54

1) R. Noma, K. Nakajima, M. Kitano, S. Hayashi, M. Hara, *JPC C*, **2015**, *11*, 17117-17125
2) G. Li, E. Pidko, E. Hensen, K. Nakajima, *ChemCatChem*, **2018**, *10*, 4084-4089
3) N. K. Gupta, A. Fukuoka, K. Nakajima, *ACS Catal.*, **2017**, *7*, 2430-2436

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

単糖・二糖類の還元反応に高活性を示すリン化ニッケルナノ粒子触媒の開発

（大阪大）○山口 渉（やまぐちしょう）・満留敬人（みつどめたかと）・水垣共雄（みずがきともお）

1．緒言

グルコースの還元反応により得られるソルビトールは，甘味料や化粧品等の多様な用途が存在する重要な有用小分子の一つである．従来の工業的なグルコース還元反応では，主にスポンジニッケル(Raney Ni)が触媒として用いられているが，これらの触媒は活性が低く，大気中で自然発火性があるため取り扱いが難しい．近年では，高活性な Ru/C 触媒も用いられているが，Ru は高価かつ希少な貴金属である．このような背景から，温和な条件下でグルコースを還元する，高活性かつ安定な環境調和性の高い非貴金属触媒系の開発が強く望まれている．

最近我々の研究グループでは，ニッケルおよびコバルトをリン化した合金ナノ粒子触媒(nano-Ni_2P, nano-Co_2P)が，種々の液相での分子変換反応に高い活性，選択性を示すことを見出している[1]．また，これらの触媒は，既存の非貴金属水素化用触媒と異なり，発火性がなく大気中で安定なため取り扱いが容易である．そこで本研究では，nano-Ni_2Pを用いたグルコース還元を検討した．その結果，層状複水酸化物であるハイドロタルサイト(HT: $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$)に nano-$Ni_2P$ を分散担持した触媒(nano-Ni_2P/HT)が，温和な反応条件下でグルコースを高効率に還元し，高選択的にソルビトールを与えることを見出した[2]．また，本触媒はグルコース以外の単糖・二糖類の還元に対しても有効に作用することがわかった．

2．実験

nano-Ni_2Pは既報に従い調製した．触媒反応は，テフロン内筒型ステンレス製オートクレーブに，所定量の触媒，基質，水を加え，水素加圧下加熱攪拌して反応を行った．生成物の定量および同定は，HPLCを用いて行った．

3．結果および考察

調製したnano-Ni_2P/HTのHAADF-STEM像およびEDXによるNiとPの元素マッピングから，HT上のnano-Ni_2Pは平均5.3 nmのナノ粒子であり，粒子中にNiとPが均一に分散していることが明らかとなった(Figure).

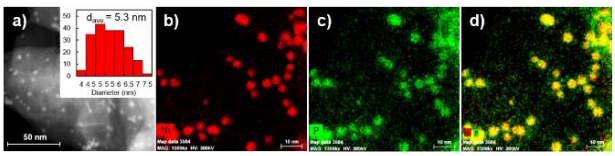


Figure. (a) HAADF-STEM image of nano-Ni_2P/HT. Elemental maps of (b) Ni and (c) P. (d) Composition overlay image formed from (b) and (c).

20 bar H_2，100 ºC，2 hの条件下で，グルコース還元を検討した(Table)．nano-Ni_2P/HTは極めて高い触媒活性を示し，収率99%でソルビトールを与えた(Entry 1)．一方，nano-Ni_2Pを用いた時，グルコース転化率とソルビトール収率はそれぞれ9および3%となった(Entry 2)．HTに固定化した酸化ニッケルを水素還元した0価のニッケルナノ粒子($Ni^{(0)}$/HT)を用いても，ほとんどソルビトールは得られなかった(Entry 3)．これらの結果から，リン化したNi種をHTに担持することで初めて高い触媒性能が発現することがわかる．さらに，工業的なグルコース還元において使用されるRaney Niは，この温和な条件下でほとんど反応を促進させなかった(Entry 4)．一方，貴金属触媒であるRu/Cは還元反応を促進したが，ソルビトール収率は88%へと低下し，異性体であるマンニトールが8%で得られた(Entry 5)．本結果は，nano-Ni_2P/HTが貴金属に匹敵する触媒性能を持つことを示す．また，nano-Ni_2P/HTを用いて常温・常圧水素下におけるグルコース還元を検討したところ，本触媒はソルビトールを高収率で与えた(Entries 6,7)．これは，非貴金属触媒により常温・常圧水素下でグルコース還元反応を促進した世界で初めての例である．本触媒は，グルコース以外の単糖(キシロース)および二糖(マルトース)にも適用でき，さらに，これら全ての糖還元反応において，これまでの非貴金属触媒の中で最も高い触媒回転数を示し，かつ再使用可能であることがわかった．

Table Hydrogenation of D-glucose to D-sorbitol.

Entry	Catalyst	H_2 [bar]	Temp. [ºC]	Time [h]	D-Glucose Conv. [%][b]	D-Sorbitol Yield [%][b]
1	nano-Ni_2P/HT	20	100	2	>99	99
2	nano-Ni_2P	20	100	2	9	3
3	$Ni^{(0)}$/HT	20	100	2	84	<1
4	Raney Ni	20	100	2	4	4
5	Ru/C	20	100	2	>99	88
6	nano-Ni_2P/HT	50	25	72	90	90
7[c]	nano-Ni_2P/HT	1	100	12	>99	73

[a]Reaction conditions: catalyst (6.6 mol% Ni or Ru), D-glucose (0.5 mmol), water (3 mL). [b]Conversion of D-glucose and yield of D-sorbitol were determined by HPLC analysis based on an internal standard method. [c]Catalyst (13 mol% Ni).

種々の構造解析結果から，この高い触媒性能の発現は，nano-Ni_2PとHTとが，それぞれ水素分子および糖のカルボニル基を活性化する協奏的触媒作用に起因することがわかった．

1) Fujita, S., Nakajima, K., Yamasaki, J., Mizugaki, T., Jitsukawa, K., Mitsudome, T., *ACS Catal.*, **10**, 4261 (2020); Mitsudome, T., Sheng, M., Nakata, A., Yamasaki, J., Mizugaki, T., Jitsukawa, K., *Chem. Sci.*, **11**, 6682 (2020); Ishikawa, H., Sheng, M., Nakata, A., Nakajima, K., Yamazoe, S., Yamasaki, J., Yamaguchi, S., Mizugaki, T., Mitsudome, T., *ACS Catal.*, **11**, 750 (2021); Fujita, S., Yamaguchi, S., Yamasaki, J., Nakajima, K., Yamazoe, S., Mizugaki, T., Mitsudome, T., *Chem. Eur. J.*, **27**, 4439 (2021); Fujita, S., Imagawa, K., Yamaguchi, S., Yamasaki, J., Yamazoe, S., Mizugaki, T., Mitsudome, T., *Sci. Rep.*, **11**, 10673 (2021); Sheng, M., Fujita, S., Yamaguchi, S., Yamasaki, J., Nakajima, K., Yamazoe, S., Mizugaki, T., Mitsudome, T., *JACS Au*, **1**, 501 (2021); Sheng, M., Yamaguchi, S., Nakata, A., Yamazoe, S., Nakajima, K., Yamasaki, J., Mizugaki, T., Mitsudome, T., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **9**, 11238 (2021)

2) Yamaguchi, S., Fujita, S., Nakajima, K., Yamazoe, S., Yamasaki, J., Mizugaki, T., Mitsudome, T., *Green Chem.*, **23**, 2010 (2021); Yamaguchi, S., Fujita, S., Nakajima, K., Yamazoe, S., Yamasaki, J., Mizugaki, T., Mitsudome, T., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **9**, 6347 (2021); Yamaguchi, S., Mizugaki, T., Mitsudome, T., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **23**, 3227 (2021)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

バイオマス利用技術

[2B13-15] バイオマス利用技術(4)

座長:水垣 共雄(大阪大学)

2021年11月12日(金) 14:15 〜 15:30 B会場 (函館アリーナ 会議室B)

[2B13] 【招待】脱炭素社会を目指した地域特性に応じた再生可能エネルギー利用システム

〇石井 一英[1] （1. 北海道大学大学院　工学研究院　環境工学部門）

14:15 〜　15:00

[2B14] 固体塩基触媒による長鎖不飽和脂肪酸エステルのトランスエステル化反応

〇SUDHAKARAN Swetha[1]、Unruean Palawat[2]、Kitiyanan Boonyarach[2]、野村 琴広[1] （1. 東京都立大学、2. チュラロンコン大学）

15:00 〜　15:15

[2B15] 金属ー酸二元機能触媒によるグリセロールからの乳酸連続合成

〇加納 絵梨沙[1]、相原 健司[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）

15:15 〜　15:30

©公益社団法人 石油学会

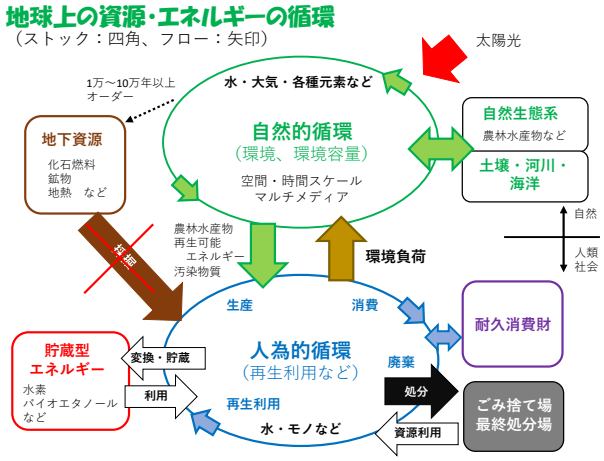
脱炭素社会を目指した地域特性に応じた再生可能エネルギー利用システム

（北海道大学大学院工学研究院）石井一英（いしいかずえい）

1. はじめに

再可能エネルギーの利用を拡大するためには、電気のみならず、加熱・冷熱、輸送のすべてのエネルギーを考慮して、かつ地域特性に応じたエネルギー変換、貯蔵、輸送、利用までのサプライチェーンを構築する必要がある。本報告では、特にバイオマスエネルギーのシステム構築事例とその課題について講演する。

2. 地球上の資源・エネルギーの循環

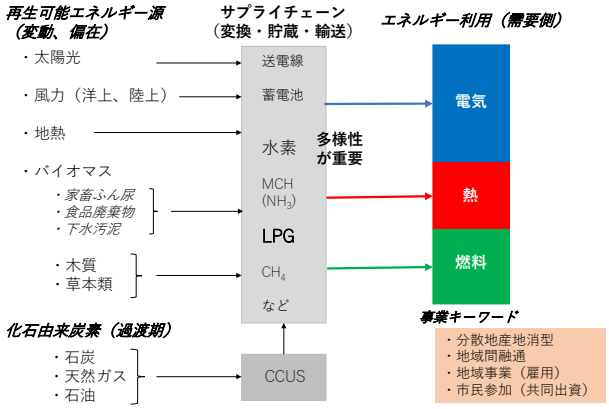


・資源制約（エネルギーやレアメタルなどの鉱物資源）や再生可能エネルギーの利用が叫ばれる中、自然的循環で得られる物質やエネルギーを効率的に使える未来が必要である

・太陽光や風力エネルギー、季節性のあるバイオマス資源、そして資源の供給場所と需要場所の乖離や偏在、これらの空間的、時間的変動も考慮した正味の効率向上が必要である。電気は供給側と需要側の量が合わないといけない。太陽光や風力の余剰電気を蓄電池（実時間スパンの貯蔵）や水素（季節を超えた貯蔵）として保管することが重要である。

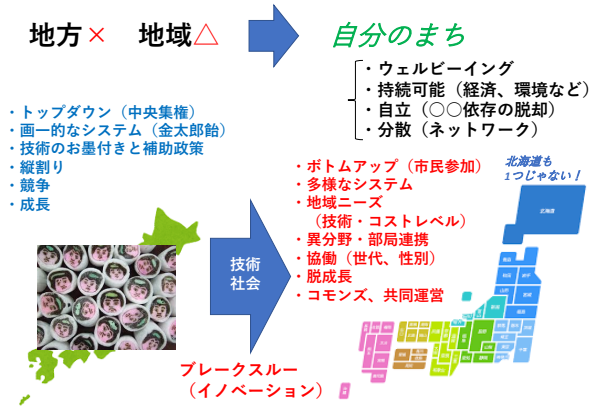
・すなわち、フローとストックを上手に使いこなすことができれば、自然的循環の中で、人類は生き延びることができる可能性がある。

3. 地域特性を活かした再エネサプライチェーンの構築



多様な地域資源を、既存と新規のものをうまく組み合わせながら多様なサプライチェーンを地域主導で作り、電気、熱、燃料に対処していく必要がある。

4. 脱炭素社会はまちづくりの手段



脱炭素社会の達成は、環境問題解決のために重要である。しかし、最終目的ではない、自分が住んでいる、住みたいと思うまちづくりの一つの手段である。ボトムアップ型で地域ニーズ主導のまちづくりの一環として脱炭素が達成されることを望んでいる。

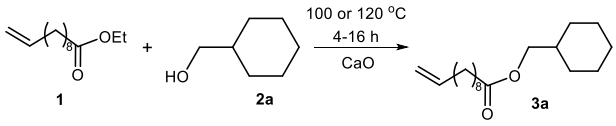
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

Transesterification of Bio Based Fatty Acid Esters by Solid Base Catalysts

（都立大院理*・チュラロンコン大 PPC**） ○Swetha Sudhakaran*・Unruean Palawat**・Boonyarach Kitiyanan**・Kotohiro Nomura*

1. Introduction

Long chain aliphatic esters derived from plant oil are promising starting chemicals for their possibility of applications as biobased polymers[1] as well as oleochemicals. Development of efficient catalytic transesterification process under mild conditions without excess alkaline reagent has been an important subject. Recently, efficient conversion of plant oils by the transesterification with methanol by CaO catalyst has been demonstrated.[2] We thus report our results in the reaction of ethyl 10-undecenoate (**1**) with cyclohexanemethanol (**2a**) in the presence of CaO (**Scheme 1**) under various conditions and present the substrate scope with various alcohols.



Scheme 1

2. Experimental

Reagent grade CaO was activated upon heating in vacuo and stored under N_2. Ethyl 10-undecenoate (**1**, 6.0 mmol), cyclohexanemethanol (**2a**, 12.0 mmol) and CaO (25 mg) were charged in the glass reaction tube, and the mixture was heated at 100 or 120 °C with stirring. The conversion, yield, selectivity, and TON were calculated based on gas chromatography using an internal standard.

3. Results and discussion

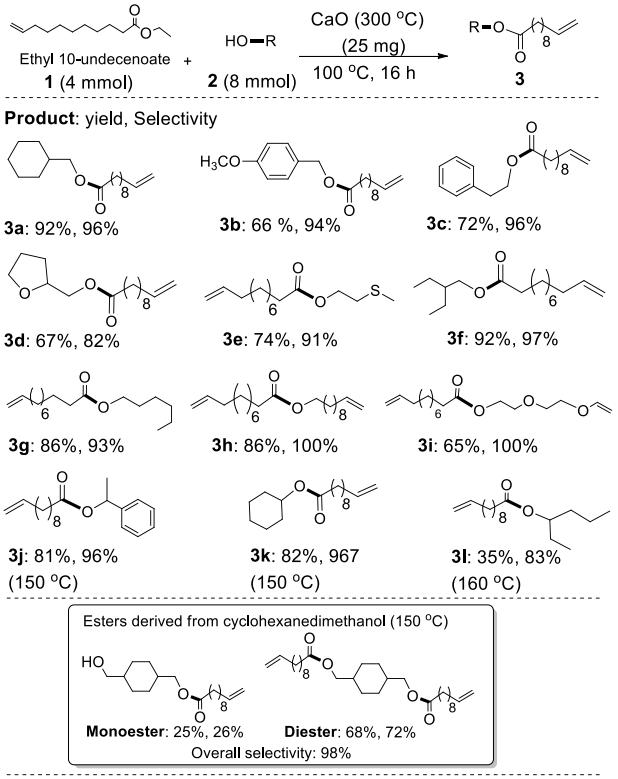
It was revealed that the activity was affected by the activation (pre-baking) temperature employed (120, 200, 300 ºC, 6 h). As summarized in **Table 1**, the activities (and the yield after 16 h) conducted at 120 ºC were higher than those at 100 ºC; the reaction at 120 ºC almost completed after 6 h. The activity was affected by **1**:**2a** molar ratios, and rather excess **2a** favored to proceed the reaction. In most cases, the reaction proceeded with high selectivity (>95 %) to afford the ester (**3a**) in high yield.

The reactions with various mono alcohols (primary, secondary alcohols) and diols also afforded esters in moderate to good yield with high selectivity (**Scheme 2**). More details will be introduced in the symposium.

Table 1. Transesterification of **1** with **2a**.

temp / ºC	time / h	**1**:**2a** / mmol	conv.[b] / %	yield[b] / %	select[b] / %	TON[c]
100	6	6:12	87	83	96	11
100	16	6:12	88	86	98	12
120	2	6:12	61	58	95	7.8
120	4	6:12	88	86	97	12
120	6	6:12	95	93	98	12
120	16	6:12	96	94	97	13
120	16	6:9	92	89	96	12
120	16	6:7.5	88	86	98	12
120	16	6:6	67	65	97	8.7

[a]Conditions: CaO (25 mg) activated at 300 ºC. [b]Based on **1**. [c]Based on Ca.



Scheme 2. Alcohol scope in the transesterification.

References

1. K. Nomura, N. W. B. Awang, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **9**, 5486 (2021).
2. U. Palawat, B. Kitiyanan, to be submitted.

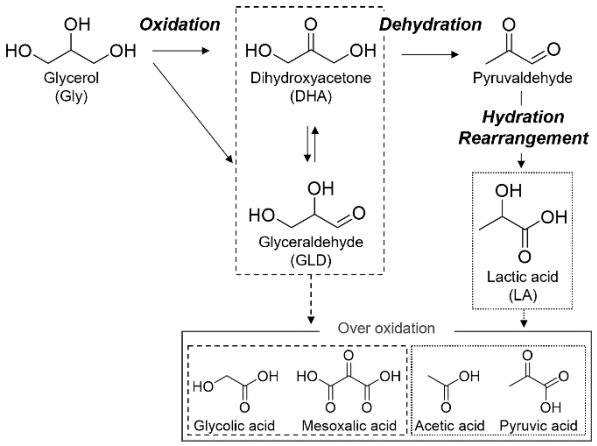
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

金属－酸二元機能触媒によるグリセロールからの乳酸連続合成

（都立大院都市環境*・都立大水素社会構築セ**・京大 ESICB***）
○加納　絵梨沙*・相原　健司*・三浦　大樹*,**,***・宍戸　哲也*,**,***

1. 緒 言

近年，安価かつ供給過剰であるグリセロール(Gly)を原料とする乳酸(LA)への選択的変換反応が注目されている[1]．LA は，食品，医薬品，生分解性プラスチック等, 様々な化成品の重要な合成原料である．Gly から LA を得るには酸化，脱水，水和，異性化を効率的・選択的に進行させる必要がある(Scheme 1)．一方，Gly を含むバイオマス関連物質の転換反応では多くの場合, バッチ式反応器が用いられており, グリーンケミストリーの観点から連続的な転換が可能なフローリアクタおよびフローリアクタに適用可能な高活性な触媒の開発が求められている．本研究では，担持 Pt 触媒と液相フローリアクタによる均一系塩基フリーの条件における Gly から LA への一段連続合成を検討した. また担体の酸性質の影響について検討した．



Scheme 1. Reaction pathway of conversion of glycerol to lactic acid.

2. 実 験

層状酸化ニオブ(L-Nb_2O_5)は，既報に従い調製した[2]．担持 Pt 触媒は H_2PtCl_6 を Pt 源として含浸法により調製した．Pt 担持量は 0.5 wt%とした．Gly から LA の連続合成は，固定床流通式反応装置を用いて行った．反応物，生成物の定性・定量には FID-GC, HPLC, TCD-GC を用いた．

3. 結果と考察

Fig. 1(A)に種々の金属酸化物に担持した Pt 触媒を用いた反応初期の Gly 転化率および各生成物の選択率を示す．酸点が存在しない Pt/SiO_2 触媒では，酸化反応のみが進行し，主に酸化生成物である GLD と DHA が生成した．一方，酸点・塩基点を有する金属酸化物(L-Nb_2O_5, Nb_2O_5, TiO_2, ZrO_2, CeO_2)を担体とした際に LA が生成した. 特に水中で機能する酸点をもつことが報告されている Nb_2O_5[3]や TiO_2[4] を担体に用いた際に, NaOH などの塩基を添加することなく，高い選択性で LA が得られた. また, Nb_2O_5 よりも比表面積が大きく，酸量の多い L-Nb_2O_5 が高い LA 選択率を与えた．Pt/L-Nb_2O_5 触媒の安定性を評価したところ，80 時間失活せず，高い LA 選択率(> 70 %)を示し、LA が連続的に得られた．

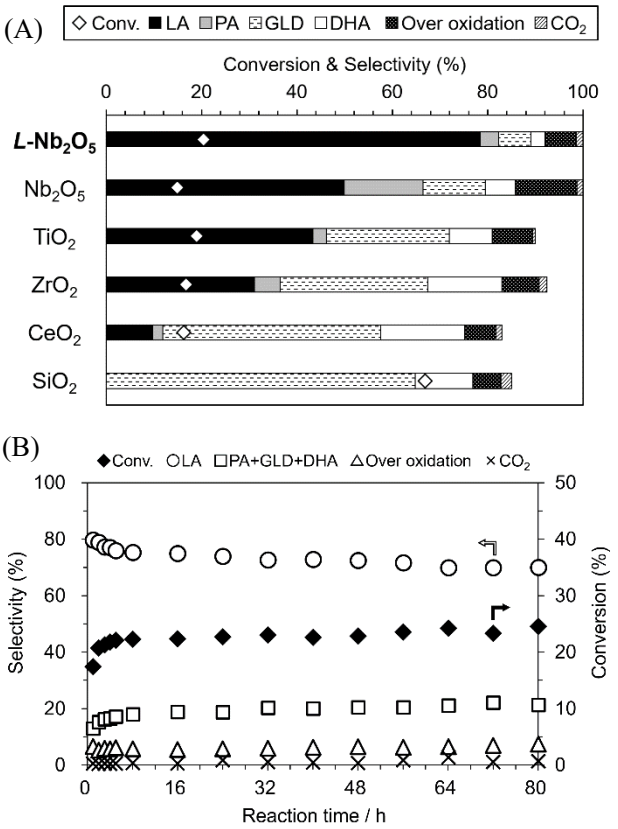


Fig. 1 Conversion of Gly to LA over various supported Pt catalysts. (A) Effect of support. Conditions: Catalyst 0.2 g, 0.4 M Gly aq. 0.2 mL min^{-1}, O_2 (0.5 MPa) 2 mL min^{-1}, 1 h, 413 K. (B) Time course of reaction over Pt/L-Nb_2O_5. Conditions: Catalyst 0.2 g, 0.4 M Gly aq. 0.2 mL min^{-1}, O_2 (0.5 MPa) 2 mL min^{-1}, 413 K.

1) S. Feng et al., *Fuel Process. Technol.* 2020, **197**, 106202.
2) T. Murayama et al., *Catal. Sci. Technol*. 2014, **4**, 4250.
3) K. Nakajima et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2011, **133**, 4224.
4) K. Nakajima et al., *J. Phys. Chem. C.* 2013, **117**, 16028.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

バイオマス利用技術

[2B16-20] バイオマス利用技術(5)

座長:中島 清隆(北海道大学)

2021年11月12日(金) 15:45 ～ 17:00 B会場 (函館アリーナ 会議室B)

[2B16] Ru/TiO_2触媒によるグリセリン酸からアラニンへの転換反応

○齋藤 嗣朗[1]、馮 仕祥[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センター、3. 京都大学 ESICB）

15:45 ～ 16:00

[2B17] 担持 Pt触媒による環状二級アミンを有するアミノ酸からアミノアルコールへの水素化

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

16:00 ～ 16:15

[2B18] 二機能水素化処理触媒を用いた PFADの脱酸素・異性化・クラッキング反応の制御

○川野 優生[1]、金 基訓[1]、銭 衛華[1] （1. 東京農工大学大学院）

16:15 ～ 16:30

[2B19] アルカンジオール変換に対する Sr置換ハイドロキシアパタイト触媒の組成比の影響

○森 智恵子[1]、中桐 麻人[1]、小河 脩平[1]、今村 和也[1]、恩田 歩武[1] （1. 高知大学）

16:30 ～ 16:45

[2B20] 黒鉛担持 Pt-Pd触媒を用いるエタノール水溶液中でのグアイアコールの水素化反応

○法量 大輝[1]、エティ クスマワティ[1]、七尾 英孝[1]、佐藤 修[2]、山口 有朋[2]、白井 誠之[1,2] （1. 岩手大学大学院総合科学研究科、2. 産業技術総合研究所化学プロセス研究部門）

16:45 ～ 17:00

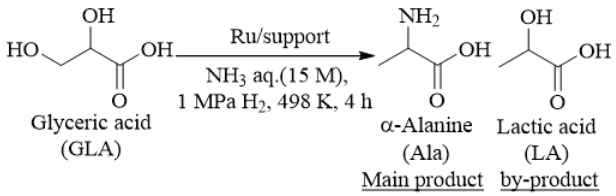
©公益社団法人 石油学会

Ru/TiO_2 触媒によるグリセリン酸からアラニンへの転換反応

（都立大院都市環境*・都立大水素社会構築セ**・京大 ESICB***）
○齋藤　嗣朗*・馮　仕 祥*・三浦　大樹*,**,***・宍戸　哲也*,**,***

1. 緒言

有用化成品である α-アミノ酸の化学合成プロセスとして Strecker 反応[1]が知られている．しかし，毒性の強いシアン化物を使用するなど課題がある．そこで，触媒を用いたより環境負荷の少ないアミノ酸合成方法が望まれている[2]．本研究では，バイオマス由来のカルボン酸であるグリセリン酸（GLA）を基質とした α-alanine（Ala）の合成(Scheme 1)に有効な触媒の検討を行った．



Scheme 1 Synthesis of α-alanine

2. 実験

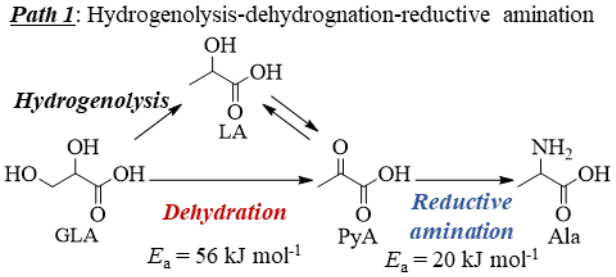
担持 Ru 触媒（Ru/Support）は $RuCl_3{\cdot}nH_2O$ を Ru 源とする含浸法によって調製した．Ru 担持量は 3 wt%とした．反応はバッチ式で行った．反応器に触媒，GLA，アンモニア水を加え，水素雰囲気下にて所定温度，圧力で行った．反応物，生成物は HPLC によって分析した．

3. 結果と考察

種々の金属酸化物と活性炭を担体とした担持 Ru 触媒を用いた反応の結果，アナターゼ型 TiO_2（TiO_2-A）を担体とした場合に反応が効率的に進行し，Ala を得られた[3]．

Scheme 2 に想定される反応経路を示す．Ru/TiO_2-A では，Ala と乳酸（LA）が並行して生成した．また，Ar 雰囲気下（H_2 非存在下）では，ピルビン酸（PyA）が生成した．H_2O を溶媒とした場合に，LA が選択的に得られた．さらに，TiO_2-A のみを用いて反応を行ったところ，脱水反応が進行した．GLA, PyA を基質とした反応の活性化エネルギーは，それぞれ 56 kJ mol^{-1}, 20 kJ mol^{-1} であった．これらの結果から，脱水-還元的アミノ化経路（Path 2）で進行し，律速段階は TiO_2 上での GLA から PyA の脱水過程と考えられる．生成した PyA は，Ru 金属ナノ粒子上での還元的アミノ化によって Ala へ変換される．LA は PyA の一部が水素化され生成したと考えられる．

H_2O 溶媒での GLA の脱水の活性化エネルギーを求めたところ，59 kJ mol^{-1} となり，NH_3 存在下の場合と同程度の値となった．一方で，頻度因子は H_2O 溶媒の場合に NH_3 存在下と比較して著しく大きくなった（Table 1）．これは，NH_3 存在下では，ルイス酸点に基質と NH_3 が競争的に吸着することを反映していると考えられる．脱水反応に対する TiO_2-A の活性を評価するため，Ru/TiO_2-A, $Ru/L\text{-}Nb_2O_5$（層状酸化ニオブ）について比較した． NH_3 存在下では Ru/TiO_2-A のみ反応が進行した．一方で，H_2O 溶媒の場合（NH_3 非存在下）では Ru/TiO_2-A, $Ru/L\text{-}Nb_2O_5$ の両者で脱水反応が進行した．TiO_2 の酸強度は Nb_2O_5 と比較して弱いと報告されている[4]．したがって Ru/TiO_2-A, $Ru/L\text{-}Nb_2O_5$ の GLA の脱水に対する活性の違いは，酸強度の違いによる NH_3 の阻害の大きさを反映していると推定した．



Scheme 2. Possible reaction path of GLA to Ala

Table 1 E_a for dehydration of GLA over Ru/TiO_2-A

Condition	E_a / kJ mol^{-1}	A / h^{-1}
NH_3	56	2.5×10^5
H_2O	59	18.6×10^5

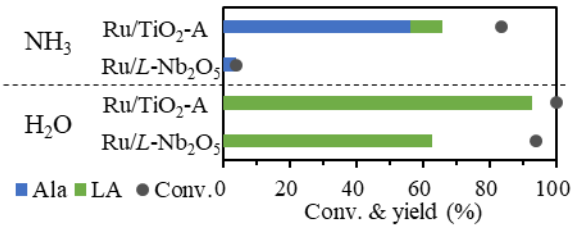


Fig. 1 Catalytic conversion of GLA
Condition: 0.5 mmol GLA, 1 MPa H_2, 498 K, 4 h, NH_3 aq. or H_2O

1) M. Shibasaki, M. Kanai, T. Mita, *Organic Reactions*, **2004**, *70*, 1-119
2) T. Fukushima, M. Yamauchi, *Chem Commun*, **2019**, *55*, 5093-5098
3) 齋藤，Feng，三浦，宍戸，第 126 回触媒討論会 P031
4) K. Nakajima, R. Noma, M. Kitano, M. Hara, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 16028–16033.

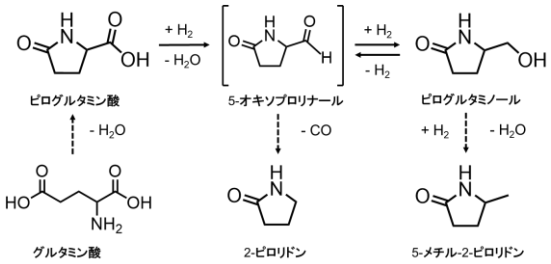
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

担持Pt触媒による環状二級アミンを有するアミノ酸からアミノアルコールへの水素化

かくちなみ　きむらさよ　すがぬまさとし　つじえつし　かただなおのぶ
（鳥取大）○加来知奈実・木村彩代・菅 沼学史・辻悦司・片田直伸

1．緒言

化成品，医薬品に利用される含窒素化合物は石油化学原料にアンモニアを導入して合成され，製造過程でのエネルギー消費量が大きい．植物資源から製造可能なアミノ酸を利用できれば，アンモニア導入反応が不要で枯渇資源への依存度を低減できる．グルタミン酸は糖の発酵により比較的安価に製造され，加熱するとピログルタミン酸へ容易に環化される(スキーム1)．これまでに担持Ru触媒上160 ˚Cでグルタミン酸またはピログルタミン酸から水素化・脱カルボニル化で2-ピロリドンが生成することを見出している[1]．他方，中間体の5-オキソプロリナールを水素化すると，医薬品原料などに利用可能なアミノアルコールであるピログルタミノールが生成可能である．貴金属触媒にオキソフィリックな特性をもつ元素を添加するとカルボニル基を活性化できると考えられる[2]．本研究では担持Ru，Pt触媒にMo，Nb，Wを添加しピログルタミン酸の水素化を試みた．



スキーム１　ピログルタミン酸の水素化

2．実験

富士フイルム和光純薬製Al_2O_3担持5 wt% Pt，Ru触媒(以後Pt，Ruと表記)にMo，Nb，Wの添加量が0.625 wt%となるように$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$，$NH_4[NbO(C_2O_4)_2]$，$(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$水溶液を含浸，110 ˚Cで乾燥，500 ˚Cで3 h焼成，400 ˚Cで3 h水素還元してPt-Mo，Pt-Nb，Pt-W，Ru-Moを調製した． Pt，Ruも400˚Cで3 h水素還元した．300˚Cで還元した後50˚CでCO化学吸着量を測定し，吸着CO/Metal (Metal = Pt or Ru)モル比を得た．26 mmol dm^{-3}のピログルタミン酸水溶液5 cm^3に触媒20 mgを加え，H_2 1.0 MPa中130 ˚Cで2 h攪拌し，生成物をFID-GCで分析した．カルボン酸のモデル物質として吸着した酢酸の*in-situ* IR測定では，室温で酢酸を触媒上に吸着させ，H_2/Ar流中で昇温させながら水素化過程のIRスペクトルを記録した．

3．結果および考察

Ru-Mo，Pt-W上の吸着CO/Metalモル比はそれぞれPt，Ruから減少したが，Pt-Mo，Pt-NbではPtと大きく変わらなかった(図1)．ピログルタミン酸の水素化において，Ruはピログルタミノールを生成したが，Ru-Moでは活性が低下した．Pt-MoはPtより高いピログルタミノール収率を示した．他方，Pt-Nb，Pt-Wは活性を示さなかった．CO/Metal比から，Ru-Mo，Pt-Wでは第2成分添加により活性点が減少したため活性が低かったと考えられる．

酢酸の水素化過程の*in-situ* IRスペクトル(図2 (a))では，担持Pt触媒に酢酸を30˚Cで導入するとCH_3COOH，CH_3COO，CH_3CO種の伸縮振動バンド[3,4]が見られ，水素を流通し昇温すると減少した．これらの種のδ(CH_3)バンドの減少の様子を30˚Cでの吸光度を100%として図2 (b)に示す．Pt-NbではPtと同様であったが，Pt-Moでは減少した．PtにMoを添加するとカルボニル種が速く減少した．Mo添加によってカルボン酸の水素化と生成物の脱離が促進されたことが示唆される．

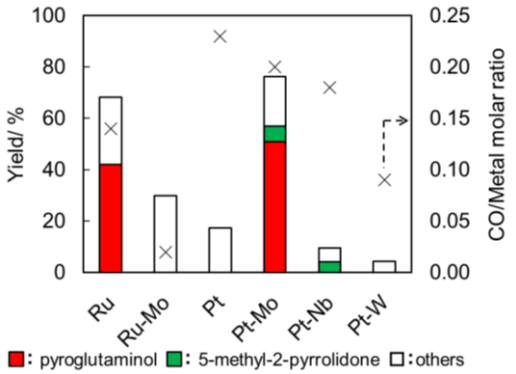


図1 各触媒のピログルタミン酸水素化活性と吸着CO/Metal (Metal = Pt or Ru)モル比

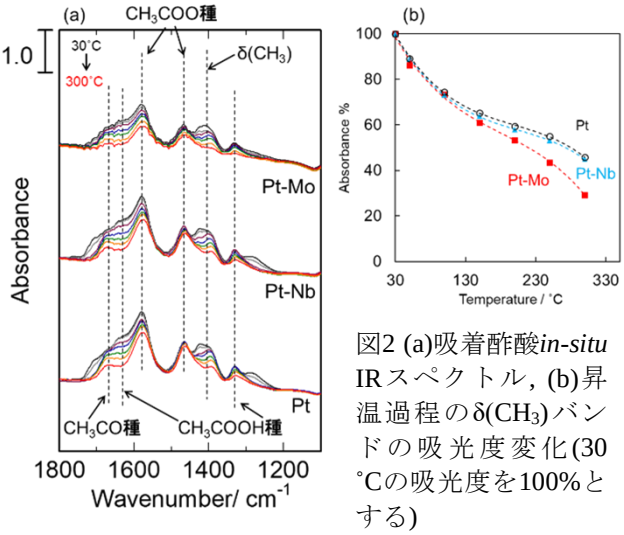


図2 (a)吸着酢酸*in-situ* IRスペクトル，(b)昇温過程のδ(CH_3)バンドの吸光度変化(30 ˚Cの吸光度を100%とする)

1) Suganuma, S. et al., *ChemSusChem*, **12**, 1381 (2019)
2) Mizugaki, T. et al., *Green Chem.*, **11**, 5136 (2015)
3) Pei, Z.-F. et al., *Appl. Surf. Sci.*, **103**, 171 (1996)
4) Rachmady, W. et al., *J. Catal.*, **207**, 317 (2002)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

二機能水素化処理触媒を用いたPFADの脱酸素・異性化・クラッキング反応の制御

(東京農工大) ○川野（かわの） 優生（ゆうせい）・金（きむ） 基訓（きふん）・銭（せん） 衛華（えいか）

1. 緒言

航空産業ではCO_2排出量を低減するために、代替燃料であるバイオジェット燃料の利用が必要となっている。バイオジェット燃料は、酸性担体に活性金属を担持した触媒を用いて植物油を水素化脱酸素・異性化・クラッキングさせる製造法が知られている。しかし、収率が低く (最大33%)、食物と競合する可能性があるという問題がある [1]。本研究は、食物と競合しない廃棄物であるパーム油由来脂肪酸留分 (PFAD) からバイオジェット燃料を製造するための水素化脱酸素・異性化・クラッキング活性を有する二機能触媒を設計し、高収率を達成することを目的とした。触媒の活性金属には高い脱酸素活性・異性化活性があるPtSnを用い、担体には高いクラッキング活性があるZSM-5型ゼオライトを用いた [2]。活性金属のSn/Pt比及びZSM-5のSi/Al比が、PFADの水素化処理反応に及ぼす影響を検討した。

2. 実験方法

水熱合成法によりHZSM-5を合成した後、同時含浸法でPtSnを担持し、PtSn(x)/ZSM-5(y) (x : Sn/Pt = 0.5 ~ 2, y : Si/Al = 30 ~ 60) を調製した。Ptの担持量は0.3 wt%とした。触媒解析にはH_2-TPR、XPS、XRD、NH_3-TPDを用いた。また、触媒の活性試験を固定床流通式反応器で行った。原料としてPFAD及びモデル化合物であるパルミチン酸を用い、反応温度375 ~ 425°C、水素圧力3 MPa、液空間速度 (LHSV) 5 h^{-1}の条件で水素化反応を行った。反応前には、触媒の水素化還元を400°C / 3 hで行った。生成物はGC-FID及びGC-TCD、GC-MSにて分析を行った

3. 結果と考察

3.1 Sn/Pt比によるPFAD水素化処理反応への影響

PFADを用いた活性試験では、$C_{1\text{-}18}$炭化水素が主に生成された。転化率は全ての触媒において反応温度の上昇に伴って上昇し、Sn/Pt = 1, 2において高い値 (65.8 ~ 87.3%) を示した。異性化炭化水素の選択率は反応温度及びSn/Pt比による影響が見られなかった。Fig. 1にはバイオジェット燃料留分である$C_{7\text{-}14}$炭化水素の収率を示した。反応温度及びSn/Pt比の上昇に伴って収率は上昇し、反応温度425°C、Sn/Pt = 2において最大収率28.0%が得られた。H_2-TPRより、Ptは容易に還元されるがSnはほとんどが酸化物として存在していることが示された。XPSより、Sn/Pt比が高いほどSn^0に対するSn^{2+}, Sn^{4+}の割合が高くなることが示された。NH_3-TPDより、Sn/Pt比が高いほど強い酸点が減少し、弱い酸点が増加することが示された。強い酸点はZSM-5に由来するものでSn担持によって酸点が被覆されたために減少したと考えられる。弱い酸点はSnO_xに由来するものでSn担持によって増加したと考えられる。Sn酸化物による脱酸素活性の向上、強い酸点の減少による過剰なクラッキング反応の抑制、弱い酸の増加による適度なクラッキング反応の促進が影響し、Sn/Pt = 2において$C_{7\text{-}14}$炭化水素収率が最大になったと考えられる。

3.2 Si/Al比によるPFAD水素化処理反応への影響

パルミチン酸を用いた活性試験では、$C_{1\text{-}16}$炭化水素が主に生成された。転化率は反応温度の上昇及びSi/Al比の低下に伴って上昇した。$C_{15\text{-}16}$炭化水素選択率は反応温度の上昇及びSi/Al比の低下に伴って低下した。$C_{7\text{-}14}$炭化水素収率はSi/Al比による差が見られなかった。NH_3-TPDより、Si/Al比が低いほど酸量が多くなることが示された。酸量の増加により脱酸素活性及びクラッキング活性が向上するが、ZSM-5の細孔に入り込んだ反応物は細孔内に捕らわれ、クラッキング反応が連続的に起きてしまうため、$C_{7\text{-}14}$炭化水素収率が上昇しなかったと考えられる。

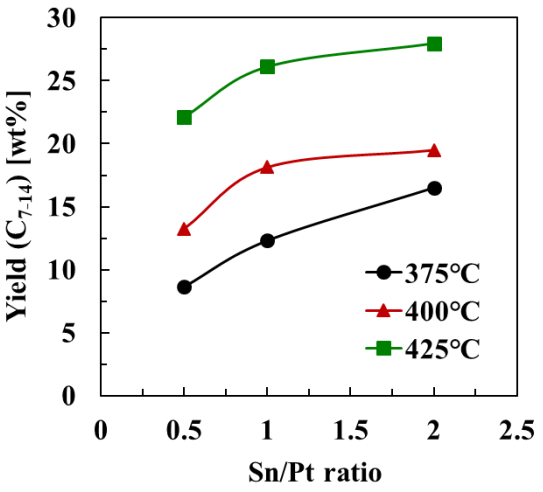


Fig. 1 Effect of Sn/Pt ratio on yields of $C_{7\text{-}14}$ hydrocarbon.

[1] L. N. Silva, I. C. P. Fortes et al., *Fuel*, 164, 329-338 (2016)
[2] N. Chen, Y. Ren, E. W. Qian, *J. Catal.*, 334, 79-88 (2016)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

アルカンジオール変換に対する Sr 置換ハイドロキシアパタイト触媒の組成比の影響

（高知大）○森　智恵子・中桐　麻人・小河　脩平・今村　和也・恩田　歩武

１．緒言

ハイドロキシアパタイト（HAP）は化学量論組成が $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ の化合物であり，酸塩基両機能性触媒として知られている．この酸塩基性は，Ca を他の元素に置換することや Ca/P 比を変えることで連続的に変化することができる。

アルカンジオールやその変換によって得られる化合物は，医薬品・ポリマー・香料の原料として幅広く用いられている．近年，アルカンジオールがバイオマス由来の化合物から得られることが多数報告されており，アルカンジオール経由で様々なバイオマス由来の化学原料を生産できると期待される．

我々は最近，様々な酸塩基固体触媒を用いた 1,6-ヘキサンジオール変換を検討し，低 Ca/P 比の非化学量論 HAP 触媒が 5-ヘキセン-1-オールを高収率で与えること，一方，高 Ca/P 比の HAP 触媒がシクロペンタンメタノールを特異的に約 40%収率で生成することを明らかにした [1]．また、HAP 触媒の Ca を Sr など他の元素に置換することでも生成物選択性が変化することを見出した. そこで本研究では, 様々な Sr/P 比の Sr-P アパタイトおよび Ca と Sr を両方含む HAP 固溶体を水熱合成し，それらの 1,6-ヘキサンジオール変換に対する触媒特性の解明を目的とした．

２．実験

ハイドロキシアパタイト（M-HAP(1.67)：M は構成金属イオン, ( )内は M/P モル比）は, $Ca(NO_3)_2$ and/or $Sr(NO_3)_2$ を含む水溶液 A と H_3PO_4 と NaOH を含む水溶液 B を室温で混合し，110 ℃で 18 h 水熱処理をして合成した．触媒反応は，常圧固定床流通式反応装置を用いて，反応温度 375 ℃，N_2 雰囲気下（40 ml min^{-1}），10 mol%の 1,6-ヘキサンジオールを含むアルコール溶液 1 mL h^{-1} を連続導入した．生成物は，GC-FID，GC-MS で分析した．

３．結果および考察

水熱合成した Ca と Sr を含む固溶体アパタイトの XRD パターンの結果を Fig. 1 に示す．Ca および Sr のみを含む HAP は, それぞれ単相で生成したことを確認した。そして，Ca-Sr の両方を含む固溶体アパタイトは，いずれも不純物相を含まないこと，それぞれの回折ピークが Sr-HAP と Ca-HAP の間に現れたこと，そのピーク位置が Ca と Sr の比に相関してシフトしたことが見られた。これらのことから HAP 固溶体の合成できたことが確認された。

Fig. 2 に，合成した各 HAP 触媒を用いた 1,6-ヘキサンジオール変換の結果を示す．主生成物はいずれもシクロペンタンメタノールであり，Ca-HAP 触媒で 42%に対して，Sr の割合が多くなるにつれて向上し，Sr-HAP で 64%となった。これは，Sr の割合が多くなるにつれて，コーキングなど副反応が抑制されたためと考えられる。

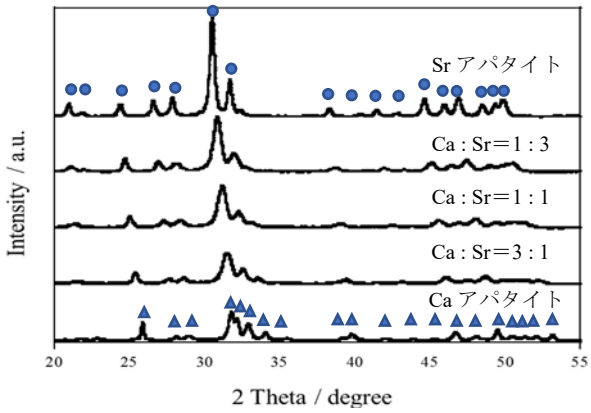


Fig. 1 水熱合成した各 HAP の XRD.

●：Sr アパタイト，：▲Ca アパタイト

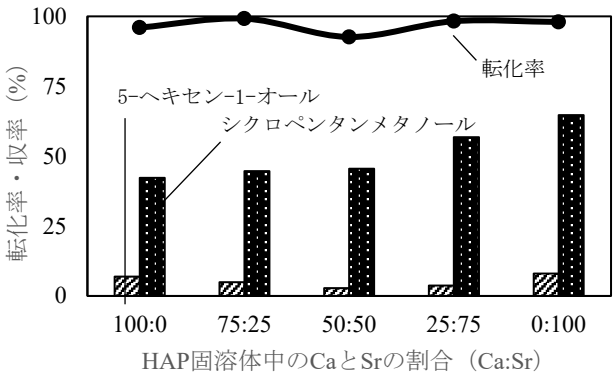


Fig. 2 Sr-HAP，Ca-HAP 及び HAP 固溶体触媒による 1,6-ヘキサンジオール変換への影響

反応温度：375 ℃，キャリアガス（N_2）：40 ml min^{-1}，触媒量 0.2 g (CaHAP のみ 0.35 g)，1,6-ヘキサンジオールとエタノールの混合溶液（1:9）：1.0 ml h^{-1}，流通時間 5 h.

1）A. Nakagiri, K. Imamura, K. Yanagisawa, A. Onda, nanomaterials, 11(3), 659 (2021)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

黒鉛担持 Pt–Pd 触媒を用いるエタノール水溶液中でのグアイアコールの水素化反応

(岩手大[*1]・産総研[*2]) ○法量大輝(ほうりょうだいき)[*1]・Etty Nurlia Kusumawati[*1]・七尾 英孝(ななおひでたか)[*1]・佐藤 修(さとうおさむ)[*2]・山口 有朋(やまぐちありとも)[*2]・白井 誠之(しらいまさゆき)[*1,*2]

1. 緒言

現在、化成品原料の多くは化石資源から得られている。持続可能な生産プロセスのために木質バイオマスの各成分および、その部分分解物を化成品原料に変換するための高活性な触媒開発の研究が広くなされている。化学工業の中で水素化反応は重要なプロセスの一つであるが、水素は化石燃料から得ている。我々はこれまで、バイオマスのセルロース部位から得られるエタノール水溶液を水素源として 4-プロピルフェノールの水素化反応が進行することを報告した [1]。

本研究では、黒鉛担持金属触媒とエタノール水溶液を用いるグアイアコール (2-メトキシフェノール) の水素化反応について報告する。

2. 実験

触媒は液相還元法により調製した。高表面積グラファイト(HSAG300(Timrex))と塩化パラジウム(II)またはヘキサクロロ白金(IV)酸六水和物の水溶液からなるスラリーに水素化ホウ素ナトリウムを加え、濾過、洗浄、乾燥しパラジウム担持触媒（Pd/G)、白金担持触媒（Pt/G)、白金パラジウム触媒（PtPd/G）を得た。金属種の前の数字は担持量を示す。1Pt1Pd/G は 1wt%の白金と 1wt%のパラジウムを黒鉛に担持した触媒を示す。

水素化反応は、ステンレス製反応管 (内容積 6 cm^3) を用いバッチ法により行った [1]。グアイアコール、触媒、エタノール水溶液を加えた反応管をサンドバスにより 300℃で所定の時間加熱した。回収した気体の体積を測定後 GC-TCD を用いて組成分析した。液体生成物はテトラヒドロフラン(THF)を用いて回収後、GC-FID を用いて分析した。

3. 結果と考察

調製した触媒による反応結果を表 1 に示す。1Pd/G を用いると主に気相生成物として水素と一酸化炭素、メタン、二酸化炭素が得られた。またエタンも微量生成した。液相生成物として主に 2-メトキシシクロヘキサノン(NONE)と *cis*-および *trans*-2-メトキシシクロヘキサノール(NOLs)が得られた。シクロヘキサノン、シクロヘキサノール、フェノール、2-メトキシ-4-エチルフェノール、1,2-シクロヘキサンジオールも少量生成した（run 1)。1Pt/G を用いると 1Pd/G と比べ水素の生成量が多く得られたが NONE や NOLs は得られなかった。本反応条件では、白金上ではエタノールの分解反応は進行するがグアイアコールの芳香環の水素化反応はおこらなかった（Run 2)。パラジウムと白金を共含浸した触媒についての反応結果を run 3-6 に示す。1Pd/G に比べ白金を添加した PtPd/G では白金担持量の増加とともに気相生成物量が増加した。特に H_2 量が向上する挙動がみられた。液相生成物では NONE と NOLs の生成量が増加し特に NOLs が多く生成した。白金添加量でみると、1Pt1Pd/G の時に NONE と NOLs の合計収量が最大となった。

4. 参考文献

1) Y.Nagasawa, E.N.Kusumawati, H.Nanao, T.Sasaki, O.Sato, A.Yamaguchi, and M.Shirai, *Chem. Lett.* accepted.

本研究は JSPS 科研費 18H03421 の助成を受けた。

表 1 担持金属触媒によるエタノール水溶液中でのグアイアコールの水素化反応

Run	触媒	気相主生成物 /mmol				液相主生成物 /mmol	
		H_2	CO	CH_4	CO_2	NONE	NOLs
1	1Pd/G	0.37	0.065	0.23	0.15	0.020	0.010
2	1Pt/G	2.1	0.53	0.92	0.61	0	0
3	0.25Pt1Pd/G	1.0	0.21	0.44	0.35	0.010	0.046
4	0.5Pt1Pd/G	1.5	0.52	0.93	0.55	0.035	0.12
5	1Pt1Pd/G	1.9	0.65	1.3	1.0	0.045	0.33
6	2Pt1Pd/G	2.8	0.88	1.7	1.3	0.062	0.23

反応条件：反応温度 300℃, 反応時間 30 分, 基質 グアイアコール 0.81 mmol, 触媒 0.1 g, 溶媒 水 1 mL+エタノール 2mL, NONE（2-メトキシシクロヘキサノン）, NOLs（2-メトキシシクロヘキサノール（シス体+トランス体））

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

水素製造・エネルギーキャリア・CCU

[2C01-05] 水素製造・エネルギーキャリア・ CCU(4)

座長:多田 昌平(茨城大学)

2021年11月12日(金) 09:00 ～ 10:15 C会場 (函館アリーナ 武道館A)

[2C01] 電場触媒反応による CO_2メタネーションの低温化

○片山 優希[1]、山田 研成[1]、山野 遼太[1]、比護 拓馬[1]、関根 泰[1] （1. 早稲田大学）

09:00 ～ 09:15

[2C02] 構造体触媒システムによる産業プロセス排出の実 CO_2ガスのメタン変換特性

○福原 長寿[1]、赤間 弘[2]、谷口 智哉[1]、内田 健太郎[1]、渡部 綾[1] （1. 静岡大学大学院総合科学技術研究科、2. 静岡大学工学部）

09:15 ～ 09:30

[2C03] 断熱反応器による CO_2のオートメタン化に関するエクセルギー評価

○赤間 弘[1]、谷口 智哉[2]、内田 健太郎[2]、渡部 綾[2]、福原 長寿[2] （1. 静岡大学工学部、2. 静岡大学大学院総合科学技術研究科　工学専攻　化学バイオ工学コース）

09:30 ～ 09:45

[2C04] スパイラル形の Ni系構造体触媒システムによる CH_4の高速ドライ改質特性

○波多野 修三[1]、種林 正貴[1]、渡部 綾[1]、河野 芳海[1]、福原 長寿[1] （1. 静岡大学）

09:45 ～ 10:00

[2C05] CO_2から固体炭素を連続捕集する CH_4のドライ改質プロセス：鉄族金属触媒群の炭素捕集特性

○種林 正貴[1]、波多野 修三[1]、渡部 綾[1]、河野 芳海[1]、福原 長寿[1] （1. 静岡大学）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 石油学会

電場触媒反応による CO_2 メタネーションの低温化

(早稲田大)○片山 優希・山田 研成・山野 遼太・比護 拓馬・関根 泰

1. 緒言

温室効果ガス排出量を実質ゼロにするという目標を達成するために，CO_2 を回収し，触媒反応により再資源化する技術が期待されている．そこで我々は CCU の中でも産業規模で実用化に向けた取り組みが比較的進んでいる CO_2 メタネーション（サバティエ反応）による CH_4 への転換に着目した．CH_4 は既存のパイプラインを利用して容易に輸送・貯蔵することができるという利点がある．

CO_2 メタネーションは 300 度台で加圧条件下で反応させるのが一般的であるが，発熱反応であるため反応進行に伴い高転化率では熱マネジメントが難しく，高温域では平衡論的制約から CH_4 の生成が制限されてしまうことが課題となっている．そのため，CO_2 転化率及び CH_4 選択率を向上させるには低温域で反応を行うことが望まれる．当研究室ではこれまでの研究で，メタン炭酸ガス改質等の CO_2 を原料としたいくつかの反応で電場触媒反応を行い従来の熱反応では活性を示さなかった低温域での反応を確認できた [1-3]．そこで，本研究では電場 CO_2 メタネーションにおいて高活性を示した Ru/CeO_2 触媒について触媒特性の評価を行い，電場印加の効果を検討した．

2. 実験

触媒担体(CeO_2)は参照触媒の JRC-CEO-1 を使用した．Ru の担持にはアセトンを溶媒として用いた含浸法により，$Ru(acac)_3$ を前駆体として 5wt%担持した．活性試験は固定床常圧流通式反応器を用い，電場を印加するために電極を触媒層上下端に挿入した．始めに触媒を 80 または 100 mg 充填し，723 K で前処理還元を行った．そして，電流を 5.0 mA 印加し，出口ガスを GC-FID 及び GC-TCD で定性・定量評価を行った．

3. 結果および考察

担持金属のスクーリング試験により，5wt% Ru/CeO_2 が最も高い活性を示したため，電場メタネーションにおいて 5wt% Ru/CeO_2 を最適な触媒として詳細な検討を行った．まず，温度変化試験を行ったところ，Fig.1 より電場を印加することで 340 K 程度の低温域でも活性が確認できた．温度を上げると CH_4 選択率が上昇した．アレニウスプロットより見かけ活性化エネルギーを算出したところ，電場印加時のみかけ活性化エネルギー(12.5 kJ mol^{-1})は加熱のみによる無電場の場合(86.7 kJ mol^{-1})と比べて大きく低下していたため，電場 CO_2 メタネーションは従来の加熱による触媒反応とは異なる反応機構であると考える．

次に，電場メタネーションの安定性を評価する試験を行った．電場印加時では 90 min 活性はほぼ一定で安定だったが，加熱による触媒反応では時間の経過に伴い活性が 25%程度低下した．そこで，加熱による触媒反応のみ反応終了後に Ar, H_2, CO_2 パージを行い，活性を評価したところ，H_2 パージを行った時のみメタネーション活性が回復したため，加熱による触媒反応においては反応中間体が Ru 表面上に強く吸着することで反応の阻害が生じていると考える．

さらに，反応機構をより詳細に検討するために分圧変化試験を行った．電場を印加することで CO_2 の反応次数が負(-0.24)から正(0.64)の値に増大した．加熱による触媒反応では CO_2 濃度が高くなると中間体の CO が Ru の表面を被毒して H_2 解離サイトが失われることが報告されている [4]．電場を印加することで CO 被毒が抑制されたと考える．また，電場触媒反応では CO_2(0.69)の反応次数は H_2(0.51)の反応次数よりも大きいため，電場メタネーションにおいては RWGS が律速反応であり，RWGS により生成した CO は速やかに水素化されると考える．

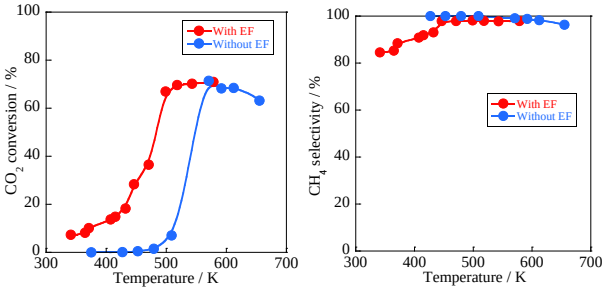


Fig.1 温度変化試験の結果
（左：CO_2 転化率，右：メタン選択率）

1) T. Yabe *et al.*, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 7 (2019) 5690.
2) T. Yabe *et al.*, *J. CO_2 Util.*, 20 (2017) 156.
3) Y. Hisai *et al.*, *Chem. Commun.*, 57 (2021) 5737.
4) J. A. H. Dreyer *et al.*, *Appl. Catal. B*, 219 (2017) 715.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

構造体触媒システムによる産業プロセス排出の実 CO_2 ガスのメタン変換特性

（静岡大）○福原長寿（ふくはらちょうじ）・赤間 弘（あかま ひろし）・谷口智哉（たにぐちともや）・内田健太郎（うちだけんたろう）・渡部 綾（わたなべ りょう）

1. 緒言

産業プロセス排出 CO_2 ガスを効率的に処理し，資源化する技術開発の要求が高まっている。当研究室が発表するこれからの四講演は，実排ガス中 CO_2 のメタン化、そのエクセルギー評価、製造 CH_4 のドライ改質で合成ガス製造、そして合成ガスからのC捕集である。排出 CO_2 を合成ガスに資源化し、同時に固体Cを捕集するプロセス構築に関するものである。

本講演では、発電機やセメント工場からの実排出 CO_2 ガスを、高速・低温・効率的に CH_4 変換するラボレベルの構造体メタン化装置について報告する。

2. 実験

図１は，構築したメタン化装置である。第一段反応器と第二段反応器が直列連結した二連式メタン化装置であり，各反応場内には構造体触媒をそれぞれ設置した [1,2]。構造体触媒は、スパイラル形基材(11 mm 幅×150 mm 長×3 本，Al 製)上に，通常の含浸操作で調製した Ni/CeO_2 や Ru/CeO_2 成分を wash-coat 法で付着したものである。各反応場における正味の触媒量はトータルでそれぞれ 1.0 g である。

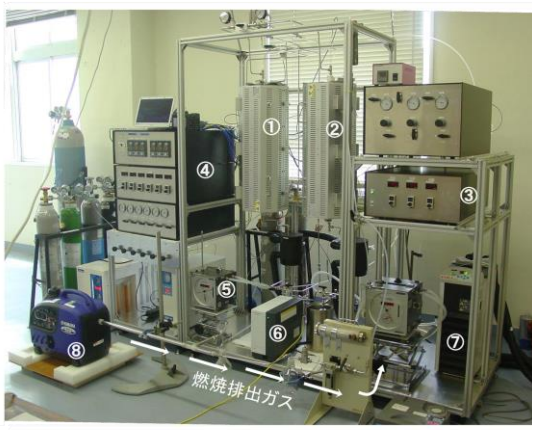
装置に供給した実排ガスは，小型発電機（0.9 kW，空冷４サイクル 50 c.c.，図１）からとセメントキルンから排出した実ガスである。発電機排ガスの組成は CO_2:CO:N_2 =11.1:5.0:83.9 vol%(炭化水素:589 ppm)であり，そこに量論数分の H_2 と O_2(5.0 vol%)を加え，全流量 5.3 L/min(S.V.:3,700 h^{-1})とした。セメントキルン排ガスの組成は、CO_2:CO:O_2:N_2=15.3:0.2: 10.4: 74.1 vol%（NOx:69 ppm）であり，そこに量論数分の H_2 を加え，全流量 2.0 L/min(S.V.:1,400 h^{-1})とした。いずれの実験でも第二段反応器の入口から 3 vol%の O_2 を追加供給した。また，発電機排ガス処理では第一段：Ni 触媒＋第二段：Ru 触媒とし，セメント排ガス処理では両反応段とも Ru 触媒とした。

3. 結果及び考察

図２は，発電機排ガスのメタン化処理である。図では，排ガス中の CO_2 と CO の物質流量(initial carbon)を基準とし，処理後における残存 CO_2 と CO の割合を示した。図から，各設定温度とも CO_2 と CO は高転化率(削減率)で CH_4 変換していることがわかる。外部加熱がない室温域(RT)でも 60%以上の削減率である。このときの接触時間は 0.9 sec であり，構造体触媒による迅速で効率的な物質変換が行なわれている。また，いずれの温度でも CO の削減率が CO_2 よりも高く，O_2 共存のメタン化反応の特長である。なお，DSS 運転も実施し，本処理装置の安定性を確認した。

図３は，キルン排ガスのメタン化処理である。高濃度の O_2 ガス共存下でもメタン変換能は高く，100～200℃で 90～98%、室温域(RT)で 85%以上の削減率である。CH_4 選択率も高い。200℃以下の場合、工業設備内の排熱エネルギーが利用でき、また室温域では外部熱エネルギーは不要である。排出係数が 0.4～0.5kg-CO_2/kWh とされる電力を使うことなく、本システムは高効率に排 CO_2 ガスを処理する。

[1] Fukuhara, C. *et al.*, *Chem. Lett.*, **48**, 441(2019).
[2] Fukuhara, C. *et al.*, *Chem. Eng. Sci.*, **219**, 115589(2020).



① 第一段反応器 ② 第二段反応器 ③ サーマルマスフロ
④ 電気制御系 ⑤ 湿式ガスメータ ⑥ マイクロガスクロ
⑦ 冷却水循環装置 ⑧ 小型発電機（空冷式，50c.c.）

図１ ラボレベルのメタン化処理装置

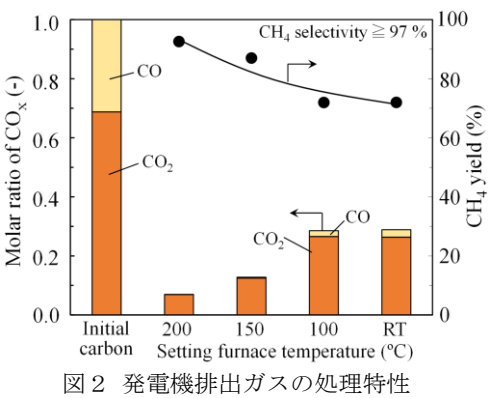


図２ 発電機排出ガスの処理特性

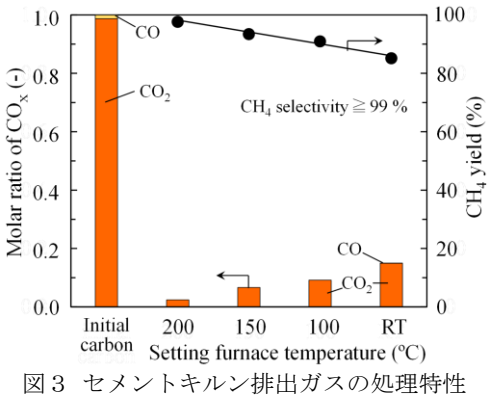


図３ セメントキルン排出ガスの処理特性

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

断熱反応器による CO_2 のオートメタン化に関するエクセルギー評価

（静岡大）○赤間 弘・谷口 智哉・内田 健太郎・渡部 綾・福原 長寿

1. 緒言

CO_2排出の削減策となる CO_2メタン化技術の社会実装では，効率を含めた経済性，大量のガス処理及び実排出ガスに対する適用性などが課題に挙げられる．当研究室では，O_2を含んだ実排出ガスの処理を想定し，共存 O_2の積極的活用で室温域でも CO_2メタン化反応が自立作動するauto-methanation（以下，AMと略記）現象を見出している[1]．これは，触媒層内での O_2による H_2燃焼熱で反応を加速し，生成 CH_4は燃焼しない現象である．そしてAMの実施では低圧損性と高伝熱性をもつスパイラル形構造体触媒システムが有効であり，ラボスケール規模の装置で発電機やセメントキルンからの実排出ガスを処理した[2]．その際，AM は外部加熱が不要なことから CH_4生成の exergy 効率が高く，また電力使用に伴う CO_2排出のない技術であることを指摘している[2]．

本研究では，AM 実施時にこれまで未断熱であった反応場を耐熱材で断熱化した効果について，CO_2の除去効率と exergy 効率の観点から評価した．

2. 実験方法と excergy 計算

1) 触媒と反応試験：触媒は，含浸法で調製した Ni/CeO_2 及び Ru/CeO_2 触媒(金属担持量 10wt%)を，スパイラル状アルミニウム基材(幅 11 ㎜×長さ 150 ㎜)に wash-coat 法で塗布(330 ㎎/本)したスパイラル形構造体触媒である．反応装置は，3ゾーン型電気炉を2台連結した 2 連式常圧固定床流通式反応器であり，調製した触媒を内径 φ12.5 ㎜のガラス反応管内に 3 本直列に設置した．1st-反応器には Ni/CeO_2 触媒，2nd-反応器には Ru/CeO_2 触媒を配置した．触媒を H_2 還元(1hr)し，電気炉設定温度を300℃から100℃まで段階的に低下させ，O_2 共存下のメタン化特性を調べた．そして，外部加熱をストップした室温域での AM 特性と，その際に反応管をガラスウール製耐熱材で覆って断熱化したときのAM特性を比較して調査した．反応ガスの総流量は約 5 L/min であり，ガス組成は，2nd-反応器入口 O_2 濃度 (2^{nd}-O_2)が 2vol%の場合は $H_2/CO_2/N_2/O_2$=5/27/17.5/3.5 とし 3 vol%の場合は $H_2/CO_2/N_2/O_2$=5/28/17.5/4 とした．

2) Exergy 計算：反応試験の結果を基に，反応系と生成系の各成分の標準 exergy と物理 exergy を算出し，次式で定義する生成 CH_4の有効 exergy 率(Exergy efficiency of produced CH_4: ηCH_4) を計算した．

$$\eta_{CH_4}(\%) = \frac{\text{Exergy (Produced } CH_4)}{\text{Exergy (Reaction inflow)} + \text{Input power}}$$

3. 実験結果および考察

Fig.1 に，2^{nd}- O_2 が 2 vol%と 3 vol%における CO_2 の除去特性を CO_2 残存率として示す．2^{nd}- O_2 : 2 vol%の場合，設定温度 100～300℃では高い除去特性であることがわかる，一方，室温域では CO_2 残存率が約 51%であり，メタン化促進のための H_2 燃焼熱が不足していると考えられた．そこで，2^{nd}- O_2 : 3 vol%としたところ室温域の CO_2 残存率は約 30%と向上した．さらに，反応管を断熱化したところ，室温域の CO_2 除去率は設定温度 200℃並みの能力を示した．2^{nd}-O_2 : 2 vol%でも CO_2 残存率は 20%程度にまで抑えられ，AM 実施における断熱化の効果は大きい．

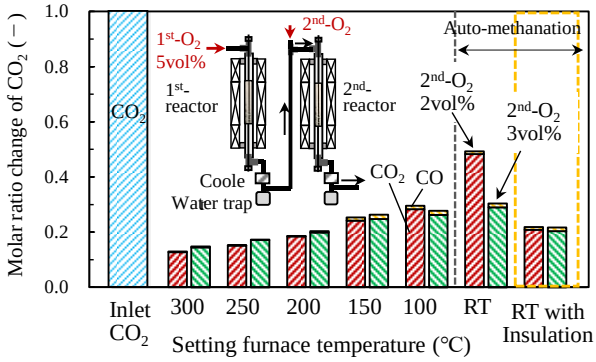


Fig.1 CO_2 removal property by dual reaction system

Fig.2 は，各条件での有効 exergy η_{CH4} と，電気炉運転の電力使用に伴う CO_2 排出量の概算値である．CO_2 量は排出係数：0.379 kg-CO_2/kWh[3]を基に概算した．η_{CH4} は，200～300℃での高い変換率(CO_2→CH_4)

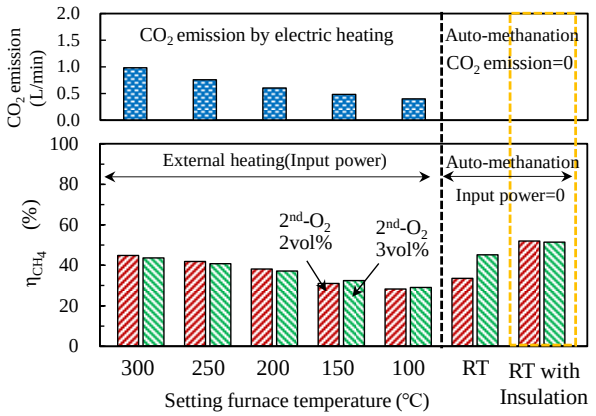


Fig.2 Exergy efficiency of produced CH_4 (η_{CH_4}) and CO_2 production with electric heating in methanation by 2-stage reaction system

ほど高くなるが，同時に CO_2 発生量も多い．電力を使ったメタン化反応は，CO_2 の処理と発生がトレードオフの関係にあることがわかる．一方，2^{nd}- O_2 : 3 vol%の AM では η_{CH4} は 50%を超え，さらに断熱化した AM は 2^{nd}- O_2 : 2 vol%でもより高い η_{CH4} を与えた．AM 操作は，外部加熱が不要のために電力使用による CO_2 排出は伴わず，その有効性が示唆される．

1) C.Fukuhara, S. Ratchahat, Y. Suzuki, M.Sudoh, R. Watanabe, *Chem. Lett.*, 48, 196 (2019)
2) 福原，赤間，渡部ら，化学工学会第56回秋季大会 LC207，LC208(2021年9月)
3) https://miraiz.chuden.co.jp/info/topics/1206545_1939.htm

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

スパイラル形の Ni 系構造体触媒システムによる CH_4 の高速ドライ改質特性

（静岡大）○波多野 修三・種林 正貴・渡部 綾・河野芳海・福原長寿

1. 緒言

CO_2 のメタン化反応と組み合わせたドライ改質(DRM、$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$　$\Delta H^0_{25°C} = 247.6$ kJ･mol^{-1})システムは、産業プロセス排出の CO_2 処理技術となる。その場合、原料ガスの大量処理が必要であり、反応場への効率的な熱供給と低い圧力損失性が求められる。先に我々は、ハニカム形 Ni/Al_2O_3 構造体触媒がこの要求に応え、高いドライ改質活性と高い炭素析出の耐性を示すことを報告した [1]。

本研究では、スパイラル形構造体触媒を用い、メタン化反応後の $CH_4 + CO_2$ ガスの大量処理を想定した、高速下のドライ改質特性を調べた。その際、触媒調製条件の変更による改質性能の向上を図った。

2. 実験

螺旋状に成形したステンレス基材(7 mm×55 mm×0.5 mm t、ツイスト角度 360°)を支持体とし、アルミニウムのゾル-ゲル法(Al_2O_3 層の形成)と無電解ニッケルめっき(Ni 担持)によってスパイラル形 Ni/Al_2O_3 触媒を調製した。ここで、めっき時間(Plating time: PT)は 3 min と 30 min、また、アルミニウムゾルへの Ce 成分の添加と無添加の場合とでその改質特性の違いを比較した。

反応試験には、常圧固定床流通式反応器を用いた。調製した 6 本のスパイラル形構造体触媒を、内径 8 mm の石英反応管に設置し、3 ゾーン型電気炉を用いてスパイラル形触媒を水素還元(600ºC、1 h)した。その後、CH_4 供給量 15 mmol/min、CO_2/CH_4 = 1.2、全流量 1 L/min(N_2 分圧：0.2 atm)、550-700ºC で反応を行なった。また、反応後の各触媒を TG 分析し、重量減少率を比較することで、炭素析出耐性の評価を行なった。

3. 結果および考察

Fig. 1 に、スパイラル形 Ni/Al_2O_3 触媒と Al_2O_3 担体に Ce 成分を添加した Ni/CeO_2-Al_2O_3 触媒、そして Ni めっき時間を変更して調製した各触媒の CH_4 転化率を示す。図から、めっき時間の変更と Ce 添加の有無は改質活性に大きく影響している。最も高く安定した性能を示した触媒は Ni/CeO_2-Al_2O_3 触媒(PT: 3 min)であり、700ºC での改質ガスの接触時間は約 0.3 秒の高速である。触媒の表面観察から、この触媒上では Ni 粒子が均一に分布し、また下地 Al_2O_3 層の CeO_2 も広範囲に分布することが確認された。高速条件下での高い改質特性を示した一因である。

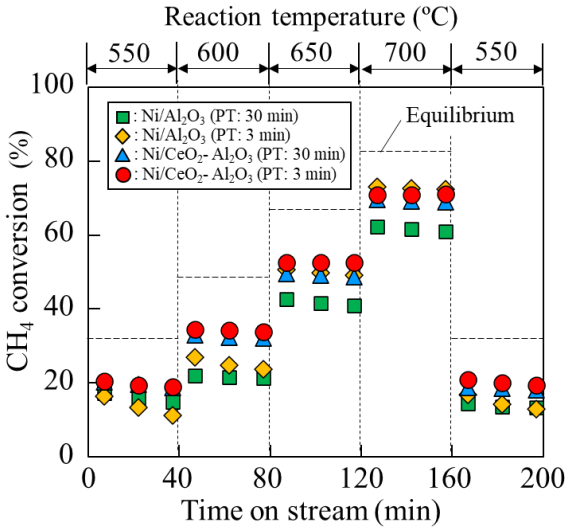


Fig. 1 CH_4 conversion over the spiral-type Ni/Al_2O_3 and Ni/CeO_2-Al_2O_3 catalysts.

Fig.2 は、反応後の各触媒の TG 分析である。高速条件でのドライ改質では、顕著な炭素析出が予測される。事実 Ni/Al_2O_3 触媒(PT: 30 min)と Ni/CeO_2-Al_2O_3 触媒(PT: 30 min)の炭素析出量は多い。しかし、Ni めっきが 3 min の触媒では炭素析出量は少なく、特に Ni/CeO_2-Al_2O_3 触媒の析出耐性が高い。この触媒では、均一な Ni 粒子の下地に存在する CeO_2 成分が炭素析出の抑制に寄与している [2]ことが考えられた。またこの触媒では、反応管の後方に設置した触媒ほど炭素析出量が少ないこともわかった。

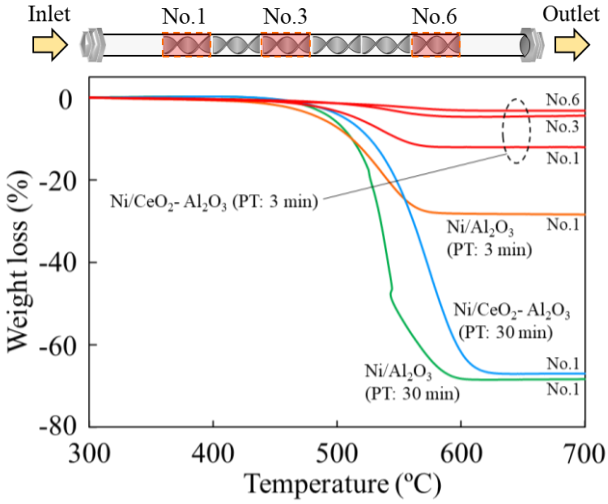


Fig. 2 TG profiles of various catalysts after dry reforming test.

1) C. Fukuhara, *et. al., Appl. Catal. A: Gen.*, **468**, 18-25 (2013).
2) W. Chen, *et. al., Appl. Catal. B: Environ.*, **136-137**, 260-268 (2013).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

CO_2から固体炭素を連続捕集するCH_4のドライ改質プロセス－鉄族金属触媒群の炭素捕集特性－

（静岡大）○種林 正貴・波多野 修三・渡部 綾・河野 芳海・福原 長寿

1. 緒言

CO_2削減法としてのCCS(carbon capture & storage)は、貯留場所の制限やCO_2ガスの漏洩リスクがある。そこで、CO_2を固体炭素に変換できるとCCSの問題解決と炭素材としての利用価値が高まる。

我々は先に[1]、CH_4のドライ改質(DRM、$CH_4+CO_2 \rightarrow 2CO+2H_2$、$\Delta H^0_{25°C}=247.6\ kJ\cdot mol^{-1}$)に優れた炭素析出耐性を示すNi系構造体触媒と、内壁面にFe系触媒を塗布した管形構造体触媒を用い、劣化のないドライ改質と、固体炭素の連続捕集を行なう新規な触媒反応システムを開発した。先の講演で紹介したCO_2のメタン化反応との組み合わせで、$CO_2 \rightarrow CH_4 \rightarrow$固体Cの連結プロセスによる$CO_2$処理技術となる。

本講演では、捕集触媒として高活性なFe酸化物にNi成分を添加して、炭素捕集率の向上を図った。

2. 実験

ドライ改質反応に用いるNi/Al_2O_3構造体触媒は、角柱状ステンレスフィン(径 20 mm×長さ 60 mm、表面積 158.4 cm^2)を基材とし、ゾル-ゲル法と無電解めっきで調製した[1]。捕集触媒には、硝酸鉄と硝酸ニッケルの混合水溶液を乾燥、焼成することでFe:Ni比が異なるFe-Ni複合酸化物(Fe:Ni=x:100-x、x=0、20、40、60、80、100)を調製した。酸化物粉末をwash-coatでステンレス中空管(径 20 mm×長さ 25 mm)の内壁に50 mg塗布し、Fe-Ni構造体触媒とした。

反応装置は、ドライ改質場と炭素捕集場を連結した流通式反応システムである。改質場にNi/Al_2O_3構造体触媒を1つ、捕集場にFe-Ni構造体触媒を4つ設置した。両触媒を水素還元(600ºC、1 h)した後、CH_4供給量7.5×10^{-4} mol/min、CO_2/CH_4 = 1.2で10 h反応した。改質場温度は700ºC、捕集場温度は470ºCとした。反応開始後の最初の1 hは改質場のみに原料ガスを供給して改質場の安定性を確認した。その後の8 hは、バルブを切替えて改質ガスを炭素捕集場に供給し、固体炭素捕集を実施した。

3. 実験結果および考察

Fig. 1に、異なるFe:Ni比のFe-Ni構造体触媒を用いて炭素捕集した際の、CO_2転化率の経時変化を示す。改質ガスを捕集場に供給することで、いずれの触媒でも、1 h後のCO_2転化率が減少した。これは、触媒上でCO不均化反応($2CO \rightarrow C+CO_2$)が進行し、炭素が捕集されていることを示す。CO_2転化率の下がり幅が大きいFe:Ni =40:60の触媒が最も多くの固体炭素を捕集していると推測され、Fe酸化物へのNi添加は炭素捕集に効果的である。ただし、Niの過剰添加は炭素捕集を阻害するようである。なお、9 h後に再びバルブを切替えると活性は元に戻っており、改質触媒に劣化がないことを確認している。

Fig. 2は、各触媒の炭素捕集率(=捕集炭素量 (mol)／供給炭素量 (mol))である。反応成績から推測された通り、Ni添加には最適値があり、Fe:Ni=40:60の触媒が27.4%の高い捕集率を示した。

Fig. 3は、反応後の捕集触媒の様子である。左側から、捕集場入口から出口の順であり、いずれの位置でも大量の固体炭素が捕集された。捕集炭素についてSTEM-EDX測定を行なうと(Fig. 4)、Fe-Ni-Cの3元素で構成される100 nm程度の微粒子が先端に位置した、繊維状炭素の存在が観察された。

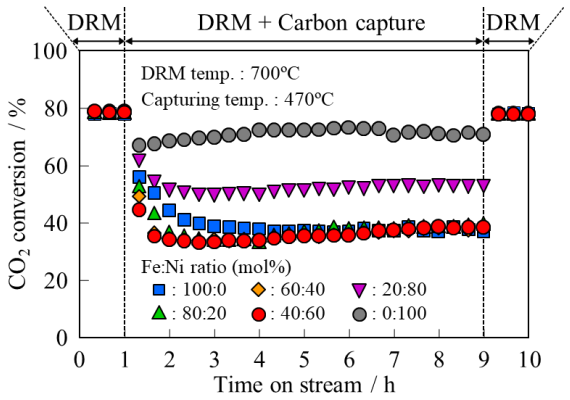


Fig. 1 CO_2 conversion change with carbon capture.

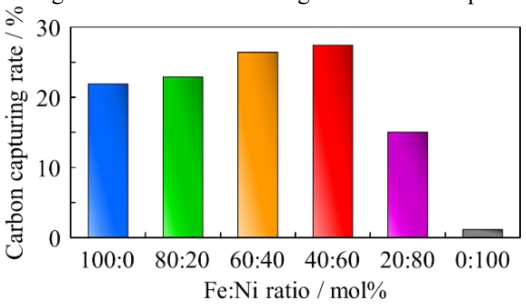


Fig. 2 Carbon capturing rate over various Fe-Ni oxides.

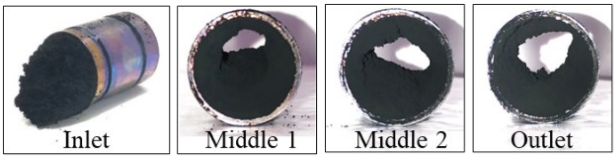


Fig.3 Captured solid carbon.

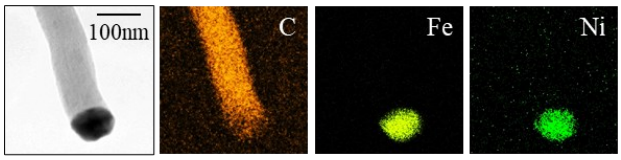


Fig. 4 STEM-EDX images of captured carbon.

1) C. Fukuhara, Y. Matsui, M. Tanebayashi, R. Watanabe, *Chem. Eng. J. Adv.*, **5**, 100057 (2021).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

水素製造・エネルギーキャリア・CCU

[2C06-11] 水素製造・エネルギーキャリア・ CCU(5)

座長:小池 充(出光興産(株))

2021年11月12日(金) 10:30 ～ 12:00 C会場 (函館アリーナ 武道館A)

[2C06] 電場中メタンドライリフォーミングにおける Ni系合金触媒及び水蒸気前処理の効果

○本村 彩香[1]、鳥本 万貴[1]、関根 泰[1] （1. 早稲田大学）

10:30 ～ 10:45

[2C07] メタンドライ改質用触媒における不純物硫黄による劣化および炭素析出挙動

○霜田 直宏[1]、水野 征将[1]、加藤 雅裕[1]、杉山 茂[1] （1. 徳島大学）

10:45 ～ 11:00

[2C08] 低級オレフィン合成を目指した CO_2水素化反応用新規タンデム型触媒の開発

○木下 泰嘉[1]、伊與木 健太[2]、山内 紀子[1]、小林 芳男[1]、多田 昌平[1] （1. 茨城大学、2. 東京大学）

11:00 ～ 11:15

[2C09] CO_2水素化用 $ZnZrO_x$触媒の開発

○落合 和[1]、伊與木 健太[2]、山内 紀子[1]、小林 芳男[1]、多田 昌平[1] （1. 茨城大学、2. 東京大学）

11:15 ～ 11:30

[2C10] COからの低級オレフィン合成における Mn,Cu修飾活性炭担持 Fe触媒の組成の最適化

○押方 亮介[1]、森 翠[1]、朝見 賢二[1] （1. 北九州市立大学　朝見研究室　）

11:30 ～ 11:45

[2C11] PdZn合金触媒を用いた CO_2からのジメチルエーテルの一段階合成

○近川 大歩[1]、藤原 弘平[1]、岩佐 信弘[2]、藤田 進一郎[2] （1. 北海道大学　大学院総合化学院、2. 北海道大学　大学院工学研究院）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 石油学会

電場中メタンドライリフォーミングにおける Ni 系合金触媒及び水蒸気前処理の効果

（早稲田大）○本村（もとむら） 彩香（あやか）・鳥本（とりもと） 万貴（まき）・関根（せきね） 泰（やすし）

1. 緒言

メタンドライリフォーミング (DRM, 式(1))は, CH_4, CO_2 を原料として, アルコール生産や FT 合成の原料として広く利用される合成ガスへ転換する反応である.

$$CH_4+CO_2 \rightarrow 2CO+2H_2 \qquad (1)$$

本反応は, 温室効果ガスの有効な利用法として近年注目されているが, 現在の加熱による触媒反応では 1000~1100 K 程度の高温が必要であり, 炭素析出による触媒劣化及び反応管の閉塞が課題となっている [1]. 本研究室では触媒層に微弱な電流を印加することで表面プロトニクスによる低温での反応進行及び炭素析出の抑制を達成した [2]. しかし, 加熱による触媒反応と比較して炭素析出量の減少は確認されたものの, Whisker 状のカーボン析出が観測されたため, さらなる炭素析出の抑制手法が必要である. 本検討では, 炭素析出抑制の報告がある Ni 系合金触媒と電場印加反応を組み合わせることにより, Ni 系合金触媒の活性及び炭素析出抑制への効果を解明することを目的とした. また, 電場中メタン水蒸気改質反応における H_2 と水蒸気の混合ガスを用いた前処理による活性及び電力効率向上の報告を踏まえ, 電場中 DRM における水蒸気を用いた前処理による影響についても検討を行った.

2. 実験

CeO_2(JRC-CEO-1)を担体として用い, 担持金属は Ni, 第二金属には Fe, Co, Zn を選定し, 全担持量を 10 wt%と固定し, 比率を変化させ, 尿素析出沈殿法により担持を行った. 活性試験は, 常圧固定床流通式反応器を使用し, 355～500 μm に整粒した触媒を 100 mg ずつ用いた. 触媒層に接触するよう二本の電極を上下に挿入し, 電流を印加した. 耐久試験は, 反応温度を 473 K に設定し, CH_4:CO_2:Ar = 1:1:1（全流量 30 mL min^{-1}）, 10 mA で行った. また, 出口ガスはコールドトラップで水を除去した後, GC-FID, TCD で分析し, 定性, 定量分析を行った. 各活性試験の前に, 673 K, Ar:H_2 = 4:1（全流量 100 mL min^{-1}）で還元処理を行った. また, 水蒸気前処理ではバブラーを用い, 673 K, Ar:H_2:H_2O = 3:1:1（全流量 100 mL min^{-1}）と設定し, 水蒸気を用いた前処理後の活性試験の比較を行った. また, XRD 測定, TEM 測定, CO_2-TPD 測定, BET 法による比表面積測定等を用いて触媒のキャラクタリゼーションを行った.

3. 結果および考察

Fe 添加による影響を調べる為, Fe の比率（mol 比）を変更した触媒を調製し, Ni, $Ni_{0.9}Fe_{0.1}$, $Ni_{0.8}Fe_{0.2}$, $Ni_{0.7}Fe_{0.3}/CeO_2$ を用いて二時間のあいだ活性試験を行った. その結果を Fig. 1 に示す. 活性及び電力効率の序列は $Ni_{0.8}Fe_{0.2}$, $Ni_{0.9}Fe_{0.1}$, Ni, $Ni_{0.7}Fe_{0.3}$ の順に大きく, 触媒毎に応答電圧値, H_2/CO 比が異なった. 最も高い活性を示した $Ni_{0.8}Fe_{0.2}$ では炭素収支から算出される炭素析出量が Ni よりも少なく, 二時間の活性試験中に活性劣化が見られなかった. CO_2-TPD 測定の結果より, Fe の添加により比表面積の向上が見られ, CO_2 の吸着挙動が変化することがわかった. また, TEM 測定の結果（Fig. 2）より, Fe 添加により Ni の分散性の向上の効果が見られた.

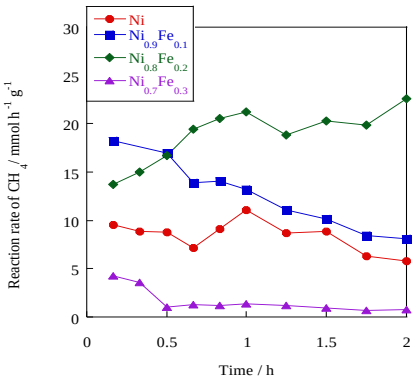


Fig. 1　CH_4 反応速度の経時変化

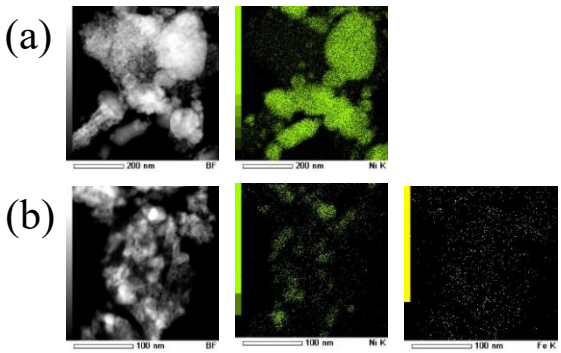


Fig. 2　TEM の EDX 元素マッピング図

(a)10wt%Ni/CeO_2, (b)10wt%$Ni_{0.8}Fe_{0.2}$/CeO_2

1) Z. Bian *et al.*, *ChemPhysChem*, **18**(2017) 3117-3134.
2) T. Yabe *et al.*, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **7** (2019) 5690-5697.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

メタンドライ改質用触媒における不純物硫黄による劣化および炭素析出挙動

（徳島大）○霜田 直宏（しもだ なおひろ）・水野 征将（みずの まさゆき）・加藤 雅裕（かとう まさひろ）・杉山 茂（すぎやま しげる）

1. 緒言

近年、天然ガスの需要が高まる中、工業的に水素を製造する反応プロセスとして、主成分をメタンとする天然ガスを用いるメタン改質反応が広く用いられている。メタン改質反応は H_2O と反応させる Steam Reforming of Methane (SRM)が主流だが、温室効果ガスである CO_2 と反応させる Dry Reforming of Methane (DRM)も近年注目を集めている。SRM 反応と同様に DRM 反応でも安価な Ni や貴金属である Ru や Rh 系の触媒がよく使用される。しかし、高い反応温度(700～1000ºC)ゆえに活性金属成分が焼結する問題に加え、炭素析出や硫黄成分などによる活性金属種の被毒などが触媒劣化の原因となる。SMR 反応でも硫黄成分の反応ガス中への混入の影響は顕著であり、Ni、Rh 系触媒が被毒され性能が低下することが報告されている [1]。同様に、DRM 反応でも Ni 系触媒では性能が著しく低下することが報告されている [2]。一方、硫黄化合物を含んだ SRM 反応において Pt/α-Al_2O_3 触媒はある程度性能は低下するものの、完全に失活することはなく高い硫黄耐性を有することが報告されている [3]。そこで本研究では、硫黄化合物を含んだ DRM 反応での Ni および Pt 系触媒の性能を評価し、両触媒での不純硫黄による劣化と炭素析出挙動の相関性について検討した。

2. 実験

触媒学会提供の JRC-ALO-9 (γ-Al_2O_3)を一軸成型器でペレット化後、0.85～1.7 mm に分級した。その後、1300ºC で 2 時間焼成することで α-Al_2O_3 担体とした。さらに、Ni 源として $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$、Pt 源として K_2PtCl_4 を用い、整粒した α-Al_2O_3 担体上に含浸担持した。最終的に 500ºC で 2 時間焼成し、10wt% Ni/α-Al_2O_3 および 1wt% Pt/α-Al_2O_3 触媒を調製した。DRM 反応試験は常圧固定層流通式反応装置を用いて 700ºC で行った。調製した触媒を 0.1 g 充填し、反応前に 20% H_2/N_2 ガス流通下、700 ºC で 0.5 時間還元処理を行った。反応ガスの組成は通常の DRM 反応の場合 $CH_4/CO_2/N_2$=2/4/4 とした。全ガス流量は 50 mL min^{-1} とし、出口ガス組成は GC-TCD を用いて分析した。硫黄耐性の評価は反応ガス中に H_2S を 20ppm 含む反応ガスとすることで検討した。今回の検討では、H_2S を含む条件で 3 時間、その後引き続いて H_2S なしの条件で 24 時間反応試験を行った。また別に、H_2S なしの条件で 27 時間反応試験を行った場合でのメタン転化率も測定し、相対転化率として触媒の硫黄耐性を評価した。

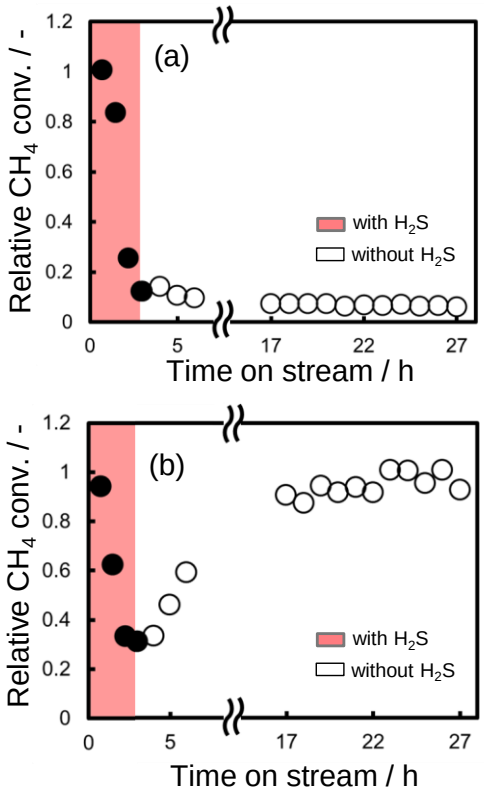


Fig. 1 Change in the relative CH_4 conversion at 700ºC for DRM reactions over (a) 10wt% Ni/α-Al_2O_3 and (b) 1wt% Pt/α-Al_2O_3 catalysts for total 27 h: (●) with 20ppm H_2S co-feeding for the first 3 h, and (○) without the H_2S feeding for the subsequent 24 h.

3. 結果および考察

Fig. 1 に 10wt% Ni/α-Al_2O_3 および 1wt% Pt/α-Al_2O_3 触媒を用いた DRM 反応試験の結果を示す。どちらの触媒でも H_2S が含まれると転化率が低下したが、Pt/α-Al_2O_3 触媒はある程度の転化率を維持した。その後、H_2S の含まない条件にすると、Ni/α-Al_2O_3 触媒での転化率は低いままであったが、Pt/α-Al_2O_3 触媒の場合では転化率が徐々に相対転化率 1 に近づく傾向が確認された。このことから、H_2S 存在下での Pt/α-Al_2O_3 触媒の性能低下が炭素析出よりも硫黄被毒によるものであり、かつその劣化は一時的なものであると考えられる。発表では、反応試験後触媒上への炭素析出挙動を分析した結果についてもあわせて報告する。

1) Hernandez, A. D. *et al.*, *Appl. Catal. B: Environ.*, **258**, 210 (2019).
2) Stavros. A, T. *et al.*, *Appl. Catal. B: Environ.*, **267**, 118691 (2020).
3) Watanabe, F. *et al.*, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **63**, 89 (2020).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

低級オレフィン合成を目指した CO_2 水素化反応用新規タンデム型触媒の開発

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

1. 緒言

近年、化石資源の枯渇や温室効果ガス（約 7 割が CO_2）が引き起こす地球温暖化が問題視されている。持続可能な社会を実現するために、CO_2 を原料とした有用物質合成を可能とする触媒の開発が急務である。例えば、CO_2 と H_2 からメタノールを合成する場合、$Cu/ZnO/Al_2O_3$、$Cu/ZnO/ZrO_2$ などの金属触媒 [1]や In_2O_3/ZrO_2 [1]、$ZnZrO_x$ [2]などの金属酸化物触媒が検討されてきた。また、製造したメタノールを低級オレフィンへ変換する際には、H-ZSM-5（MFI）や SAPO-34 などの固体酸触媒[3]の使用が一般的である。我々は、CO_2 からメタノールを経由し、低級オレフィンへと転換する反応をワンパスで行うことで、プロセス全体を効率化できると考えた。本研究では、金属酸化物触媒 $ZnZrO_x$ と種々の固体酸触媒を物理的に混合したタンデム型触媒を調製し、タンデム型触媒に最適な固体酸触媒の検討を行った。

2. 実験

$ZnZrO_x$ は含浸法により調製した[4]。タンデム型触媒には、金属酸化物触媒（$ZnZrO_x$、0.5 g）と様々な種類の固体酸触媒（ゼオライト、表 1、0.35 g）を物理混合したものを使用した。触媒活性試験にはガスクロマトグラフ付き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 0.85 g を反応管に導入した後、反応ガス($H_2/CO_2/N_2$=3/1/1)を流量 30 mL(STP)/min、圧力 1 MPa の条件で供給した。反応温度は 325、350、375、400℃とした。触媒のキャラクタリゼーションは、NH_3 昇温脱離(NH_3-TPD)、ピリジン IR 測定、走査型電子顕微鏡(SEM)観察、窒素吸着を行った。

3. 結果および考察

固体酸の中でもゼオライトに着目し、触媒活性試験を行った。CO_2 転化率と低級オレフィン(C_2～C_4//)収率を図 1 に示す。MFI や MOR、SAPO-34 を使用した際に、高いオレフィン収率を示した。表 1 に各ゼオライトの構造コード(FTC)、Si/Al 比および員環数を示す。ゼオライトは種類によって細孔構造や組成が異なっており、これらの差異が触媒活性を決定づける要因であると考えられる。図 1 と表 1 より、員環数のより小さなゼオライトを使用した方がオレフィンの収率が高くなることが示唆される。

表 1. 各ゼオライトの Si/Al 比と員環数

サンプル名 [a]	FTC	Si/Al 比	員環
MOR	MOR	18	8、12
FER	FER	18	8、10
MFI	MFI	40	10
*BEA	*BEA	500	12
SAPO-34	CHA	0.3	8
ERI	ERI	—	8

a サンプルは全てプロトン型

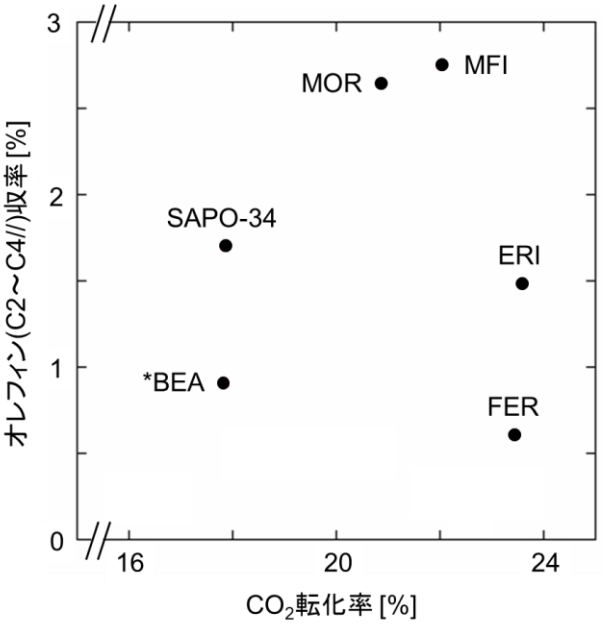


図 1　各触媒の CO_2 転化率と低級オレフィン収率

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) Alvarez, A., Bansode, A., Urakawa, A., Bavykina, A. J., Wezendonk, T. A., Makkee, M., Gascon, J., Kapteijn, F., *Chem. Rev.*, **117,** 9804 (2017).
2) Li, Z., Qu, Y., Wang, J., Liu, H., Li, M., Miao, S., Li, C., *Joule.*, **3**, 570 (2019).
3) Ye, R-P., Ding, J., Gong, W., Argyle, M. D., Zhong, Q., Wang, Y., Russell, C. K., Xu, Z., Russell, A. G., Li, Q., Fan, M., Yao, Y-G., *Nat. Commun.*, **10**, 5698 (2019).
4) Tada, S., Iyoki, K., *Chem. Lett.*, **50**, 724 (2021)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

CO_2水素化用 $ZnZrO_x$ 触媒の開発

（茨城大*・東京大**）○落合 和*・伊與木健太**・
山内紀子*・小林芳男*・多田昌平*

1. 緒言

ゼロ・エミッション社会実現を目指し、CO_2とH_2を原料としてメタノールを製造する CO_2水素化触媒の研究が進められている。近年、300～400℃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 [1]が登場したことで、ワンパスでCO_2から低級オレフィンなどの有用物質を合成する新プロセスの実現可能性が高まりつつある。有用物質を高効率に製造するためには、$ZnZrO_x$ 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。本研究では、$ZnZrO_x$触媒の Zn/Zr 比の検討を行い、より高い活性を持つ CO_2水素化触媒の活性点形成機構を考察する。

2. 実験

触媒は含浸法で調製した。硝酸塩 Zn 水溶液を非晶質 ZrO_2（第一稀元素化学工業）に含浸した。次に、試料を 110℃で 12 時間乾燥し、500℃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から ZnO 担持量を定義した。触媒の結晶構造を確認するために XRD を用いた。装置は Rigaku の Ultima IV、X 線源は Cu-Kα 線を使用した。測定時の電圧、電流はそれぞれ 40 kV、40 mA とし、スキャン速度は 20°/min とした。ピーク位置から、そのピークに由来する格子面の間隔 d を計算した。ピークの回折角 2θ と X 線の波長 λ＝0.154 nm を用いて以下の式で計算を行った。

$$d = \frac{\lambda}{2sin\theta} \quad (1)$$

3. 結果および考察

ZnO 担持量の異なる $ZnZrO_x$ 触媒における XRD パターンを図1に記す。全てのパターンに、t-ZrO_2に由来する4つのピーク（図中の○）が確認された。また30°付近の○ピーク（t-ZrO_2の(111)面に由来）に着目すると、ZnO 担持量が増加するに従い、右へ移行していることがわかった。この変化を考察するために、各 ZnO 担持量に対する t-ZrO_2の(111)面間隔を図2にまとめた。ZnO 量が15%までの増加で面間隔が大きく減少し、20%以上の範囲ではほとんど変化が見られなかった。

次に、図1中の×ピークに着目した。これらは ZnO に由来するピークである。ZnO 担持量増加し、20%を超えたところで ZnO 由来のピークが出現した。同時に、t-ZrO_2由来のピーク(○)の強度は減少した。

以上のことから、$ZnZrO_x$触媒では、ZnO が ZrO_2に固溶して、Zn ドープ t-ZrO_2を形成することがわかった。また、ZnO の固溶限界が ZnO 担持量15%付近に存在しており、それを超えると表面に ZnO 粒子が析出すると示唆される(図3)。前報 [2]と総合すると、固溶体中に形成される Zn 種が本反応の主な活性点であることが明らかとなった。

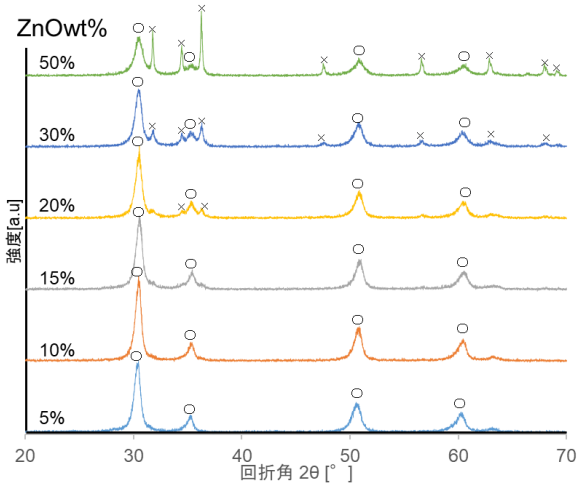


図 1. 調製した $ZnZrO_x$ 触媒の XRD パターン

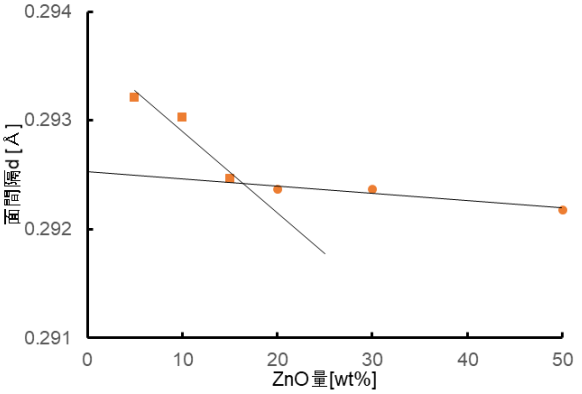


図2. ZnO 担持量に対する t-ZrO_2 (111) 面間隔

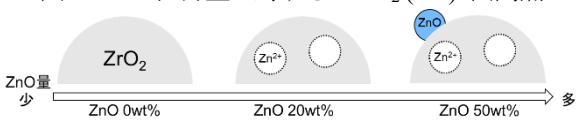


図 3. 推定された $ZnZrO_x$ 触媒の ZnO 担持量と触媒構造の関係

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) J. Wang, G. Li, Z. Li, C. Tang, Z. Feng, H. An, H. Liu, T. Liu, C. Li, *Sci. Adv.* **3**, e1701290 (2017).
2) 多田, 落合, 木下, 伊與木, 山内, 小林, *石油学会第69回研究発表会*, B08 (2021).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

CO_2からの低級オレフィン合成における Mn, Cu 修飾活性炭担持 Fe 触媒の組成の最適化

（北九州市立大）○押方　亮介,森　翠,朝見　賢二

1.緒　言

再生エネルギー水素により CO_2を有用物質に変換することは、カーボンリサイクルの有力な方策であり、中でも低級オレフィン(LO)の合成は魅力的である。筆者らは、C_2-C_6の LO 合成に注目し、CO_2から逆シフトおよび FT 合成により LO を得る反応を一段階で行う研究を進めている。これまでに、活性炭担持銅-マンガン修飾沈殿鉄触媒(Fe-Cu-Mn/AC)が CO からの LO 合成に優れており[1]、これが CO_2原料にも対応可能であること、AC 担体が重要であること[2-3]を報告している。触媒の組成に関する情報がまだ不十分であるため、本研究では、触媒における Cu と Mn の添加量が反応特性に及ぼす影響について検討した。

2.実験方法

触媒は AC 担体と硫酸塩水溶液による共沈法で調製した[1]。Fe の担持量は 41wt%で一定とした。添加量の影響は、H_2/CO の場合と比較できる範囲で調べ[1]。すなわち、Cu 添加量の影響は Mn/Fe 比 30wt%のもと、Cu/Fe 比 0~5wt%で、Mn 添加量の影響は Cu/Fe 比 1wt%のもと Mn/Fe 比 10~50wt%で変化させた。反応は固定床加圧流通式装置を使い、反応前に常圧下 300℃,H_2/CO=1 の合成ガスにより 2 時間還元して反応に用いた。基本的な反応条件は、360℃,2MPa-G,W/F=2.0g-cat・h/mol,,H_2/CO_2=3 とした。分析はオンラインの GC-TCD,GC-FID で行った。

3.結果と考察

3.1.Cu 添加が及ぼす影響と添加量の依存性

図 1 に Cu の添加量を変えたときの反応実験の結果を示す。Cu を少量添加することで、CO_2転化率が向上し、炭化水素収率は 2 倍以上に増加した。同時に LO 選択率も上昇しており、Cu の添加が効果的であることが分かる。しかし、さらに添加量を増加させても、LO の生成に大きな変化は認められなかった。このような挙動は合成ガスの反応と同様であり、Cu の添加により、鉄が酸化されにくくなったためと考えられ、その効果は少量でよいことが明らかとなった。

3.2.Mn 添加量の依存性

図 2 に Mn の添加量を変えたときの反応実験の結果を示す。Mn を添加することで、CO_2転化率と炭化水素収率が低下した。一方で、Mn 添加量 30%のとき LO 選択率が増加しており、LO 収率も増加するため、Mn の添加が効果的であることが分かる。しかしさらに Mn の添加量を増加させても、LO の選択率も減少するため、LO の生成に効果的でないことが分かった。Mn 添加により、CO_2,LO,CO 水素化反応が抑制されたためと考えられ、その効果は、今回の実験からは Mn を Fe の 30wt%添加した時が一番 LO の生成に効果的であった。

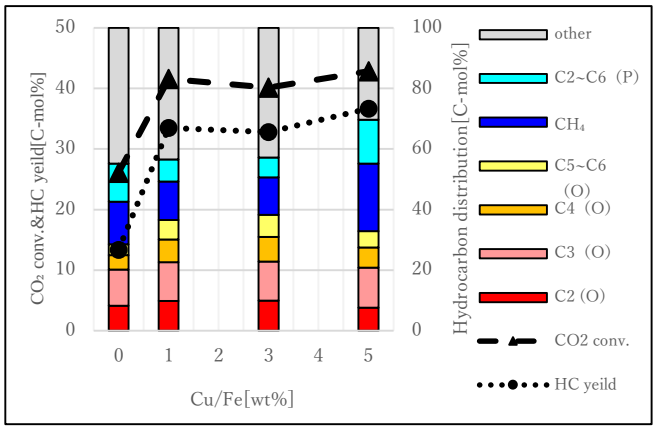


図 1：Cu 添加量依存性

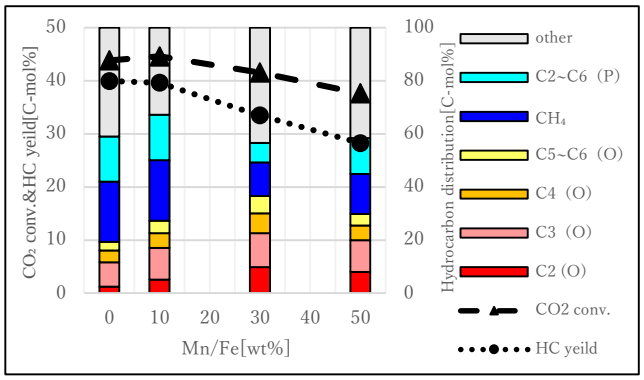


図 2 ：Mn 添加量依存性

4. 結言

Cu の添加は LO 合成に効果的で少量で良いことが分かった。Mn の添加も効果的であるが過剰に添加すると効果的でないと分かった。

【参考文献】

[1]Asami et al., Catal.Today,303,117(2018).
[2]Asami et al, Proc.17th ICC(2020)
[3]朝見、他、第 50 回石油・石化討論会 2A15(2020)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

PdZn 合金触媒を用いた CO_2 からのジメチルエーテルの一段階合成

（北海道大）○近川 大歩（ちかがわ ひろむ）・藤原 弘平（ふじわら こうへい）・岩佐 信弘（いわさ のぶひろ）・藤田 進一郎（ふじた しんいちろう）

1. 緒言

ジメチルエーテル(DME)の合成は，工業的には CO や CO_2 の水素化によるメタノールの合成とメタノールの脱水による DME の合成の二段階により行われている。先に当研究室では，CO_2 水素化によるメタノール合成に対し，PdZn 合金触媒が Cu-Zn 系触媒に匹敵する活性を示すことを見出した。[1]本研究では，PdZn 合金と Al_2O_3 などの固体酸を組み合わせた触媒を用いて，CO_2 からの DME の一段階合成について検討した。また，PdZn 合金への第三金属成分の添加の影響についても調べた。

2. 実験

PdZn 合金触媒は，共沈法で調製した 10 wt% Pd/ZnO 触媒を 500℃で還元することにより得た。PdZn 合金触媒への Al, Si, Zr, Ce などの第三金属の添加は，共沈法の調製時に第三金属成分を 7 wt%となるように加えた。反応に使用する触媒の全重量は 1.5 g とし，PdZn 合金触媒と固体酸触媒をサンプル瓶に入れて 1 分間振り混ぜ混合した。固体酸触媒は，触媒学会参照触媒の Al_2O_3 (ALO-1 および 7)，X 型ゼオライト（MS13X），ZSM-5 を用いた。

反応は常圧固定床流通型反応装置を用い、反応温度は200～300 ℃、反応ガス組成は CO_2:H_2=10:90、全流量 100 cm^3 min^{-1} の条件で行った。

3. 結果と考察

本反応では，DME と CH_3OH の他に水性ガス逆シフト反応により CO が生成した。これらの生成物の濃度は反応時間とともに，CO は減少するが，DME は増加したのちに一定となった。

Table 1 に種々の PdZn 合金を ALO-1 と混合した触媒上での 250℃での反応結果を示す。Al, Si, Zr, Ce などの第三金属の添加により CO_2 転化率と DME 生成速度は増加する。DME 生成速度は Ce を添加した触媒が最も大きく，PdZn 合金のみの触媒の 5 倍以上の値になった。Ce 添加触媒では DME 選択率もわずかに向上する。混合する固体酸触媒の種類を変えて反応を行った結果を Table 1 に併せて示す。ALO-1 を混合した触媒が最も高い DME 生成速度を示し，ALO-7 および MS13X, ZSM-5 を混合した触媒では DME の生成はほとんど認められず，CO のみが選択的に生成する。

Ce 添加 PdZn 合金触媒に混合する ALO-1 の量を 0, 25, 50, 75, 100 wt%と変化させて反応を行うと，50 wt%のとき DME 生成速度が最大となった。

反応温度を 200～300℃として反応を行った結果を Fig. 1 に示す。反応温度が上昇するにつれて CO 生成速度は単調に増加するが，DME 生成速度は 250℃までは増加して，それ以上の温度では減少することがわかる。

以上の結果より，PdZn 合金に Ce を添加した触媒に ALO-1 を 50 wt%混合し，250℃で反応を行うと，最も高い DME 生成速度が得られることが分かった。

1) N. Iwasa, et al. *Catal. Lett.*, 96(1-2), 75-78 (2004)

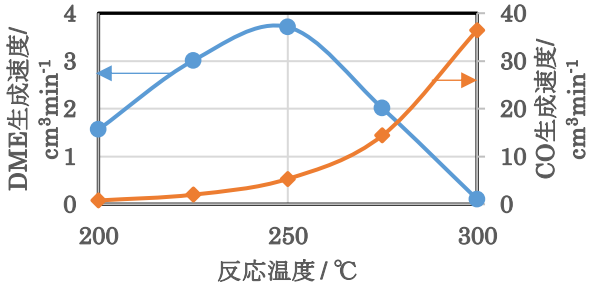


Fig. 1　反応温度を変化させたときの DME および CO 生成速度
(PdZn-Ce に ALO-1 を 50 wt%混合した触媒)

Table 1　反応結果

触媒		CO_2 転化率	DME 生成速度	選択率 / %		
PdZn 合金触媒	固体酸触媒	/ %	/ cm^3 min^{-1}	DME	CH_3OH	CO
PdZn	ALO-1	0.5	0.7	27.1	46.3	26.6
PdZn-Al	ALO-1	1.8	2.5	28.0	45.5	26.5
PdZn-Si	ALO-1	3.0	3.0	20.5	39.1	40.4
PdZn-Zr	ALO-1	0.6	0.8	27.5	60.4	12.1
PdZn-Ce	ALO-1	2.3	3.7	32.1	45.0	22.9
PdZn-Ce	ALO-7	10.0	0.1	0.1	2.5	97.4
PdZn-Ce	MS13X	10.2	0.0	0.0	2.4	97.6
PdZn-Ce	ZSM-5	9.1	0.1	0.3	3.9	95.8

(反応温度 250℃，固体酸触媒混合量 50 wt%)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

水素製造・エネルギーキャリア・CCU

[2C12-15] 水素製造・エネルギーキャリア・ CCU(6)

座長:高垣 敦(九州大学)

2021年11月12日(金) 13:00 〜 14:00 C会場 (函館アリーナ 武道館A)

[2C12] 電場中での低温メタン水蒸気改質反応における Niドープ YSZ触媒を用いた検討

○永川 華帆[1]、高橋 綾子[1]、鳥本 万貴[1]、本村 彩香[1]、中野 直哉[1]、山下 玲司[1]、三瓶 大志[1]、比護 拓馬[1]、常木 英昭[1]、森 直哉[2]、佐藤 秀人[2]、関根 泰[1] （1. 早稲田大学、2. 村田製作所）

13:00 〜 13:15

[2C13] メタノール改質反応に対する微量不純物の阻害効果

○野本 賢俊[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）

13:15 〜 13:30

[2C14] Cu-In酸化物の酸化還元を用いたケミカルループによる逆水性ガスシフト反応

○柿原 聡太[1]、牧浦 淳一郎[1]、比護 拓馬[1]、佐藤 康司[2]、関根 泰[1] （1. 早稲田大学、2. ENEOS）

13:30 〜 13:45

[2C15] 液相メタノールからの水素生成反応を駆動する Pt担持 LaO_x修飾 TiN触媒の開発

○下地 雄貴[1]、森 浩亮[1,2]、山下 弘巳[1,2] （1. 大阪大学、2. 京大ESICB）

13:45 〜 14:00

©公益社団法人 石油学会

電場中での低温メタン水蒸気改質反応におけるNiドープYSZ触媒を用いた検討

（早稲田大*・村田製作所**）○永川華帆*・高橋綾子*・鳥本万貴*・本村彩香*・中野直哉*・山下玲司*・三瓶大志*・比護拓馬*・常木英昭*・森直哉**・佐藤秀人**・関根　泰*

1. 緒言

二次エネルギーとして注目される水素の工業的な製造手法の主流はメタン水蒸気改質反応である．これは大きな吸熱反応であり，973 K以上の高温域で進行するため，触媒の失活や炭素の堆積が生じ，さらに反応装置の耐熱性が必要となることが課題である．この課題を解決するため，我々は触媒層に電場を印加する電場触媒反応を用いて，473 Kの低温域で進行する[1)-3)]非在来型プロセスを提案してきた．ここでは通常の反応機構が異なり，担体と担持金属の界面でプロトンとメタンが衝突することで，律速段階であるメタンの活性化が促進される[4) 5)]．これまでの検討で，担体CeO_2に異種カチオンAlをドープしたPd/$Ce_{0.9}Al_{0.1}O_2$触媒が電場印加時の活性(ER活性，と表記)において高い活性を示した．カチオンのドープによって，吸着水分子量が担体の構造変化によって増加し，プロトン伝導性が向上した[6)]．その担体のプロトン伝導性に着目し，前処理に還元ガスである水素と共に水蒸気を加え，表面水酸基量を制御した場合のER活性に対する影響を検討した．プロトン伝導性を有するイットリア安定化ジルコニアにNiをドープした$Zr_{0.65}Y_{0.05}Ni_{0.3}O_2$触媒を調製し，前処理ガス組成を$H_2/H_2O/Ar=x/(60-x)/60$ (x=0, 12, 30, 48, 60)と変化させ，水素と水蒸気を同時供給した場合のER活性について調べた．

2. 実験

錯体重合法により，各種の金属硝酸塩を用いて$Zr_{0.65}Y_{0.05}Ni_{0.3}O_2$を調製した．活性試験には，常圧固定床流通式反応器を用い，355 – 500 μmに整粒した触媒80 mgを充填した．この触媒層に触れるようにして電極を挿入し，3 – 9 mAの直流電流を印加した．応答電圧はオシロスコープにより測定し，触媒層の温度は反応管内に挿入した熱電対により測定した．反応温度は，熱のみの試験では573 – 723 K，電場触媒反応では473 Kとした．前処理ガスの全流量は120 SCCMとして組成を$H_2/H_2O/Ar=x/(60-x)/60$ (x=0, 12, 30, 48, 60)と変化させ，反応ガスの全流量は120 SCCM，組成$CH_4/H_2O/Ar$ = 1/2/7とした．反応後の生成ガスは全てガスクロマトグラフにて分析した．また参照のために加熱による電場無しでの触媒活性試験，Ni状態の評価として，CO-pulse測定，XPS測定，XRD測定を行った．

3. 結果および考察

各前処理におけるER活性を比較すると，前処理で水素と水蒸気を同時供給した組成$H_2/H_2O/Ar$=30/30/60 (30/30と表記) が最も高いER活性を示した．これは還元作用を持つ水素のみを加えた場合$H_2/H_2O/Ar$=60/0/60 (60/0と表記)と比べ，より高いER活性であった．次に，30/30と60/0において，前処理のER活性への影響を調べるために，ER活性の要因とされるプロトン伝導度[4) 5)]とNiの状態について着目した．加熱のみによる無電場での触媒活性試験，XPS測定，CO-pulse測定およびXRD測定の結果から，Niの状態について評価した．これらの結果から，水酸化Niと金属Ni比率，ならびに酸化物表面プロトン伝導度がER活性を支配していると考える．

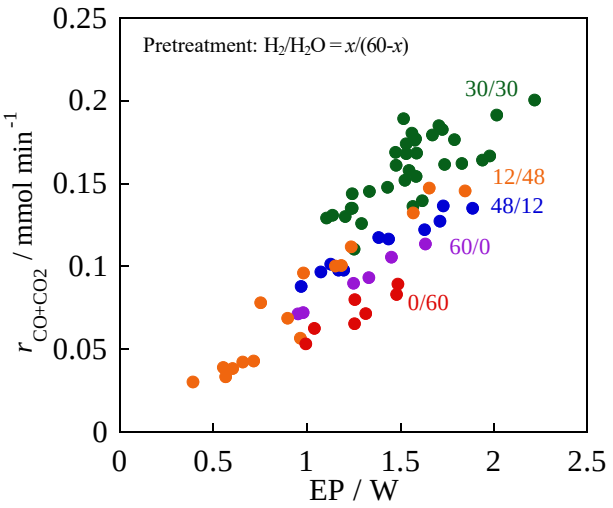


Fig. 1 The result of catalytic activity of $Zr_{0.65}Y_{0.05}Ni_{0.3}O_2$ with EF (Current=3 – 9 mA) at 473 K with water pretreatment; $H_2/H_2O/Ar=x/(60-x)/60$ (x=0, 12, 30, 48, 60).

1) Y. Sekine *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **114** (2010) 3824-3833.
2) Y. Sekine *et al.*, *Catal. Today*, **171** (2011) 116-125.
3) K. Oshima *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, **38** (2013) 3003-3011.
4) R. Manabe *et al.*, *Sci. Rep.*, **6** (2016) 38007.
5) S. Okada *et al.*, *Catal. Today*, **307** (2018) 272-276.
6) A. Takahashi *et al.*, *RSC Adv.*, **10** (2020) 14487-14492.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

メタノール改質反応に対する微量不純物の阻害効果

（都立大院都市環境*・都立大水素社会構築セ**・京大 ESICB***）
○野本（のもと） 賢俊（かつとし）*・三浦（みうら） 大樹（ひろき）*,**,***・宍戸（ししど） 哲也（てつや）*,**,***

1. 緒言

メタノールは化成品の原料として工業的に利用されており，近年では水素キャリアとして注目されている重要な化合物である．しかし，現在メタノールは天然ガスなどの化石燃料から製造されているため，新たな製造法の確立が望まれている．新たな製造方法としてバイオマス由来のメタノール(バイオメタノール)製造が挙げられる．バイオメタノールを改質反応に利用できれば，新たなカーボンニュートラルの水素源を確保できる．しかしながら，バイオメタノールには不純物が存在するため [1]，不純物の影響が懸念される．一方でメタノール改質反応に対する不純物の効果を検討している報告例は少なく，不純物の影響について詳細は明らかとなっていない．そこで本研究では，バイオメタノールに含まれる微量不純物が Cu 系触媒によるメタノール改質反応の触媒活性・安定性に与える影響を検討するために，メタノールに微量の不純物を添加し，その影響を調べた．本研究では低級アルコールの阻害効果について解析した．

2. 実験

触媒は共沈法により調製した $Cu/ZnO/Al_2O_3$ (CZA)を用いた．メタノール酸化的改質反応(ATR: $CH_3OH+(1-n)\,H_2O+0.5n\,O_2 \rightarrow (3-n)\,H_2+CO_2$)は，常圧固定床流通式反応装置にて行った．不純物の効果を検討するために，基質であるメタノール水溶液に対して低級アルコール(エタノール，1-プロパノール，1-ブタノール)を添加した基質を用いて改質反応を行った．

3. 結果と考察

Fig. 1 にメタノール水溶液ならびにエタノールを 1 mol%(EtOH/MeOH)添加したメタノール水溶液を用いて酸化的改質反応を行ったときのメタノール転化率を示す．エタノールを添加すると，添加しなかった場合よりメタノール転化率が低下した．1-プロパノールや 1-ブタノールを添加した場合でもエタノールと同様にメタノール転化率が低下した．これらの結果から，1 mol%の低級アルコールの添加によってメタノール酸化的改質反応が阻害されることが明らかとなった．

各反応後触媒の XRD パターンを比較したところ，ほとんど変化はなかったことから，低級アルコールの添加による活性の低下は，Cu や ZnO の凝集のような構造変化によるものではないと考えられる．

次に，反応後の触媒について昇温酸化 (TPO)プロファイルを測定した(Fig. 2)．触媒表面に生成した炭素種の燃焼により生じる CO_2 (m/z=44)のプロファイルを比較すると，低級アルコールを添加した場合に，添加しない場合より多量の CO_2 が生成した．この結果から，低級アルコールの添加によって酸化的改質反応の活性が低下したのは，C-C 結合を有する低級アルコール由来の吸着種が活性点を被覆したためであると推測した．

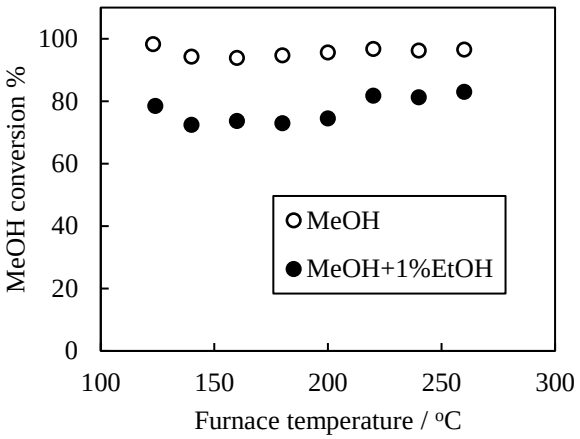


Fig. 1 Methanol conversion in ATR
Conditions: Catalyst CZA (100 mg), MeOH:H_2O:O_2:N_2(:EtOH)=30:36:10:30(:0.3) mL min^{-1}

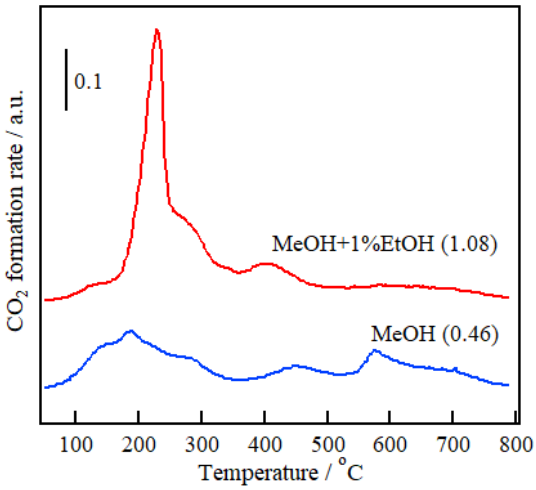


Fig. 2 TPO profile of spent catalysts after ATR, CO_2 formation (mmol g^{-1}) is shown in parentheses.
Conditions: CZA (20 mg), O_2/He=10/40 SCCM, 30-790 °C(10 °C min^{-1})

1) Y. Isayama S. Saka, *Bioresour. Technol.* **99**, 4775, (2008)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

Cu-In 酸化物の酸化還元を用いたケミカルループによる逆水性ガスシフト反応

（早稲田大学*・ENEOS**）○柿原 聡太*、牧浦 淳一郎*、比護 拓馬*、佐藤 康司**、関根 泰*

1. 緒 言

CO_2 に代表される温室効果ガスの大気中への排出が気候変動を引き起こす原因となっている。そこで、化石燃料の利用や産業プロセスから排出される CO_2 を捕捉し、合成燃料などの有価物へと転換する技術である CCU の技術開発が進められている。この一環として、CO_2 を分解して得られた CO と再生可能エネルギー由来の H_2 から FT 合成により液体燃料を得る技術が注目されている。CO_2 を CO に変換する反応としては、逆水性ガスシフト(RWGS)があげられるが、副反応の進行や高いガス分離コスト、平衡制約等の問題があった。そこで、金属酸化物の酸化還元を用い, ケミカルループによって RWGS を達成する RWGS-CL がこれらの課題を克服する手段として注目されている [1]。この RWGS-CL においてより低温で高い Redox 性能を持つ金属酸化物材料を開発することを目的として材料探索を行った。その結果、Cu で修飾された In_2O_3 ($Cu\text{-}In_2O_3$)が既報 RWGS-CL 材料を超える性能を示すことを発見した [2]。そこで本研究では、$Cu\text{-}In_2O_3$ のキャラクタリゼーション及び速度論解析を通して、本材料の Redox 機構と Cu の役割について検討した。

2. 実験方法

金属酸化物材料はクエン酸錯体重合法を用いて調製した。また、金属酸化物への金属担持は蒸発乾固法を用いて行った。RWGS-CL 試験には熱重量測定装置(TGA-50; 島津製作所)を用い、重量変化から Redox 量を定量した。酸化物の還元反応(H_2 酸化反応)は 10vol% H_2 流通下で 30 min 行い、再酸化反応(CO_2 分解反応)は 10vol% CO_2 流通下で再酸化が完了するまで行った。酸素貯蔵材料のキャラクタリゼーションとして、粉末 XRD、STEM-EDX、*in-situ* XAFS および XPS 測定を行った。さらに速度論解析においては Hancock and Sharp method を用いて行った [3]。

3. 結果と考察

種々の金属酸化物について RWGS-CL 試験の性能評価を行ったところ、$Cu_2In_2O_5$(ブラウンミレライト型酸化物)を出発材料とする $Cu\text{-}In_2O_3$ が既報のペロブスカイト型酸化物 [4),5)]や Fe 系複合酸化物 [6),7)]と比較して、673–773K 程度の低温で高い RWGS-CL 性能を示すことを見出した。Cu と複合させることで、In_2O_3 の Redox 性能を向上させていることがわかった。そこで、粉末 XRD および STEM-EDX、*in-situ* XAFS 測定を用いて、RWGS-CL サイクル中の各段階における $Cu\text{-}In_2O_3$ の結晶構造と電子状態の評価を行った。その結果、RWGS-CL 中 Cu は常に 0 価で存在し、Cu-In 合金の形成・分解を伴う In(0)⇌In(III)の redox を介して反応が進行していることが分かった。続いて Hancock and Sharp method を用いた速度論解析より、再酸化反応(CO_2 分解反応)メカニズムの推定を行った。In_2O_3 においては、酸化物の核生成と成長を伴い再酸化が進行するため、再酸化率が上昇するにつれて CO_2 分解速度は著しく低下することがわかった。一方で $Cu\text{-}In_2O_3$ においては、再酸化率に依存せず高い CO_2 分解速度を保って反応が進行することがわかった。この特異な酸化挙動について、詳細な検討を行うため XPS による表面分析を行った。その結果、$Cu\text{-}In_2O_3$ は再酸化の進行度に寄らず、表面の還元状態が一定に保たれていることがわかった。以上の検討から、$Cu\text{-}In_2O_3$ の特異な酸化挙動は CO_2 の分解で生成した O^{2-}イオンが Cu-In 合金表面から合金と In_2O_3 の界面へと素早く移動することに起因していると考えられた。

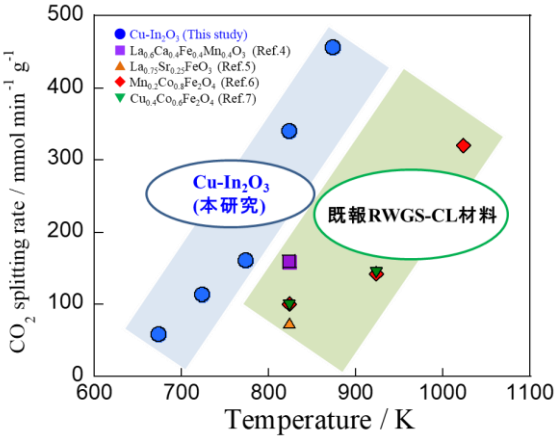


Fig.1 Comparison of CO_2 splitting rate with previously reported materials.

1) Y.A. Daza *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, **53**, 5828-5837.
2) J-I. Makiura *et al.*, *Chem. Sci.*, 2021, **12**, 2108-2113
3) J.D. Hancock, J.H. Sharp, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1972, **55**, 74–77.
4) D. Maiti *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, 2018, **11**, 648–659.
5) Y.A. Daza *et al.*, *Catal. Today*, 2015, **258**, 691–698.
6) L. Ma *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2020, **59**, 6924−6930.
7) Y. Qiu *et al.*, *J. Energy Chem.*, 2020, **46**, 123–132.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

液相メタノールからの水素生成反応を駆動する Pt 担持 LaO_x 修飾 TiN 触媒の開発

(大阪大*・京大 ESICB**) ○下地雄貴(しもじゆうき)*・森浩亮(もりこうすけ)*,**・山下弘巳(やましたひろみ)*,**

1. 緒言

常温で液体のメタノールは高い水素貯蔵能（12.1 mass%）を有し，また CO_2 を原料として合成可能なため，クリーンかつ再生可能な水素キャリアとして高いポテンシャルを持つ．気相でのメタノール水蒸気改質反応においては優れた触媒の開発が既になされているが，エネルギーコストを抑え素早く水素を取り出すには，液体状態のメタノールから高効率に水素を生成する触媒が求められる．本反応の達成には，水およびメタノールを隣接した触媒上で同時に活性化する必要がある．本研究では，Pt/LaO_x/TiN 触媒がその活性点の形成を実現し，液相メタノールからの水素生成反応を促進することを見出した．

2. 実験

$La(NO_3)_3$ を TiN 担体上に含浸法により担持した後，空気下 600°C で 2 時間焼成し，LaO_x/TiN を得た．その後，H_2PtCl_6 を含浸担持し，$NaBH_4$ による液相還元を行い Pt/LaO_x/TiN を調製した．液相メタノールからの水素生成反応はオートクレーブを用い，14 mL のメタノール水溶液（メタノール：水＝1:1）を基質として 170℃で反応した．なお，基質の液体状態を保つため，反応は N_2 (2MPa)雰囲気で行った．生成した水素の定量には，GC を用い，反応開始から 6 時間後の貴金属 1 mol 当たりのターンオーバーナンバー（TON）を用いて活性を比較した．

3. 結果および考察

Pt/LaO_x/TiN 触媒の HAADF-STEM 観察の結果，粒子径が 2.0 nm 程度の均一な Pt ナノ粒子の形成が確認できた．また，EDX 分析から，La が高分散に担持されていることを確認した．

Table 1 に示すように液相メタノールからの水素生成反応において，LaO_x 修飾により多くの触媒で活性が向上し，特に Pt/LaO_x/TiN 触媒が最も高活性を示した（entries 1-10）．La_2O_3 への Pt の直接担持では活性が低く、TiN 上での LaO_x の分散が必要である（entry 11）．また，他種の貴金属と比較して Pt は特異的に高い活性を示した（entries 12-14）．CeO_x や EuO_x などの修飾でも活性の向上が認められたことから，希土類酸化物の修飾は本反応の促進に重要な役割を持つ（entries 15, 16）．また、活性化エネルギーからも，希土類酸化物および TiN の重要性が示された（Fig. 1）．

反応基質の重水素置換体を用いた速度論的考察から，触媒中 LaO_x の存在により水が，Pt/TiN によりメタノールが活性化されていることが分かった．すなわち，Pt/LaO_x/TiN 触媒は，反応基質である水およびメタノールの活性化を同一触媒上で実現することで，本反応を促進したと推察された．

Table 1. Comparison of activities in the hydrogen generation from aqueous phase methanol-water solution

Entry	Catalyst	TON @ 6 h
1	Pt/LaO_x/TiN	110.9
2	Pt/TiN	51.2
3	Pt/LaO_x/Al_2O_3	96.6
4	Pt/Al_2O_3	66.6
5	Pt/LaO_x/TiO_2	70.2
6	Pt/TiO_2	14.0
7	Pt/LaO_x/C	59.3
8	Pt/C	45.6
9	Pt/LaO_x/SiO_2	7.0
10	Pt/SiO_2	0.3
11	Pt/La_2O_3	38.1
12	Pd/LaO_x/TiN	21.9
13	Rh/LaO_x/TiN	12.0
14	Au/LaO_x/TiN	9.5
15	Pt/CeO_x/TiN	65.1
16	Pt/EuO_x/TiN	75.5

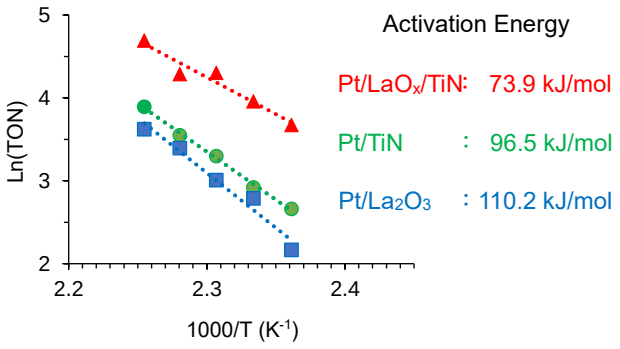


Fig. 1 | Arrhenius plots for Pt/LaO_x/TiN, Pt/TiN and Pt/La_2O_3 catalysts

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

水素製造・エネルギーキャリア・CCU

[2C16-19] 水素製造・エネルギーキャリア・ CCU(7)

座長:壱岐 英(ENEOS(株))

2021年11月12日(金) 14:15 〜 15:15 C会場 (函館アリーナ 武道館A)

[2C16] 有機ケミカルハイドライド法による水素の大量貯蔵・輸送技術の開発 ー国際間水素サプライチェーン実証ー

○今川 健一[1]、河合 裕教[1]、岡田 将尭[1]、中島 悠介[1]、岡田 佳巳[1] （1. 千代田化工建設株式会社）

14:15 〜 14:30

[2C17] 有機ケミカルハイドライド法による水素の大量貯蔵・輸送技術の開発 - 改良型メチルシクロヘキサン脱水素触媒の開発 -

○程島 真哉[1]、今川 健一[1]、斉藤 政志[1]、松井 鐘慶[2]、河合 裕教[2] （1. 千代田化工建設株式会社　研究開発センター、2. 千代田化工建設株式会社　プロセス開発セクション）

14:30 〜 14:45

[2C18] 十勝沖で採取した表層型メタンハイドレートからの水素生成

○坂上 寛敏[1]、岡崎 文保[1]、山下 聡[1]、八久保 晶弘[1]、小西 正朗[1]、舘山 一孝[1]、木田 真人[1]、南 尚嗣[1] （1. 北見工業大学）

14:45 〜 15:00

[2C19] メタン直接改質反応 ー酸化鉄系触媒の調製法の検討ー

○岡崎 文保[1]、岩間 廣一朗[1]、福島 渚生[1]、櫻井 陽平[1]、坂上 寛敏[1] （1. 北見工業大学）

15:00 〜 15:15

©公益社団法人 石油学会

有機ケミカルハイドライド法による水素の大量貯蔵・輸送技術の開発
- 国際間水素サプライチェーン実証 -

（千代田化工建設㈱）○今川 健一・河合 裕教・岡田 将尭・中島 悠介・岡田 佳巳
（いまがわ けんいち かわい ひろのり おかだ まさたか なかじま ゆうすけ おかだ よしみ）

1. 緒言

地球温暖化の一因とされる CO2 の排出量抑制のため、再生可能エネルギーの利用の促進が図られている。再エネはそのまま電力として利用する事が好ましいが、安価で大量のエネルギーを入手できる場所に制限がある、あるいは、その発生量が変動する等への対応が必要であり、再エネを大量に利用するためには、「貯める」「運ぶ」技術が必要となる。

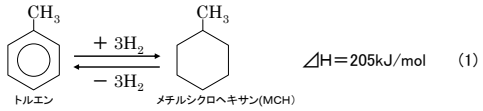
当社では、この再エネを「貯める」「運ぶ」エネルギーシステムとして、電力を一旦水素に変換し、その水素を芳香族炭化水素と反応させて貯蔵する有機ケミカルハイドライド法を用いた水素貯蔵・輸送システムの開発を行っている[1-3]。本発表では、本法の開発概要を紹介すると共に、2015 年度から進めている国際間水素サプライチェーン実証について紹介する。

2. 有機ケミカルハイドライド法による水素輸送システム（SPERA 水素 ™）

このシステムは、式（1）の様に芳香族炭化水素（トルエン（TOL）など）を水素キャリアーとして利用し、それを水素化することで水素化芳香族炭化水素（メチルシクロヘキサン(MCH)など）として水素を固定し、水素の利用場所にて逆反応である脱水素反応を行って水素を回収する方法である。

その際に MCH や TOL といった常温・常圧の条件で液体となる水素キャリアーを選定することで、ガス状の水素をハンドリングのし易い液体化合物として貯蔵／輸送することが可能となる。

この方法の特徴として、水素の体積を 1/500 以下の液体（MCH）として貯蔵できること、また、MCH や TOL は危険物第 4 類第一石油類に分類される化学物質であり、既存の石油製品の貯蔵技術をそのまま適用出来ることが挙げられる。



当社は 2002 年から技術開発をはじめ、実用化の鍵となる高活性・長寿命の脱水素触媒の開発に成功した。その後、2014 年に 50Nm3 /h-H_2 のパイロットプラントによる技術実証デモンストレーション運転を通じて、トルエンのリサイクル利用を含めた全工程の基本的な技術確立を完了している[1]。

3. 国際間水素サプライチェーン実証

本実証は、NEDO（国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構）による助成事業（「有機ケミカルハイドライド法による未利用エネルギー由来水素サプライチェーン実証」（NEDO 助成事業：水素社会構築技術開発事業／大規模水素エネルギー利用技術開発））として AHEAD（次世代エネルギーチェーン技術研究組合：Advanced Hydrogen Energy Chain Association for Technology Development、当社、三菱商事（株）、三井物産（株）、日本郵船（株）の 4 社が設立した技術研究組合）により遂行された。



図 1 国際間水素サプライチェーン実証概要
(AHEAD より提供)

水素化プラントはブルネイに設置され、LNG プラントのプロセス発生ガスを改質して製造された水素を水素源として、TOL の水素化を行って MCH を製造している。

脱水素プラントは、川崎市臨港部に設置されており、ブルネイで製造した MCH を輸送し、脱水素反応により水素を回収している。製品水素はガスタービン発電設備用燃料として使用し、同時に製造される TOL は再度ブルネイに返送してチェーンオペレーションを実施した。

脱水素プラントは 2020 年 3 月に稼働を開始し、2020 年 12 月末までの間に約 110 トンの水素が回収され発電用燃料として使用された。本実証により、世界で初めての国際間水素サプライチェーン実証が無事に完了している。

合わせて、将来の技術開発（ENEOS(株)殿と共同で実施した MCH 電解合成技術）についても紹介する。

謝辞

国際間水素サプライチェーン実証（AHEAD），の開発は NEDO の資金援助を頂いて実施している。ここに深く感謝の意を表する。

[1] 岡田 佳巳、PETOROTECH, vol.38, No.9, p.660-664 (2015)
[2] 今川 健一, 第 49 回石油・石油化学討論会要旨集, 2E01 (2019).
[2] 岡田 佳巳, 千代田テクニカルレビュー, vol.5, (2021).
(https://www.chiyodacorp.com/service/2021_05.pdf

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

有機ケミカルハイドライド法による水素の大量貯蔵・輸送技術の開発
- 改良型メチルシクロヘキサン脱水素触媒の開発 -

（千代田化工建設㈱）○程島 真哉（ほどしま しんや）・今川 健一（いまがわ けんいち）・斉藤 政志（さいとう まさし）・松井 鐘慶（まつい かねちか）・河合 裕教（かわい ひろのり）

1. 緒言

当社ではメチルシクロヘキサン/トルエン系キャリアを用いる SPERA 水素®技術による水素エネルギーの実用化・普及を目指している[1-3]。本技術の競争力強化の点から、より優れた安定性を持つメチルシクロヘキサン脱水素触媒の開発は非常に重要であり、当社ではアルミナ担持 Pt 触媒（SPERA-1）に更に改良を加え、耐コーク性を一層向上させた高性能脱水素触媒（SPERA-2）の開発に成功した。本発表では改良型脱水素触媒の優れた特徴について紹介する。

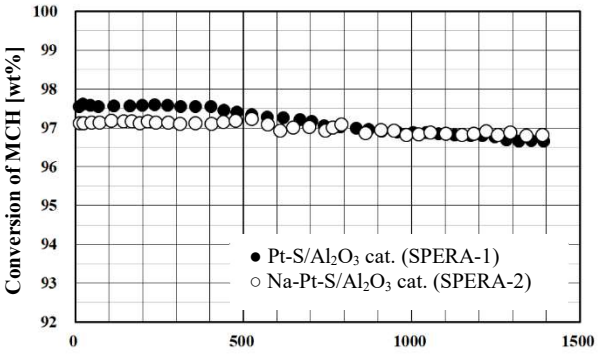
2. 実験

硫黄（前駆体: $(NH_4)_2SO_4$）により修飾されたアルミナ担体（γ-Al_2O_3）に、Pt（前駆体: H_2PtCl_6）を含浸担持したこれまでの当社脱水素触媒（Pt-S/Al_2O_3）[1-3]と、Pt および Na（前駆体: NaCl）を含浸担持したアルカリ修飾型脱水素触媒を調製した（Na-Pt-S/Al_2O_3）。各成分の担持率は S: 1 wt%, Pt: 1 wt%, Na: 0.8 wt%とした。また、得られた試料について各種分析を行った。

上記の脱水素触媒を用いて、ベンチスケールの固定床流通式反応装置により、メチルシクロヘキサン脱水素反応試験を約 1,400 時間行った。反応条件は触媒層出口温度 380℃, 圧力 0.55 MPa, LHSV 2.6 h^{-1}, 水素供給量 0.22 NL/h(3 vol.%)とした。生成物の GC 分析により、原料 MCH の反応転化率と生成物選択率を算出するとともに経時追跡を行った。また、反応試験後の spent 触媒上の炭素析出量を Leco-C 測定により評価した。

3. 実験結果および考察

図は Pt-S/Al_2O_3 触媒と Na-Pt-S/Al_2O_3 触媒のメチルシクロヘキサン（MCH）転化率の経時変化である。また、表には反応開始 50 時間および 1,400 時間経過時の MCH 転化率とトルエン選択率が比較されている。Pt-S/Al_2O_3 触媒では約 400 時間まではほぼ一定の転化率を維持した後、徐々に劣化したのに対し、Na-Pt-S/Al_2O_3 触媒では、500 時間を経過してもなお安定した活性を維持した。その後緩やかな劣化は見られたものの、見かけの劣化速度（図中の MCH 転化率の勾配として評価）と spent 触媒上の析出炭素量は、Pt-S/Al_2O_3 触媒の約 1/3 に抑えられ、一層安定性に優れた触媒であることが確認された。ナフテン類の脱水素芳香族化反応における触媒劣化の主な要因はコーキングであり、高温に晒される触媒層の出口近傍ではそれが一層顕著となる。本触媒系は硫黄で修飾したアルミナ担体を用いていることから、担体上に残存する酸点や硫酸根等によりコーキングが生じるが、適量のアルカリ金属を添加することで、酸性質を持つこれらのサイトが被覆され、カーボン析出が抑制されたと考えられる。また、これらのサイトは五員環化合物等の不純物を生成する活性点としても作用すると考えられ、実用上の点からも不純物の蓄積は極力回避すべきである。Na 修飾した本改良触媒では、副反応が回避されてトルエン選択率が向上（99.9%）したことも留意すべき点であり、Pt-S/Al_2O_3 触媒と比較して五員環類は約 60%、重質物は約 20%削減されている。



Reaction conditions;
Exit temperature of catalyst layer: 380°C, Press.: 0.55 MPa,
LHSV of MCH: 2.6 h^{-1}, Co-feed H_2: 3.0 vol.% (0.22 NL/h)

図　長期間脱水素反応試験の経時変化

以上から、安定性が向上した SPERA-2 触媒は当社 SPERA 水素技術の競争力強化に大きく貢献するものと考えられる。

[1] 今川 健一, 第 49 回石油・石油化学討論会要旨集, 2E01 (2019).
[2] 今川 健一, 第 51 回石油・石油化学討論会要旨集, 2C16 (2021).
[3] 岡田 佳己, *水素エネルギーシステム*, 46(2), 116-122 (2021).

表　メチルシクロヘキサン脱水素触媒の安定性評価

Catalyst	MCH conv. [wt%] (50 h)	MCH conv. [wt%] (1,400 h)	Tol. selec. [wt%] (50 h)	Tol. selec. [wt%] (1,400 h)	Deterioration rate* (*Slope of conv. plots)	Carbon deposit [wt%]
Pt-S/Al_2O_3 (SPERA-1)	97.5	96.6	99.6	99.8	0.0007	3.1
Na-Pt-S/Al_2O_3 (SPERA-2)	97.1	96.8	99.9	99.9	0.0002	1.2

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

十勝沖で採取した表層型メタンハイドレートからの水素生成

（北見工業大）○坂上寛敏・岡崎文保・山下　聡・八久保晶弘・小西正朗・館山一孝・木田真人・南　尚嗣

1. 緒 言

北海道周辺海域では，網走沖，奥尻島沖，日高沖，十勝沖などにおいてメタンハイドレート(MH)の存指標の一つである海底擬似反射面（BSR）が確認されている。我々は 2020 年 11 月、十勝沖太平洋において海底表層に存在する MH の採取に成功した。北海道周辺海域では、表層型 MH が実際に採取されたのは、網走沖オホーツク海に次いで 2 か所目、太平洋側では初めてである。一方、メタン直接改質反応(DMR : $CH_4 \rightarrow 2H_2 + C$)は二酸化炭素を副生させずメタンから水素とナノカーボン(NC)を生成させる反応である。本研究では，天然 MH を解離して得られたメタンを用いて DMR を行った。

2. 実 験

MH を容積 200 ml の圧力容器内でメタンガスを解離後、アルミニウムバックに充填し、反応ガスに使用した。また、比較用メタンは住友精化製メタン（99.9%）を使用した。

触媒は鉄系触媒(戸田工業製)を使用した。反応装置は常圧固定床流通型反応装置を用いた。触媒 0.1 g をあらかじめ活性化処理後、反応ガス流量 30 ml/min、反応時間 180 min、反応温度 730 ℃で反応を行った。また、活性はメタンから水素への転化率で評価した。ガス分析にはガスクロマトグラフ(GL サイエンス製 GC323 TCD)を用い、分析カラムには活性炭を使用した。G/D 比はラマン分光装置（日本分光製 NRS-4100）で得られたスペクトルより計算した。ナノカーボンの導電性は直流四端子法にて測定した電気抵抗率で評価した。ナノカーボンの形状観察には走査型電子顕微鏡（日本電子製 JSM-6510A）を使用した。

3. 結果と考察

我々は 2014 年以降、十勝沖太平洋において北海道大学水産学部附属練習船「おしょろ丸」を利用して、マルチビーム音響測深器や計量魚群探知機による海底地形・メタンプルーム観測や海底堆積物の採取調査を行っている。2020 年に行った調査では、これまでに断層など特徴的な海底地形が確認されている地点などにおいて、30 か所以上でメタンプルームが確認され、水深 935m の海底において、重力式コアラーにより表層型メタンハイドレートの採取に成功した（図 1）。採取されたメタンハイドレートを分析した結果、結晶に含まれるガスの 99%以上が、メタン生成菌によって作られたメタンであることがわかった。

このメタンハイドレートからメタンを解離し、そのまま DMR を行ったところ活性は示さなかった。解離メタンの成分分析の結果、硫化水素が 0.6%含まれていたため、触媒が硫黄に被毒されたと考え，脱硫剤（東京ガス製）を用いて脱硫後、DMR を行ったところ、約 60%のメタン転化率を示した（図 2）。比較のため純メタン（99. 9%）を用いた結果，反応開始後 10 min で約 60% のメタン転化率を示したが、反応時間の経過と共にメタン転化率は減少し、180 min 後には約 12% に減少した。純メタンより活性持続性が高いのは微量含まれるエタン等のメタン以外の炭化水素の影響と考えられる。

得られたナノカーボン純度は約 92%、直径は約 40nm であった. 純メタンを使用した場合は約 100nm なので、それより細いナノカーボンが生成していた。

生成したナノカーボンをラマン分光測定した結果、G band と D band にピークを観測し、その強度比(G/D)は 1.67 であった。メタンの場合、2.38 なので結晶性が悪いと考えられ、微量含有する炭化水素の影響と推測される。



図 1　採取された表層型メタンハイドレート塊

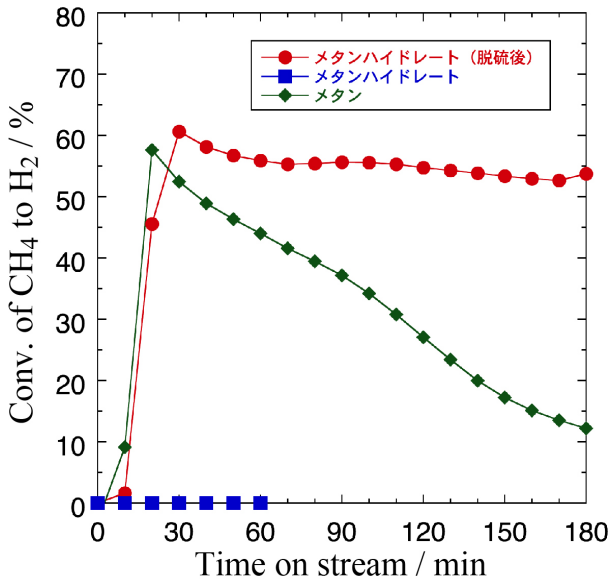


図 2　メタンハイドレートを使用した DMR 活性

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

メタン直接改質反応 –酸化鉄系触媒の調製法の検討–

（北見工大）○岡崎文保・岩間廣一朗・福島渚生・櫻井陽平・坂上寛敏

1. 緒 言

メタン直接改質反応(DMR)は二酸化炭素を副生させずメタンから水素とナノカーボン(NC)を生成させる反応である。この技術を社会実装するためには触媒コスト低減が課題になる。DMR 普及の為にも高活性な酸化鉄-アルミナ触媒が求められるが、調製法の違いが DMR 活性や NC 形状に与える影響についての報告例は少ない。そこで本研究では、酸化鉄-アルミナ触媒を様々な調製法で調製し、その DMR 活性と生成炭素形状の検討比較を行った。

2. 実 験

2.1 触媒 本研究で用いた触媒調製法は①共沈法 ②沈着法 ③物理混合法の３種である. それぞれの調製法で生成物である Fe_2O_3-Al_2O_3 の混合比が 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 となるよう調製した。各触媒前駆体の沈澱物は、① $Fe(NO_3)_3$･$9H_2O$ と $Al(NO_3)_3$･$9H_2O$ を尿素共沈法して沈澱物を生成 ② $Fe(NO_3)_3$･$9H_2O$、尿素および Al_2O_3(住友化学社製)を加え、尿素を加熱分解し沈澱物を生成 ③$Fe(NO_3)_3$･$9H_2O$ と尿素を加え、尿素を加熱分解し沈澱物を生成した。その後、各沈殿物を吸引濾過により分離，水洗，乾燥させ、電気炉を用いて空気中 500 ℃で 4 時間焼成し調製した。なお、③では焼成後に Al_2O_3(住友化学社製)と遊星ボールミルで物理的に混合した。

2.2 反応 反応装置は常圧固定床流通型反応装置を用いた。石英製反応管を横置きにし、中心部に触媒 0.1 g を薄く広げて置いた。反応前に管内を反応ガスである CH_4 で置換し、反応ガスの流量を 30 ml/min に調節した後に、所定反応温度まで昇温する過程で触媒を還元・活性化して反応を行った。反応ガスの分析にはガスクロマトグラフを使用し、反応温度に達した時刻を 0 分として 10min ごとにサンプリングし､180 分間まで活性の経時変化を測定した。また、活性は CH_4 から H_2 への転化率で評価した。

3. 結果と考察

Fe_2O_3-Al_2O_3 触媒の DMR 活性は Fe_2O_3-Al_2O_3 中の Fe 含有量の増加に伴って向上し、混合比が 3:2 で最も高くなり，1:4 で最も低くなった（図 1)。どの調製法においても同様の結果となったことから、触媒活性種である Fe の含有量が活性に影響しているといえる。

Fe_2O_3-Al_2O_3 触媒の混合比が同一であっても、調製法ごとに活性と炭素生成量に差が見られた。中でも、混合比 3:2 での共沈法と沈着法の炭素生成量は 1.154g と 1.239g で互いに 1g を超えており、活性序列は沈着法＞共沈法＞物理混合法となった（図 2)。混合比 1:1 では、沈着法の活性持続性がよく、炭素生成量は 1.143g であったが，Fe 1mol あたりの炭素生成量では混合比 3:2 での共沈法と沈着法よりも高い値を示していた。

生成炭素のラマンスペクトルより求めた G/D 比を Graphene nano plate (XG scienses 製)と比較すると、市販炭素の G/D 比が 2.95 に対し本実験で得られた混合比 3:2 での範囲が 2.22～2.66 だったため、市販炭素に迫る値となった。したがって混合比 3:2 では結晶性の良い炭素が得られる。

生成炭素を SEM にて観察したところ、反応後の触媒で繊維上 NC を確認できた。また、SEM 像から各 NC の平均直径を測定すると、同一の調製法下での平均直径序列は 3:2＞1:1＞2:3＞1:4 となり DMR 活性の傾向と一致した。そこで，最大活性を示す時間における各触媒の Fe 結晶子サイズを比較した結果、結晶子サイズの大きい Fe ほど太い NC が得られた。したがって、NC 直径は Fe の粒子径に依存し、Fe の粒子径制御ができれば必要に応じた太さの NC が得られるといえる。また、全ての生成炭素の電気抵抗率は 1Ω・cm 以下となり導電性材料として応用が可能である事がわかった。

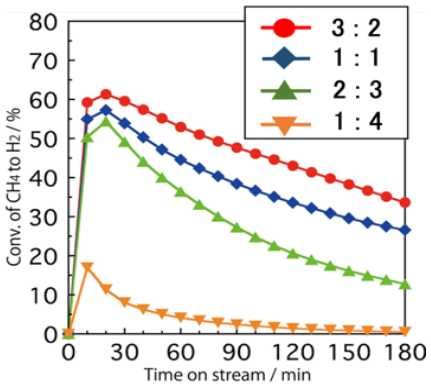


図 1 共沈法における混合比別活性比較

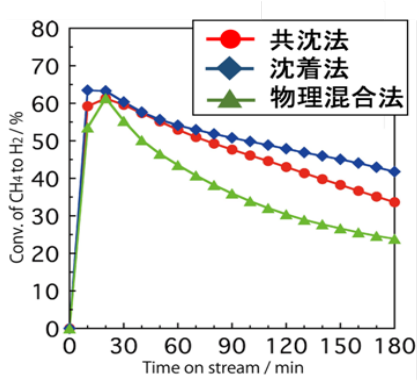


図 2 混合比 3:2 における調製法別活性比較

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

廃プラスチック処理

[2B01-03] 廃プラスチック処理(1)

座長:豊岡 義行(（一財）石油エネルギー技術センター)

2021年11月12日(金) 09:00 ～ 10:00 B会場 (函館アリーナ 会議室B)

[2B01] 【招待】革新的プラスチック資源循環プロセス技術開発の概要：ケミカルリサイクルを中心に

〇松方 正彦[1] （1. 早稲田大学）

09:00 ～　09:30

[2B02] 廃プラスチック触媒分解プロセス開発に向けた各種プラスチックの粘度特性評価

〇萩原 和彦[1]、豊岡 義行[1]、高澤 隆一[1]、林 宏[1]、齊藤 真由美[1]、中村 博幸[1]、秋本 淳[1] （1. 一般財団法人石油エネルギー技術センター（JPEC））

09:30 ～　09:45

[2B03] ゼオライト触媒によるポリオレフィンの分解における溶媒の効果

〇川谷 優也[1]、菅沼 学史[1]、辻 悦司[1]、片田 直伸[1] （1. 鳥取大学工学部附属グリーン・サスティナブル・ケミストリー研究センター）

09:45 ～　10:00

©公益社団法人 石油学会

革新的プラスチック資源循環プロセス 技術開発の概要―ケミカルリサイクルを中心に―

(早大先進理工・早大理工総研) 松方正彦（まつかたまさひこ）

1. はじめに

近年の中国の廃プラスチック輸入規制に端を発したアジア諸国の廃プラスチック輸入規制強化の問題などにより、これまで日本から輸出していた廃プラスチックを含むプラスチック資源について、リサイクルなどの適正な処理が急務となっている。また、「プラスチック資源循環戦略」（2019 年 5 月 31 日策定）が策定され、革新的リサイクル技術の開発が日本政府の重点戦略の一つとして掲げられている。

演者らは NEDO 事業「革新的プラスチック資源循環プロセス技術開発」に採択され、2020 年 9 月より研究開発を行っている。このプロジェクトでは Fig. 1 左側に示す従来のシステムに対して、右側に示すように、高度選別技術によるマテリアルリサイクル（MR）、ケミカルリサイクル（CR）への原料供給の最大化、新規な MR と CR の技術による循環量の規模の大幅な拡大、燃焼によるエネルギーリカバリー技術においても冷熱製造による付加価値向上を組み合わせて、2035 年に輸出および単純焼却・埋立ゼロを目指すこととした。このため、①「高度選別システム開発（新 SR)」、②「材料再生プロセス開発（新 MR)」、③「石油化学原料化プロセス開発（新 CR)」、④「高効率エネルギー回収・利用システム開発（新 ER)」の４つのチームを構成し、密接に意見交換・情報交換を行いつつ研究開発を実施している。また、新 SR チームには、LCA の研究者も加わり、このプロジェクトが手掛ける技術全体の LCA による評価を実施し、社会実装の時間的、また我が国の面的な展開の最適化を試みている。全体として、産官学の参画機関は 38、外部有識者 15 を数える大きなプロジェクトであり、プラスチックが関わるバリューチェーン全体を網羅している。

各チームのリーダー（TL）は、新 SR が産総研の大木達也氏、新 MR が福岡大の八尾滋氏、新 CR が松方、新 ER が名古屋大の成瀬一郎氏が務め、新 SR の中で LCA については北九州市立大の松本亨氏が取りまとめを行っている。また全体の取りまとめ・調整を行うプロジェクトリーダー（PL）を松方が、サブ PL を元産総研・現早稲田大の加茂徹氏が務めている。

2. 新 CR 技術開発について

2.1. 事業概要

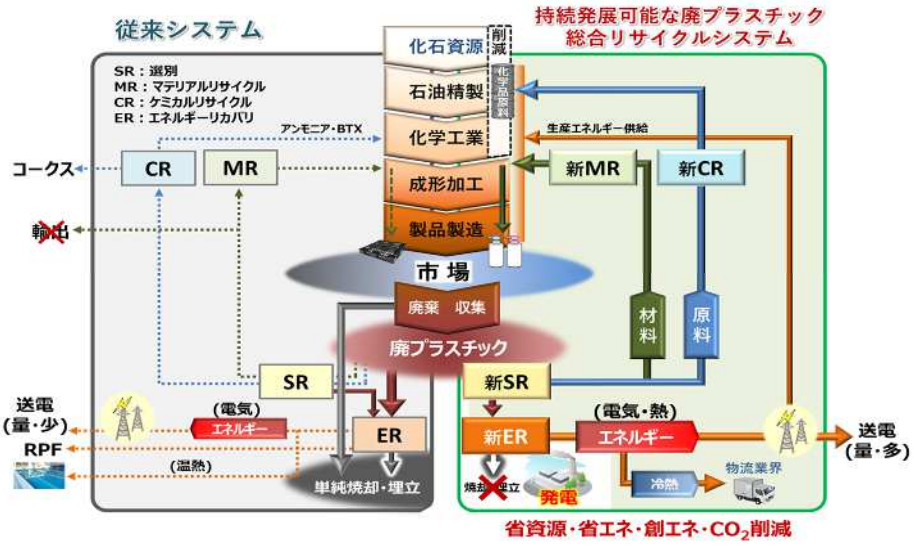


Fig. 1 本 PJ が目指す総合的なプラスチック循環システム

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

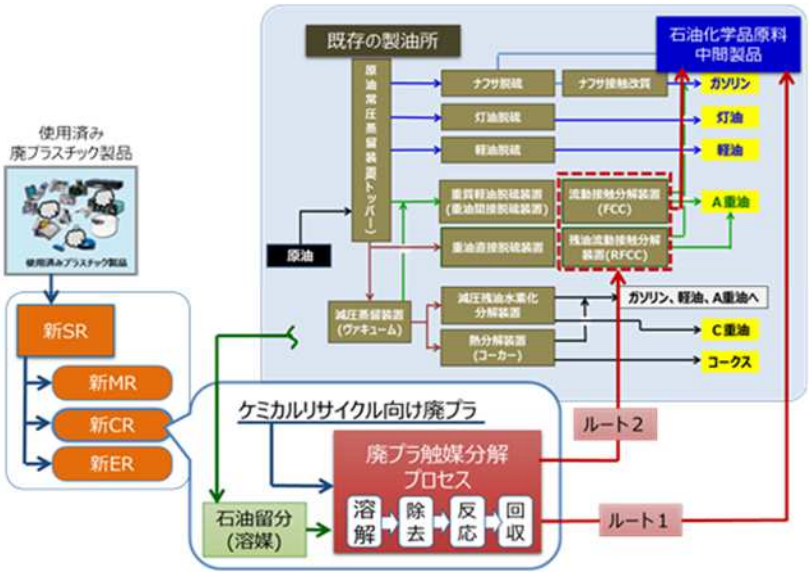


Fig. 2 新規開発の廃プラ触媒分解プロセスを含む全体フロースキーム

現在行われている廃プラスチックのCRでは、コークス炉原料利用が実用化され、化学品として利用する試みも行われており、廃プラを熱分解あるいは触媒分解して燃料や化学原料へ転換する研究開発例も数多く報告されている。しかし、熱分解では生成物中に高沸点の成分が残り、廃プラと触媒との直接混合による触媒分解では固体炭素の析出によって活性が急激に低下する等の問題が多い。さらに、このような技術開発で対象としている装置は小型バッチ式(回分式)処理が多く、本研究全体が目指すような廃プラ廃棄ゼロを目指した大型連続処理設備の開発検討は行われていない。加えて、小型装置で液体生成物の他に副生するガスや残渣を有効利用することは難しく、この点は設備の減価償却費の観点から経済性を著しく悪化させる。

そこで本研究では、既存の石油精製プロセスのうち、重質油を分解しオレフィン、芳香族などを生成するFCCあるいはRFCCを最大限活用しつつ、大規模に廃プラから基礎化学品を連続的に生成する触媒分解プロセスの開発を行うこととした。石油精製プロセスの有効活用を通じて価値の高い基礎化学品(プロピレンなどの軽質オレフィン、ナフサ、芳香族留分)の製造を収率高く実現することを目標とし、新規開発触媒による廃プラからの化学品原料生成活性の検討を経て、適切な廃プラ分解触媒の開発および反応条件を探索し、基礎化学品製造プロセスを構築することを目指している。

2.2. 研究開発内容

プラスチック製品は、単一素材だけで生産されることはほとんど無く、多数の素材が複合して使用され、その中には石油精製プロセスにとって忌避物質となる物質も混入し、しかも廃プラには汚れが付着している。本研究開発においては、石油に含まれる分子よりもはるかに大きな分子量をもつ高分子を、プロセス一段で高収率な基礎化学品生産を目指すものではなく、触媒によって適度な分解によりそのまま石油化学原料となる生成物と、石油精製プロセスでの処理を経て石油化学原料となる低分解生成物に分離処理することで、トータルで CR の最大化、すなわち新 CR 技術の開発を目指す。

この目的を達成するために、本研究は 4 つの項目で構成(Fig. 2)。

触媒分解プロセス開発：新規プロセスの開発とパイロットプラントの基本設計、プラスチック分解触媒開発：多種多様な廃プラに対応する複数触媒の開発、生成物の回収技術開発：石油精製プラントを活用する最大回収技術の開発。新 CR 適合プラスチックの開発：新 CR を促進する容器包装類の素材からの開発

3. おわりに

炭化水素溶媒中でゼオライトによってプラスチックを基礎化学品に分解できるめどが立ってきた。引き続きご指導・ご鞭撻をお願いする次第である。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

廃プラスチック触媒分解プロセス開発に向けた各種プラスチックの粘度特性評価

（JPEC）○萩原和彦・豊岡義行・高澤隆一・林 宏・斎藤真由美・中村博幸・秋本 淳
（はぎわらかずひこ　とよおかよしゆき　たかさわりゅういち　はやしひろし　さいとうまゆみ　なかむらひろゆき　あきもとじゅん）

1. 緒言

現在、JPEC では廃プラスチックを触媒で接触分解し石化原料に変換する新規プロセスの開発に取り組んでいる。原料となる廃プラスチックは、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)を主体とする原料を想定している。（以下、3P と記す）本プロセス開発では、3P を加熱して液体状態にし、ゼオライト系触媒に接触させ軽質分に分解する固液反応系を想定している。

一般的に使用されている 3P の平均分子量は数万～数十万である。石油精製プロセスで処理する原料油で最も重質な減圧残油でも分子量千数百程度であることから、3P の分子量は石油留分に比して極めて大きいといえる。一般に液状高分子の分子量と粘度は相関することから [1]、液状の 3P は重質油と比べて粘度が相当高いことが考えられる。そのため、本プロセスの機器設計の基本データとして、液状 3P の流動性と高分子ゆえの弾性体としての変形性、すなわち粘弾性を評価することが必要となる。そこで本研究では、3P 単独系/混合系の試料の様々な条件下における動的ずり粘弾性測定（複素粘性率で表示）を行った。

2. 実験

動的ずり粘弾性測定には、市販品グレードの高密度ポリエチレン(HDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、ポリプロピレン（PP）、汎用ポリスチレン(GPPS)を用いた。これら 4 種類の樹脂を単独もしくは混合した試料を測定した。混合試料は重量比で以下の 2 種類とした。

HDPE/LLDPE=50/50

HDPE/LLDPE/PP/GPPS=15/15/30/10

また上記 4 種類の樹脂とパラフィン系あるいはアロマ系溶剤を混合した時の粘度変化を調べた。ここでは、パラフィン系として n-ヘキサデカン、アロマ系として 1-メチルナフタレンを用いた。樹脂と溶剤の混合物の測定結果については、紙面の都合により割愛する。

動的ずり粘弾性測定装置にはサーモフィッシャーサイエンティフィック製 HAAKE MARSⅢを使用し、温度掃引速度（高温から低温）を 5℃/min、周波数 1Hz の条件で 3P 単独/混合系の動的ずり粘弾性測定を行った。

3. 結果と考察

Fig.1 に 3P 単独系/混合系の動的ずり粘弾性測定による複素粘性率の温度依存性を示す。HDPE,LLDPE,PP 単独系の複素粘性率（上図）は、110℃付近で 3-4 桁変化するのに対し、GPPS は温度の下降に伴って漸増した。この違いは HDPE,LLDPE,PP が融点を持つ結晶性樹脂であるのに対して、GPPS が融点を持たない非晶質性樹脂のためである [2]。また各樹脂の複素粘性率は、融点（HDPE,LDPE：130～140℃、PP：160～170℃）よりも低い温度で大きく変化した。この現象は、各樹脂に含まれる非晶質部分のガラス転移による運動性の変化に由来している [2]。

本プロセスでは複数の樹脂が混合した原料を処理することを想定し、3P 混合系の複素粘性率も測定した。その結果、3P 混合系も単独系と同様、融点よりも低い 110℃付近で複素粘性率が著しく変化することを確認した（下図）。ただし、110℃以上の値を一般的な減圧残油の粘度[3]と比べると 1-2 桁高いため、融点以上の加熱や他の流体との混合等による低粘度化がプロセス開発では必要と考える。

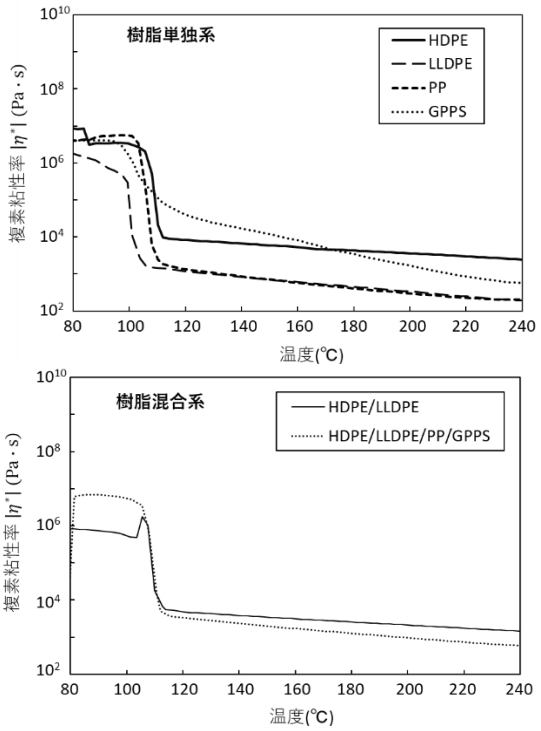


Fig.1 樹脂単独系（上）/混合系(下)の動的ずり粘弾性測定結果

（謝辞）本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託による技術開発事業として実施したものである。ここに記し謝意を表する。

1) 山田ら、高分子化学、19、307（1962）.
2) 植松ら、日本ゴム協会誌、30、494（1957）.
3) 安室ら、日本エネルギー学会予稿集、p.37（2000）.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

ゼオライト触媒によるポリオレフィンの分解における溶媒の効果

（鳥取大）○川谷 優也（かわたに ゆうや），菅沼 学史（すがぬま さとし），辻 悦司（つじ えつし），片田 直伸（かただ なおのぶ）

1．緒言

持続性社会を実現するためにはプラスチックのリサイクルが必要である．なかでもケミカルリサイクルが有用と考えられ，プラスチックから原料であるナフサに相当する炭化水素を再び生成できれば資源のサイクルが完成する．ポリプロピレン(PP)はゼオライトなど固体酸触媒上で673 K程度で分解するが，無溶媒では分解速度が低い，転化率を高めるとナフサ成分(C5-10脂肪族など)の選択性が高くならない，などの問題を有する[1]．n-ヘキサデカンのような中級アルカン(反応温度では高分子の溶媒，ないしは液体として相溶していると推測されるので，溶媒と呼ぶ)を添加するとPP分解速度が上がることが報告されている[2]．本研究ではPP分解への溶媒と各種ゼオライト触媒の組み合わせの影響を調査した．

2．実験

Wakiharaらの方法[3]でMFIゼオライトをシリカ塩基処理した．テフロンビーカーにイオン交換水60 mLとNaOH 3.0 gを入れ，撹拌しながらSiO_2 (Reolosil) 4.0 gとMFI (水澤化学EX-122) 6.0 gを加えた後，383 Kで15 min加熱，密封容器中453 Kで攪拌しながら2 h加熱し，濾過，イオン交換水で洗浄，383 Kで一晩乾燥させてSB-MFIを得た[3]．その後，NH_4型にイオン交換した．*BEA (東ソー HSZ-930 NHA)，アモルファスシリカアルミナ(日揮触媒化成N631-L，以後ASA)も用いた．PP分解反応は，直径10 mm，容積が約3.6 mLのSUS管に触媒，PP (Mw: 370,000)を250 mg，溶媒を1 g入れて気相をN_2でパージした後，密封して所定の温度で1 h振動を与えて行った．回収物から固体をペンタンで溶媒置換して乾燥させ，固体重量から未反応PP量を求め，気体と液体はGC分析した．

3．結果および考察

シクロオクタン溶媒とSB-MFI触媒の組み合わせでは溶媒転化率は4 %でPP転化率が高かった(図1)．シクロオクタンと*BEA，ASAの組み合わせでは溶媒転化率が高くPP転化率は低かった．n-ヘキサデカンとSB-MFIの組み合わせでも溶媒転化率が高くPP転化率が低かった．n-ヘキサデカンの分子幅(0.40 nm) < MFIのミクロ細孔直径(0.56 nm) < シクロオクタンの分子幅 (0.60 nm) < *BEAのミクロ細孔直径(0.73 nm) < ASAのメソ細孔直径(平均3.6 nm)であることから，細孔より嵩高い溶媒分子を用いると溶媒は反応せずPPが選択的に分解することがわかった．細孔内で反応が起きたと推測される．

シクロオクタン溶媒とSB-MFI 0.05 gの組み合わせで，673 KではGCでは主にC5-20脂肪族，単環芳香族が検出されたがGC非検出分(>C30の炭化水素)が30 %程度生成した(図2)．触媒量を0.1 gに増やすと溶媒転化率は低く抑えられたままPP転化率が上がり生成物のほとんどはC3-20脂肪族と単環芳香族となった．723 K，0.05 gでも溶媒転化率は低く抑えられ，PP転化率が84 %に達し，PPのほとんどがC3-20脂肪族と単環芳香族に転換された．溶媒のほとんどを回収し，PPをLPG，ナフサ，ディーゼル燃料相当の炭化水素に分解できることがわかった．

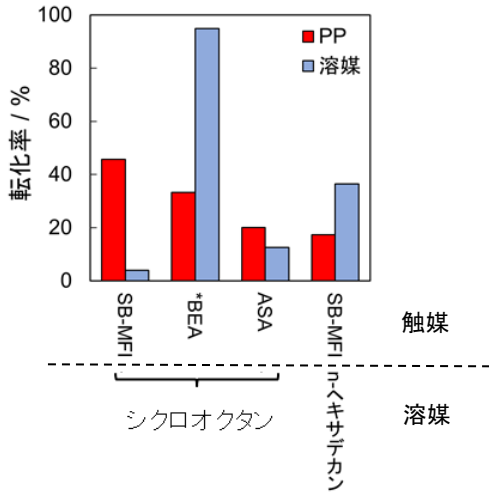


図1　673 K，触媒0.05 g上でのPPと溶媒転化率．

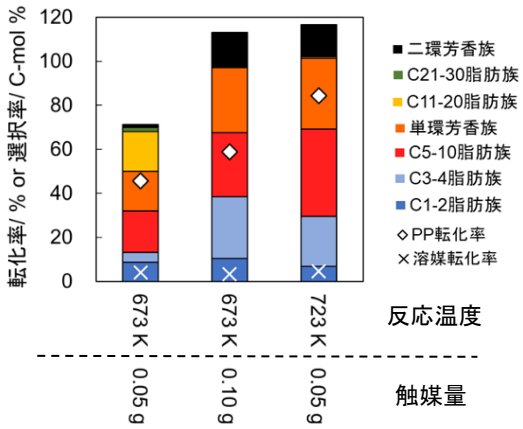


図2　SB-MFI-シクロオクタンでの転化率と選択率．

謝辞　一部はNEDO革新的プラスチック資源循環プロセス技術開発 (JPNP20012)として実施された．

1) Aguado, J., *et al.*, Energy Fuels, 11, 1225 (1997)
2) 大道康平，酒井求，松方正彦，第50回石油・石油化学討論会，2D03 (2020)
3) Wakihara, T., *et al.*, Cryst. Growth Des., 11, 5153 (2011)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

廃プラスチック処理

[2B04-08] 廃プラスチック処理(2)

座長:萩原 和彦(（一財）石油エネルギー技術センター)

2021年11月12日(金) 10:15 ～ 11:30 B会場 (函館アリーナ 会議室B)

[2B04] 減圧残油とプラスチックの共熱分解における共熱分解効果

○熊谷 将吾[1]、久須美 諒[1]、博吉汗 斯琴高娃[1]、齋藤 優子[1]、亀田 知人[1]、吉田 暁弘[2]、中塚 康夫[3]、高澤 隆一[4]、豊岡 義行[4]、吉岡 敏明[1] （1. 東北大学、2. 弘前大学、3. ENEOS、4. 石油エネルギー技術センター）

10:15 ～ 10:30

[2B05] 減圧残油とプラスチックの共熱分解反応機構に関する検討

○高澤 隆一[1]、豊岡 義行[1]、吉岡 敏明[2]、熊谷 将吾[2]、吉田 暁弘[3]、中塚 康夫[4] （1. 一般財団法人石油エネルギー技術センター、2. 国立大学法人東北大学、3. 国立大学法人弘前大学、4. ENEOS（株））

10:30 ～ 10:45

[2B06] 減圧残油との共熱分解による廃プラ化学リサイクルプロセスのためのプラスチック前処理条件の検討

○吉田 暁弘[1]、神 美穂子[1]、熊谷 将吾[2]、中塚 康夫[3]、高澤 隆一[4]、豊岡 義行[4]、吉岡 敏明[2] （1. 弘前大学、2. 東北大学、3. ENEOS株式会社、4. 石油エネルギー技術センター）

10:45 ～ 11:00

[2B07] 廃プラスチックのケミカルリサイクルに向けたプラスチック溶解技術の開発

千代田 範人[1]、○難波 照代[1]、佐々木 里香[1] （1. コスモ石油(株) 中央研究所 石油精製プロセスG）

11:00 ～ 11:15

[2B08] FCC装置を活用した廃プラスチックのケミカルリサイクル

○千代田 範人[1]、難波 照代[1]、佐々木 里香[1] （1. コスモ石油株式会社　中央研究所）

11:15 ～ 11:30

©公益社団法人 石油学会

減圧残油とプラスチックの共熱分解における共熱分解効果

（東北大学*・弘前大学**・ENEOS***・石油エネルギー技術センター****）
○熊谷 将吾*、久須美 諒*、博吉汗 斯琴高娃*、齋藤 優子*、亀田 知人*、
吉田 曉弘**、中塚 康夫***、高澤 隆一****、豊岡 義行****、吉岡 敏明*

1．緒言

近年、廃プラスチックを化学原料に転換するケミカルリサイクルに、再び大きな注目が集まっている。本研究は、既存の石油精製設備そのものを活用した、廃プラスチックの再資源化ルート[1,2]の開発を目指している。本発表では、減圧蒸留残渣油（VR）と廃プラスチックの混合物をコークドラムに投入し、VR と廃プラスチックの共熱分解による直接処理に着目する（図 1）。共熱分解において、VR およびプラスチックの熱分解生成物が相互作用することで、VR 単体を処理するよりも付加価値の高い熱分解生成物の収率を向上する共熱分解シナジー効果[3]の発現が期待できる。本研究では、VR および種々プラスチックの共熱分解試験を実施し、その共熱分解効果について検討を行った。

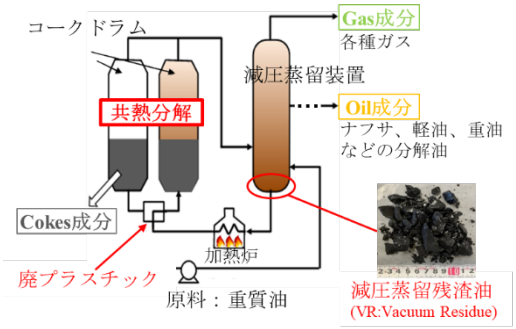


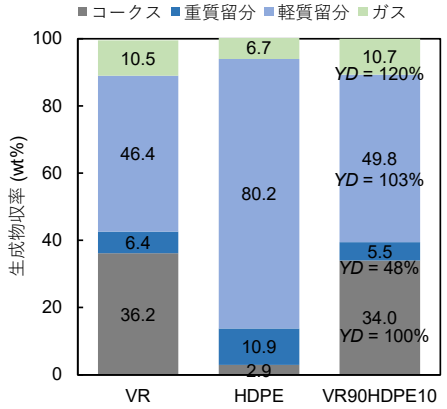
図 1　既存設備を活用した VR 及び廃プラスチックの共熱分解のイメージ

2．実験

反応器容積 250 mL の熱分解反応器を用いて、ディレードコーカーを想定した熱分解温度かつ微加圧条件下において、VR 及びプラスチック単体の熱分解および VR:プラスチック=90:10 混合物の共熱分解を行った。生成したオイルの分析は石油エネルギー技術センター（JPEC）と連携し、360 °C で軽質および重質留分に分留した後、両留分の詳細構造解析を実施した。ガス及びコークスの定性定量分析は東北大学にて実施した。

3．結果および考察

結果の一例として、VR 及び市販の高密度ポリエチレン(HDPE)を、5 °C/min で 470 °C まで昇温しながら共熱分解試験して得た生成物の収率を図 2 に示す。本条件においては、いずれも 100±1 wt%の良好なマテリアルバランスを確保した。VR は 52.8 wt%のオイル、HDPE は 91.1 wt%のオイル（ワックス含む）を生成した。どちらのオイルも軽質留分が大部分を占めることが確認された。共熱分解により得られるオイル収率は、VR および HDPE のオイル収率から予想される収率とほぼ一緒であったが、僅かに重質留分が減少し軽質留分が増加することを確認した。これより、共熱分解において VR および HDPE の双方の熱分解生成物同士が相互作用する共熱分解効果が発現することを明らかにした。



YD :計算収率に対する実測収率の割合、共熱分解効果を表す指標。*YD*<100%:収率減、*YD*>100%収率増

図 2　VR 及び HDPE の熱分解及び VR:HDPE = 10:90 混合物の共熱分解収率

4．謝辞

本成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務(JPNP14004)の結果得られたものである。

1) 吉岡敏明, 熊谷将吾, 齋藤優子, ペトロテック, 43, 250 (2020). 2) 吉岡敏明, 齋藤優子, 熊谷将吾, 環境情報科学, 48, 39 (2019). 3) S. Kumagai and T. Yoshioka et al, *Bioresour. Technol. Rep.*, 11, 100431 (2020).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

減圧残油とプラスチックの共熱分解反応機構に関する検討

（JPEC*・東北大学**・弘前大学***・ENEOS****）
○高澤　隆一*・豊岡　義行*・吉岡　敏明**・熊谷　将吾**・吉田　暁弘***・中塚　康夫****

１．緒言

我が国では、年間約 900 万トンのプラスチックを排出しているが、リサイクル量は限定的であり、廃プラの資源価値を高めて経済的な資源循環の達成が必要である。また、リサイクル技術を更に高めて二酸化炭素の排出削減に取り組むことは、喫緊の課題である。

この様な環境下、既存の石油精製装置を活用して、減圧残油(VR)とプラスチックを共熱分解反応させて基礎化学品に転換する革新的なケミカルリサイクルプロセスの要素技術開発に取り組んで来た。今回は、共熱分解反応機構に関する検討について報告する。

２．実験

２．１　試料

東北大学、ENEOS が VR と高密度ポリエチレン(HDPE)を 470℃で熱分解させて得られる液体生成物、それを 360℃で分留して回収された軽質留分及び重質留分を試料として使用した。

２．２　性状分析、詳細構造解析

軽質留分は、酸－塩基抽出フローに従って酸性油、中性油及び塩基性油に分画後、核磁気共鳴分光分析、質量分析、二次元 GC 等により構造解析した。また、重質留分は、溶剤及びカラム分画フローに従って飽和分、芳香族分、レジン分等に分画後、フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析(FT-ICR MS)により詳細構造解析を行った。

３．結果および考察

３．１　軽質留分と重質留分のマテバラ把握

VR と HDPE を用いて 470℃で 5 時間、共熱分解させる際、毎分 5℃で昇温させる低速昇温と 470℃に一気に昇温させる急速昇温において液体生成物量は、57-58wt%で同程度あったが、軽質留分と重質留分のマテリアルバランス（マテバラ）は大きく異なり、低速昇温の場合、重質留分が約 10wt%と急速昇温の半分以下となった。

また、表 1 に示した低速昇温の場合、軽質留分中の直鎖状炭化水素の生成量が 16vol%増大し、共熱分解反応により多くの基礎化学品に転換させるには、昇温プロファイルの制御が重要な因子だと考えられる。

表１　軽質留分中の各成分のマテバラ把握結果

分類 [単位：Vol.%]	【実測値】VR+HDPE @低速	【計算値】VR+HDPE @低速	【実測値】VR+HDPE @急速	【計算値】VR+HDPE @急速
（直鎖状炭化水素）	89.0	87.5	73.0	73.2
（環状炭化水素）	3.6	3.2	11.2	11.3
脂肪族炭化水素　小計	92.6	90.6	84.2	84.6
芳香族炭化水素	3.9	5.0	9.5	9.9
ヘテロ化合物	3.2	4.0	6.1	5.2
不明	0.4	0.3	0.2	0.2
合計	100.1	99.8	100.0	99.9

３．２　重質留分の成分分析と反応経路推測

共熱分解反応機構の検討に当たっては、FT-ICR MS により重質留分中の各分画成分の詳細構造（炭素数と不飽和度の分布、主要成分の分子式や構成分子等）が判ることから、それらの結果から反応経路を推測し、その結果を表２に整理した。

表２　各成分の反応経路イメージ

分類	炭素数 主要成分	DBE 主要成分	各成分の反応経路イメージ
Sa	24~33	1~2	◇主にHDPE、一部VRの脂肪族成分の熱分解によって熱的に安定な飽和炭化水素を生成、二重結合も僅かに存在
1A	25~34	5~7	◇VR中の芳香環や複素環とHDPEの熱分解物の反応によりアルキル基置換単環芳香族を生成、半分程度Sを含有（主に複素環）、アルキル基の脱水素反応も併発
2A	25~40	8~11	◇単環芳香族同士の縮環反応、アルキル基単環芳香族の環化反応により、アルキル基２環芳香族を生成、半分以上Sを含有（主に複素環）、アルキル基の脱水素反応も併発
3A+	23~44	8~16	◇上記で生成したアルキル基置換２環芳香族とVR中の芳香環や複素環の縮環反応、単独環化反応により生成
Po	24~39	4~14	◇1A、2A、3A＋の芳香環、複素環同士の縮環反応、架橋反応により生成（不飽和度の低い分子が多い）

注）Sa：飽和分、A：芳香族分、Po：極性レジン分

３．３　共熱分解反応機構について

VR 中の脂肪族成分と HDPE の中分子量・非晶質部分が熱分解して生成したラジカル同士が反応し、軽質留分の脂肪族炭化水素を生成、VR 中の芳香族成分と HDPE の中分子量・結晶質部分から生成したラジカル同士が反応して、重質留分の飽和脂肪族炭化水素や芳香族炭化水素等を生成したと考える。

謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託業務（JPNP14004）の結果得られたものです。ここに記し、謝意を表する。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

減圧残油との共熱分解による廃プラ化学リサイクルプロセスのためのプラスチック前処理条件の検討

（弘前大学*・東北大学**・ENEOS***・JPEC****）○吉田 曉弘*・神 美穂子*・熊谷 将吾**・中塚 康夫***・高澤 隆一****・豊岡 義行****・吉岡 敏明**

1. 緒言

近年、廃プラスチックの輸出停止に端を発して、国内での廃プラリサイクル率の向上が求められている。特に、埋め立てや焼却に比べて環境親和性の高いケミカルリサイクル技術の適用拡大が望まれている。このような背景から、既存製油所設備を活用した大規模なケミカルリサイクル技術として、コーカー中で減圧蒸留残渣油（VR）とプラスチックを共熱分解する手法が提案されている[1)]。しかし、汎用樹脂はVRに溶解せず融解後も高粘度であるため、既存設備への導入に際して、原料油の流動性低下や配管閉塞を引き起こす恐れがある。そこで本研究では、汎用樹脂をVRに混和するために必要な前処理法とその条件を実廃プラ中で最も含有率の高い高密度ポリエチレン(HDPE)を対象として検討した。

2. 実験

HDPEの前処理は、ガラス製内筒に入れた15 gのHDPE (Mw = 150,000)をAr雰囲気下としたステンレス製容器中で所定の温度、時間で加熱することで行った。触媒を使用する場合は、1.5 g の粒状触媒をHDPE と共にガラス製内筒に加えた。また、反応中に生じるガス生成物は随時ガスバックに捕集し、反応中の圧力を大気圧とした。反応後に生じたガス、オイル、固形物(以後、前処理物と記す)は、それぞれ計量して重量分率を算出した。加えて、前処理物についてはDSC, GPCにより、融点、分子量を測定した。さらに、減圧蒸留残渣油（VR）との混合性を評価し、混合物の動粘度を測定した。

3. 結果及び考察

温度、時間、触媒の有無を操作因子として、様々な条件でHDPEの前処理を行った。βゼオライト触媒を使用した場合、350°C 10 時間の前処理で、Mw = 58,000 の前処理物を62%の収率で得た。しかし、この前処理物は原料HDPEと同様に硬質であり、VRとの混合が困難であった。そこで、更なる前処理物の分子量低下を期待し、375°C 10 時間の前処理を行ったところ、HDPE の全量がガスとオイルへと転換され、コーカー導入に適した前処理物は生成しなかった。これは、マイクロ孔が発達したゼオライト上では、HDPEを構成するポリマー分子よりも、HDPEが分解して生じた小分子の方が細孔内拡散により高い反応性を示すことから、過分解が容易に起こることを示す。

一方、無触媒下での前処理についても検討したところ、400°C 10 時間の前処理により、Mw = 2,600 の前処理物が 75%の収率で得られた。さらに反応時間を2.5 及び5 時間に短縮したところ、前処理物収率がそれぞれ98%及び95% (Mw = 18,000 及び11,000)へと向上した。この結果から、無触媒下での加熱処理でコーカー導入に適した前処理物が高収率で得られること、また加熱時間により前処理物の平均分子量を調整できることが明らかになった。実際に、Mw = 6,200 の前処理物はVRとの良好な混合性を示し、冷時も流動性を示した(図1)。また、VRとの混合物の溶融時の動粘度は前処理により1/20に低下し、VR単独時と同程度となった。これらの結果から、前処理によりプラスチックの既存製油所設備への投入可能性が向上することが示された。

発表時には、上記の結果の他、実廃プラの前処理やコーカー導入が忌避される物質への対策についても述べる。



図 1. VRとHDPE及びHDPE前処理物の混合(HDPE及びHDPE前処理物の添加率30wt%).

4. 謝辞

本成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務(JPNP14004)の結果得られたものである。

1) 吉岡敏明, 熊谷将吾, 齋藤優子, ペトロテック, 43, 250 (2020).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

廃プラスチックのケミカルリサイクルに向けた プラスチック溶解技術の開発

（コスモ石油）千代田 範人（ちよだ のりひと）・○難波 照代（なんば てるよ）・佐々木 里香（ささき りか）

1．緒言

近年、プラスチックのリサイクルはカーボンニュートラルや海洋プラスチック問題の観点から関心が高まっている。中でもケミカルリサイクルは、多様な原料や用途への展開が可能である点で注目されており、コークス炉での分解[1]やガス化[2]により化学製品への転換方法が提案、実用化されている。

我々は新たなケミカルリサイクル方法として、既存石油精製装置の活用を検討しているが、固体の廃プラスチックを処理するためには液状化する必要がある。

そこで本検討では、プラスチックの溶解方法においてハンセン溶解度パラメータ(HSP値)を指標に検討した結果を報告する。

2. 実験

2-1. 試料

供試試料には、ポリスチレン(PS)、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)を用い、溶媒は石油精製装置から留出する2種の炭化水素油を使用した。

2-2. 各プラスチックのHSP値算出

HSP値が既知の22種類の純試薬を用いて180℃におけるプラスチックの溶解性試験を実施した。溶解性試験は溶媒をプラスチックの融点以上の温度に加熱後、各プラスチックペレットを溶媒に対して5wt%投入、30分間加熱攪拌し、溶解状態を目視で確認した。その結果より溶解性指標を求め、Hansen球法により各プラスチックのHSP値を算出した。

2-3. 炭化水素油のHSP値算出

25℃における溶解性試験より溶解性指標を求め、Hansen 球法により HSP 値を算出、温度補正により180℃における HSP 値を推算した[3]。

2-4. プラスチックの溶解評価

2-2.の溶解性試験と同様の評価方法で実施した。

3. 結果

3-1. 各プラスチックおよび炭化水素油のHSP値

図1に各プラスチックのHansen球と炭化水素油A,BのHSP値をプロットした三次元グラフを示す。各プラスチックのHansen球には重なり合う部分が存在することから、単一の溶媒ですべてのプラスチックを溶解することができる可能性が示唆された。

今回使用した炭化水素油 A,B の HSP 値プロットは、各プラスチックの Hansen 球の重なりの内部に存在することからプラスチックを溶解可能と想定し、溶解試験により確認を行った。

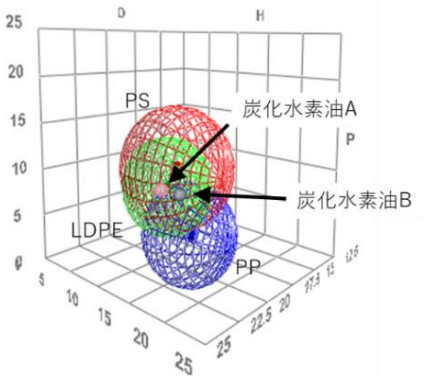


図 1　各プラスチックの Hansen 球と炭化水素油 A,B の HSP 値

3-2. プラスチック溶解試験

図2は炭化水素油BにPEを溶解した溶解油の状態を示す。いずれの炭化水素油においても固体のプラスチックは確認できず、PEが完全に炭化水素油に溶解した。これはPP、PSでも同様の結果であり、HSP値から推定した結果と一致した。

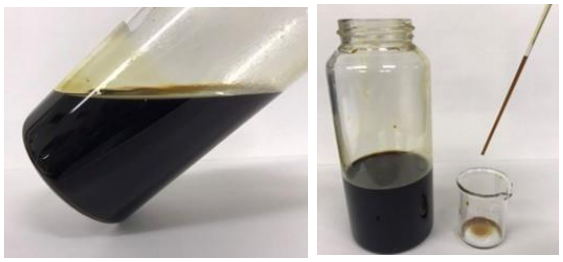


図 2　PE が溶解した炭化水素油 B

4. 結言

HSP値を活用することで各種プラスチックを温和な条件で溶解可能な溶媒を選定することが可能となる。溶解、液状化により既存石油精製装置で廃プラスチックが処理できる可能性が示唆された。

1)　加藤健次ら, *新日鉄技報*, **384**, 69(2006)
2)　井原貴行, *化学工学*, **85(3)**, 171(2021)
3)　Laurie L. Williams, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 4967(2004).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

FCC 装置を活用した廃プラスチックのケミカルリサイクル

（コスモ石油）○千代田 範人（ちよだ のりひと）・難波 照代（なんば てるよ）・佐々木 里香（ささき りか）

1. 緒言

近年、プラスチックリサイクルに大きな関心が集まっている。石油資源の浪費や焼却処理による CO_2 排出問題に加えて、プラスチックごみが海洋環境に影響を及ぼし人体への影響が懸念される事態になっていることなどが挙げられる。

中でもケミカルリサイクルは、サーマルリサイクルと比較して CO_2 排出量が抑制でき、マテリアルリサイクルと比較して多様な原料や用途への展開が可能である点で注目されている。

これまで、ケミカルリサイクル方法としてコークス炉での分解油から化学品を得る方法 [1]や部分酸化により生成した合成ガスを原料に化学品を製造する方法 [2]が実用化されている。

本研究では、既存 FCC 装置を活用し高分子化合物であるプラスチックを分解、軽質オレフィン等の石化基礎原料を直接製造することを目的とした。

2. 実験

2-1. 原料油

石油精製装置から留出する炭化水素油にプラスチックペレット（低密度ポリエチレン（LDPE）およびポリスチレン（PS））を 5wt%溶解させたプラスチック溶解油を用いた。

2-2. 触媒

触媒は当社開発触媒を使用している FCC 装置の平衡触媒を用いた。

2-3. 触媒活性評価

触媒活性評価には ACE-MAT 装置を用いた。

生成油中の 28℃～190℃をナフサ留分、190℃以上を LCO 留分、350℃以上を SLO 留分とし、転化率は、「100-(LCO+SLO 得率)」(mass%)として算出した。

3. 結果

表 1 に LDPE 溶解油および PS 溶解油を用いて ACE-MAT 評価による分解反応を行った結果を示す。

溶剤と溶解したプラスチックはそれぞれの分解反応に影響を及ぼさず加成性が成り立つと仮定し、溶剤 100%評価結果を用いてプラスチック溶解油中の溶剤の影響を除外し、プラスチックのみの分解性として示した。

プラスチック種の違いにより分解反応で得られる生成物に差異が生じた。PS はナフサ留分のみが増加したのに対し、LDPE ではナフサ留分に加え LPG の増加も確認できた。

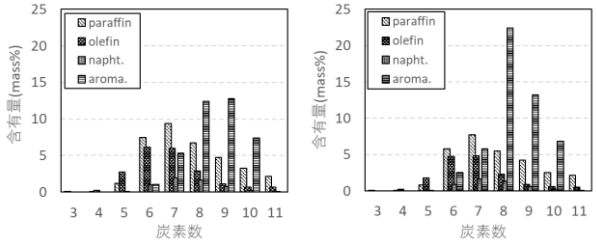
また、図 2 には分解反応で得られたナフサ留分の組成分析結果を示す。ただし、この結果は溶剤の影響を除外していない。

ナフサ組成に関してもプラスチック原料の種類による違いが見られた。LDPE では主にパラフィンやオレフィンなどの脂肪族炭化水素類が生成したのに対し、PS では C_8 芳香族（主にエチルベンゼン）が増加していることを確認した。

いずれのプラスチックにおいても LPG やナフサ留分まで分解が進行しており、既存の FCC 装置・条件で軽質オレフィンや芳香族等の石化基礎原料を製造できることが示唆された。

表 1　プラスチック溶解油の評価結果

プラスチック種		LDPE	PS
転化率	mass%	+ 4.1	+ 4.2
Dry Gas	mass%	+ 0.1	+ 0.1
C3	mass%	+ 0.3	+ 0.2
C4	mass%	+ 0.7	+ 0.2
Naphtha	mass%	+ 2.4	+ 2.8
LCO	mass%	+ 0.2	± 0.0
SLO	mass%	+ 0.7	+ 0.8
Coke	mass%	+ 0.5	+ 1.0



(A) LDPE 溶解油　　(B) PS 溶解油

図 1　ナフサ留分の組成分析結果

4. 結言

既存の FCC 装置条件でプラスチックは分解し、軽質オレフィンやナフサ留分に転換、石化基礎原料化できることが確認された。

1) 加藤健次ら, *新日鉄技報*, **384**, 69(2006)
2) 井原貴之, *化学工学*, **85(3)**, 171(2021)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

インターナショナル sess.

[2A01-02] インターナショナル sess.(4)

座長:霜田 直宏(徳島大学)

2021年11月12日(金) 09:00 〜 10:00 A会場 (函館アリーナ 会議室A)

[2A01] [Invited] Heterogeneous catalytic conversion of C1 gas to value-added chemicals

○Baek Jayeon[1] （1. Korea Institute of Industrial Technology (KITECH)）

09:00 〜 09:30

[2A02] 【招待】フェノールの酸化のためのマイクロポーラスチタノシリケート触媒の創製

○稲垣 怜史[1] （1. 横浜国立大学）

09:30 〜 10:00

©公益社団法人 石油学会

Heterogeneous Catalytic Conversion of C1 Gas to Value-added Chemicals

(Korea Institute of Industrial Technology 1*) ○Jayeon Baek 1*

1. Introduction

Valorization of C1 gases including CO, CO_2, and CH_4 to useful chemicals is one of the carbon-neutral strategies and it supports a process of global consensus on climate change. This talk will cover three subjects of oxidative carbonylation of alcohols, CO_2 hydrogenation, and CH_4 selective oxidation using heterogeneous catalysts. The main target product from CO_2 hydrogenation and CH_4 selective oxidation is methanol and dialkyl carbonate through oxidative carbonylation of alcohol. These strategic developments are underway for practical applications.

2. Experimental

Metal−organic framework (MOF) based catalyst was used for the synthesis of methanol. Specifically, we reported a catalyst where Cu nanoparticle (NP) is encapsulated inside a Zr(IV)-based MOF denoted as Cu⊂UiO-66, UiO-66 [$Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6$, BDC = 1,4-benzenedicarboxylate], for CO_2 hydrogenation to methanol. For the methane oxidation to methanol, postsynthetic modification of MOF-808 [$Zr_6O_4(OH)_4(BTC)_2(HCOO)_5(H_2O)_1(OH)_1$, BTC = benzenetricarboxylate] was conducted where formate, water, or hydroxide molecules is replaced with imidazole-based ligand followed by Cu(I) insertion.

Se catalyst as well as tertiary amine base was utilized for the oxidative carbonylation of alcohol to methanol.

3. Results and Discussion

We show that the activity and selectivity of Cu catalyst can be promoted by a Zr-based MOF, UiO-66, to have a strong interaction with Zr oxide secondary building units (SBUs) of the MOF for CO_2 hydrogenation to methanol. These interesting features are achieved by a catalyst composed of 18 nm single Cu nanoparticle (NP) encapsulated within single crystal UiO-66 (Cu⊂UiO-66) (Fig.1). The performance of this catalyst construct exceeds the benchmark $Cu/ZnO/Al_2O_3$ catalyst and gives a steady 8-fold enhanced yield and 100% selectivity for methanol.

On the other hand, we show that, by selection of MOF with appropriate structure and topology, MOF-808 can be utilized as a scaffold to host and stabilize highly active copper−oxygen complexes, bis(μ-oxo) dicopper species, ligated to biologically relevant imidazole moieties including L-histidine (His), 4-imidazoleacrylic acid (Iza), and 5-benzimidazolecarboxylic acid (Bzz) inspired by pMMO. The catalysts show high selectivity for methane oxidation to methanol under isothermal condition at 150 °C (Fig.2).

Finally, we have developed the platform catalyst for the oxidative carbonylation of C1-C3 alcohols to corresponding dialkyl carbonate with the highest TOF value and also can replace corrosive Cu halide catalyst which is conventional catalyst (Fig.3). Especially, the synergistic effect between Se and base was revealed by density functional theory (DFT) calculations.

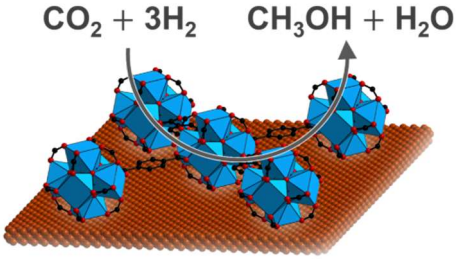


Fig.1. Selective hydrogenation of carbon dioxide to methanol via Cu nanoparticle encapsulated UiO-66.

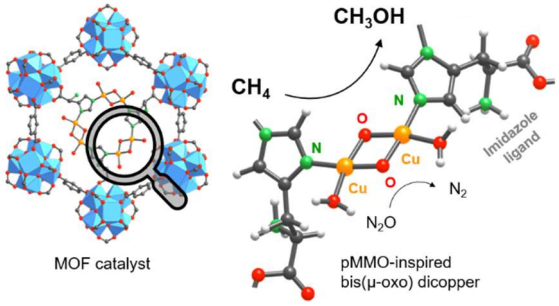


Fig.2. pMMO-inspired MOF catalyst to synthesize methanol from methane.

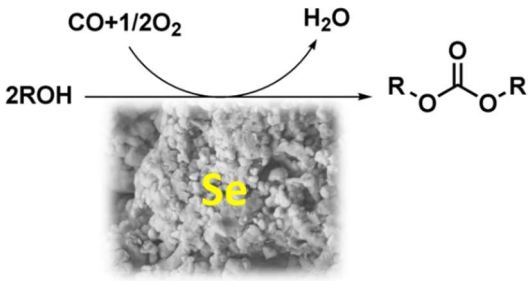


Fig.3. Oxidative carbonylation of alcohol to dialkyl carbonate through Se catalyst.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

Development of microporous titanosilicate catalyst for the oxidation of phenol with H_2O_2

(YOKOHAMA National Univ.) Satoshi INAGAKI

1. Introduction

Titanosilicates with ordered microporosity are highly efficient catalysts for the selective oxidation of various organic substrates with H_2O_2 as an oxidant. It is well-known that titanium silicalite-1 (TS-1) with **MFI** topology (10-ring straight channel, 0.51 × 0.55 nm; 10-ring sinusoidal channel, 0.53 × 0.56 nm) is an industrially useful catalyst for the oxidation of phenol, the ammoximation of cyclohexanone, and the epoxidation of propylene.

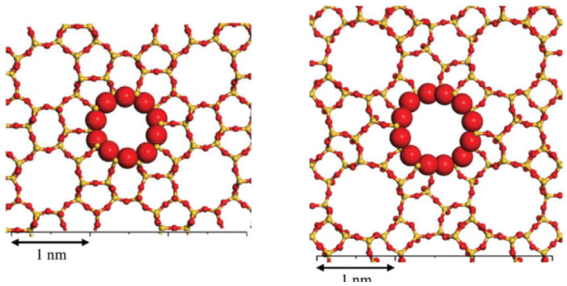
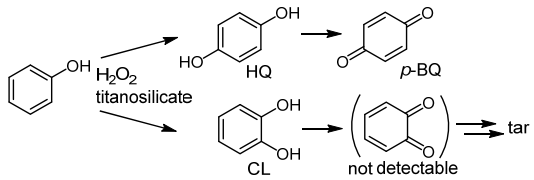


Figure 1. Projections of the (a) 10-ring window (0.51 × 0.55 nm) in TS-1 (**MFI** viewed along [010]) and (b) 12-ring window (0.64 × 0.68 nm) in Ti-MCM-68 (**MSE** viewed along [001]). The ionic radii of oxygen and silicon in the center of each figure are 0.135 and 0.04 nm, respectively.

Our group has proposed the preparation of [Ti]-MCM-68[1–4] and [Ti]-YNU-2[5–6], which consist of **MSE** topology (12-ring channel, 0.64 × 0.68 nm; 10-ring window, 0.52 × 0.58 nm), and their catalytic use in the oxidation of phenol. In this paper, it is reviewed that improving the hydrophobicity of titanosilicate catalysts gives rise to high catalytic activity and *para*-selectivity in the oxidation of phenol.



Scheme 1. The oxidation of phenol with H_2O_2.

2. Preparation of [Ti]-MCM-68[1)]

The synthesis of [Al]-MCM-68 was possible only under hydrothermal conditions using *N*,*N*,*N*′,*N*′-tetra ethylbicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3:5,6-dipyrrolidinium diiodide, $TEBOP^{2+}(I^-)_2$, as the organic structure-directing agent (OSDA). The gel composition window for the successful crystallization of the pure [Al]-MCM-68 is very narrow, and the Si/Al ratio of the product is limited to the range of 9 to 12. In the case of the titanosilicate version, direct crystallization of [Ti]-**MSE** is still difficult. On the other hand, the two-step post-synthetic modification, dealumination by acid treatment followed by gas-phase Ti insertion using $TiCl_4$ as the Ti source, can be produced from [Al]-MCM-68 into [Ti]-MCM-68. The DR/UV-vis spectra of [Ti]-MCM-68 showed a sharp peak at ca. 210 nm (due to tetra-coordinated Ti) without any broad shoulder peaks at 250−290 nm (assignable to penta- and/or hexa-coordinated Ti). This means that most of Ti atoms can be incorporated into the **MSE** framework via $TiCl_4$ treatment.

In the oxidation of phenol (see Table 1), activity of the as-prepared [Ti]-MCM-68 was relatively lower than TS-1, but *para*-selectivity of the [Ti]-MCM-68 was prominent. The 12-ring of this catalyst should be suitable for the diffusion of a molecule of a single aromatic ring compound with the assistance of intersected 10-rings. It should be noted that the total yield in calcined [Ti]-MCM-68 was significantly greater than that in as-prepared Ti-MCM-68 and TS-1. Water adsorption isotherm measurements suggested that this improvement in catalytic activity was due to an increase in hydrophobicity (Figure 2).

Table 1. Oxidation of phenol with H_2O_2 over titanosilicates[a]

Catalyst	Si/Ti[b]	TON[c]	Yield (%)[d]				*p*-Sel.
			Total	HQ	CL	*p*-BQ	(%)[e]
[Ti]-MCM-68_as	62	111	13.9	8.2	5.3	0.4	62
[Ti]-MCM-68_cal	72	478	52.5	36.3	12.8	3.4	76
TS-1	44	140	24.3	12.7	10.4	1.1	57

a. Reaction conditions: catalyst, 20 mg; phenol, 21.25 mmol; H_2O_2, 4.25 mmol, H_2O, 17.9 mmol; temperature, 100°C; time, 10 min.
b. The Ti content per a gram-catalyst was determined by ICP-AES analysis.
c. Turnover number = moles of [HQ + CL + *p*-BQ] per mole of Ti site.
d. Product yields based on added H_2O_2.
e. Selectivity to *para*-isomers of dihydroxybenzenes and quinones (moles of [HQ + *p*-BQ] per moles of [HQ + CL + *p*-BQ]).

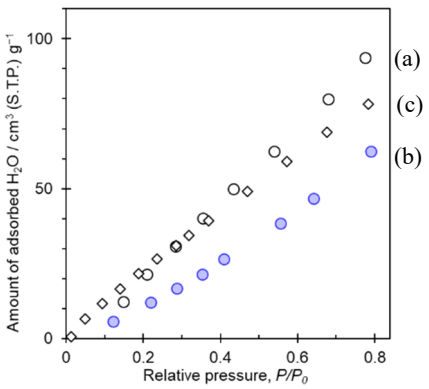


Figure 2. H_2O adsorption isotherms (25°C) of (a) [Ti]-MCM-68_as, (b) [Ti]-MCM-68_cal, and (c) TS-1.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

3. Improvement of *para*-selectivity using the additive[2)]

Table 2 lists typical results for the oxidation of phenol over titanosilicate catalysts upon the addition of EtOH. The addition of EtOH in the [Ti]-MCM-68_cal system resulted in high total yield and *para*-selectivity. The hydrophobic [Ti]-MCM-68_cal containing only a trace amount of external Si–OH groups could interact with a lower amount of EtOH, resulting in a much more hydrophobic external surface, without pore narrowing, that helped guide phenol molecules into the 12-ring micropores and to allow shape-selective reactions to occur.

Table 2. Oxidation of phenol with H_2O_2 over titanosilicates[a]

Catalyst	Ti content (mmol/g)[b]	Additive	TON[c]	Yield (%)[d]				*p*-Sel. (%)[e]
				Total	HQ	CL	*p*-BQ	
[Ti]-MCM-68_as	0.235	neat	90	10.0	6.5	3.5	0.0	65.0
		EtOH	134	15.2	14.0	1.2	0.0	92.0
[Ti]-MCM-68_cal	0.241	neat	314	35.0	26.3	7.6	1.2	78.3
		EtOH	446	49.2	45.8	3.4	0.0	93.1
TS-1	0.373	neat	90	15.2	8.6	6.0	0.0	56.8
		EtOH	27	4.8	3.5	1.4	0.0	71.9

a. Reaction conditions: catalyst, 20 mg; phenol, 21.25 mmol; H_2O_2, 4.25 mmol, H_2O, 17.9 mmol, EtOH, 86.8 mmol; temperature, 70°C; time, 60 min.
b–e. as in Table 1.

4. Hydrothermal synthesis of (Ti,Al)-MCM-68[3)]

The first step in the synthesis of the Ti-containing **MSE**-type material is the preparation of the aluminosilicate gel containing titanium tetrabutoxide ($Ti(OBu^n)_4$) diluted with aqueous H_2O_2 solution. When the gel containing the Ti-source and H_2O_2 was statically heated in an autoclave at 160°C for 16 days, a white precipitate was obtained in high yield. After calcination at 650°C for the removal of occluded OSDA, the framework structure was retained with high crystallinity.

As confirmed by ICP-AES analysis, solid-state ^{27}Al MAS NMR spectroscopy, and UV-vis spectroscopy, both Al and Ti atoms were involved in the framework of the pristine sample, named (Ti, Al)-MCM-68.

It should be noted that the selective removal of Al from (Ti,Al)-MCM-68 occurred during the acid treatment, while most Ti species were intact. The UV-vis spectrum of (Ti)-MCM-68, which is selectively dealuminated sample, indicates that tetrahedral Ti species remain during the acid treatment, and there is no signal corresponding to extra-framework Ti species (240−260 nm).

Unfortunately, the catalytic activity of (Ti)-MCM-68 was as low as that of (Ti,Al)-MCM-68, probably due to their hydrophilic nature. Such hydrophilicity could be caused by silanol nests generated through dealumination from tetrahedral $Al(OSi)_4$ sites in the zeolite framework.

The (Ti)-MCM-68 calcined at 650°C is designated as (Ti)-MCM-68_cal, and it showed improved catalytic activity and selectivity, because of enhanced hydrophobicity.

Table 3. Oxidation of phenol with H_2O_2 over titanosilicates[a]

Catalyst	content (mmol/g)[b]		TON[c]	Yield (%)[d]				*p*-Sel. (%)[e]
	Ti	Al		Total	HQ	CL	*p*-BQ	
(Ti,Al)-MCM-68	0.16	1.34	56	4.2	0.8	2.8	0.6	33.3
(Ti)-MCM-68_as	0.15	<0.1	72	5.0	1.5	3.0	0.0	23.4
(Ti)-MCM-68_cal	0.15	<0.1	312	22.1	5.8	8.6	7.8	61.5

a. Reaction conditions: catalyst, 20 mg; phenol, 21.25 mmol; H_2O_2, 4.25 mmol, H_2O, 17.9 mmol, EtOH, 86.8 mmol; temperature, 70°C; time, 60 min.
b–e. as in Table 1.

5. Preparation of [Ti]-MCM-68 under mild conditions[4)]

The intense reactivity of $TiCl_4$ with moisture, even at room temperature, is a serious issue during this Ti insertion treatment. Therefore, a gentle Ti modification process in the liquid phase at room temperature is desirable. To introduce Ti into the site defects, commercially available "titanium(IV) chloride aqueous solution" was used as a reagent. This is a clear yellowish and viscous solution that was prepared by reacting $TiCl_4$ with excess water, and the analytical data were guaranteed as follows: Ti, 3.45 mmol g^{-1}; Cl, 8.18–9.32 mmol g^{-1}. The reaction of $TiCl_4$ with excess H_2O ideally gives a solution with a Cl/Ti molar ratio of 4; however, analytical data showed a lower value of Cl/Ti = 2.37–2.70, which indicates that some HCl was evaporated before the final solution was obtained. This aqueous solution, which is designated as Ti^{4+}/H_2O, consists of H^+, Cl^- and Ti^{4+} with various ligands such as H_2O.

Elemental analysis showed that a sufficient amount of Ti (0.20–0.22 mmol-Ti g^{-1}) was introduced into the dealuminated MCM-68 by treatment with the Ti^{4+}/H_2O at 25°C. In UV-visible spectroscopy, the as-prepared sample gave a clear peak at 210 nm, which corresponds to a tetra-coordinated Ti species at closed sites, $Ti(OSi)_4$, and a shoulder at 250 nm due to tetra-coordinated Ti species at open sites, $(OH)Ti(OSi)_3$, both of which are inside the framework. This reveals the successful incorporation of tetrahedral Ti into the silicate framework of dealuminated MCM-68 during the suitable treatment at room temperature.

Raman spectroscopy is one of the most informative techniques for evaluation of the coordination and conformation of Ti–ligand complexes. The Raman peaks of Ti^{4+}/H_2O (Fig. 3a) were entirely different from those of neat $TiCl_4$ (Fig. 3b) and $TiCl_4$/toluene (Fig. 3c). A broad band at 650 cm^{-1} and weak broad bands at 150, 340, 460, 790 and 934 cm^{-1} are assignable to $[Ti(OH_2)_6]^{4+}$ octahedra with considerable aggregation. It is reasonable to speculate that H_2O and framework oxygens behave as ligands for Ti^{4+}. The Ti^{4+} ions

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

diffuse into the 12-ring channels with repetitive ligand exchange to fill in a site defect of the silicate framework.

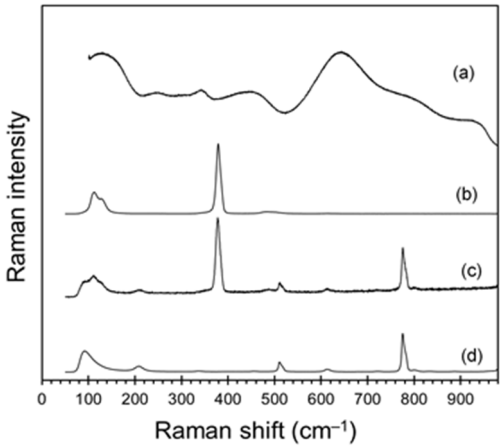


Figure 3. Raman spectra (532 nm laser) of (a) Ti^{4+}/H_2O, (b) neat $TiCl_4$, (c) $TiCl_4$/toluene, and (d) toluene.

[Ti]-MCM-68_Ti^{4+}/H_2O_as exhibited a meaningful product yield (11.4%) with subtle *para*-selectivity (61.2%). This behavior clearly shows the potential of the preparation methodology with mild treatment conditions using Ti^{4+}/H_2O at room temperature, and strongly supports the spectroscopic results suggesting the incorporation of 4-coordinated Ti species into the **MSE** framework with such a mild treatment. The reaction over Ti-MCM-68_Ti^{4+}/H_2O_cal obtained after thermal treatment at 650°C gave significantly enhanced total yield (88.9%) and *para*-selectivity (76.3%), due to improvement of the hydrophobicity.

Table 4. Oxidation of phenol with H_2O_2 over titanosilicates[a]

Catalyst	Ti content (mmol/g)[b]	TON[c]	Yield (%)[d]				*p*-Sel. (%)[e]
			Total	HQ	CL	*p*-BQ	
[Ti]-MCM-68 _Ti^{4+}/H_2O_as	0.206	12	11.4	5.1	4.4	1.8	61.2
[Ti]-MCM-68 _Ti^{4+}/H_2O_cal	0.214	832	88.9	58.9	21.0	9.0	76.3

a. Reaction conditions: catalyst, 20 mg; phenol, 21.25 mmol; H_2O_2, 4.25 mmol, H_2O, 17.9 mmol; temperature, 100°C; time, 60 min.
b–*e*. As in Table 1.

Acknowledgements

This work was financially supported in part by Grants-in-Aid for Scientific Research (no. 23760741, 15H04185 and 15K14221) from JSPS, and CONCERT-Japan (JPMJSC18C4) from JST. I am grateful to Professor Y. Kubota (YNU) and Honorary Professor T. Tatsumi (Tokyo Tech).

References

1) Y. Kubota *et al.*, *Chem. Commun.*, 6224 (2008).
2) S. Inagaki, *et al.*, *Green Chem.*, **18**, 735 (2016).
3) Y. Ikehara *et al.*, *Chem. Lett.*, **46**, 1842 (2017).
4) S. Inagaki *et al.*, *RSC Adv.*, **11**, 3681 (2021).
5) Y. Koyama *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1042 (2008).
6) M. Sasaki *et al.*, *ACS Catal.*, **4**, 2653 (2014).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

インターナショナル sess.

[2A03-05] インターナショナル sess.(5)

座長:田村 正純(大阪市立大学)

2021年11月12日(金) 10:15 ～ 11:00 A会場 (函館アリーナ 会議室A)

[2A03] オレフィンメタセシス重合のためのイミド配位ニオブ錯体の合成と触媒活性への配位子効果

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

10:15 ～ 10:30

[2A04] Depolymerization of Lignin by Using Ionic Liquid and Ethylene Glycol

○Peng Mingming[1]、Nakabayashi Manaka[1]、Qian Eika[1] （1. Tokyo University of Agriculture and Technology）

10:30 ～ 10:45

[2A05] Aerobic oxidation of concentrated acetal-protected 5-HMF solutions to FDCA using nitrogen-doped carbon-supported cobalt as a non-noble metal catalyst

○Jan Wiesfeld[1], Atsushi Fukuoka[1], Kiyotaka Nakajima[1] （1. iCAT, Hokkaido University）

10:45 ～ 11:00

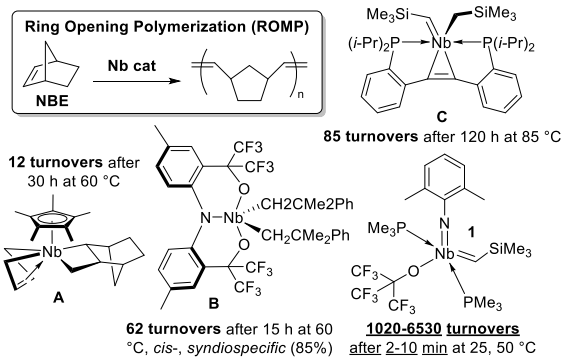
©公益社団法人 石油学会

Imido(niobium) Complexes Catalysts for Olefin Metathesis Polymerization

(都立大院理) ○Kanchana Chatchaipaiboon and Kotohiro Nomura*

1. Introduction

Ring opening metathesis polymerization (ROMP) has been widely used in synthesis of advanced materials, and high oxidation state early transition metal carbene (alkylidene) complexes play an essential role as catalyst. Development of the niobium catalysts has been an attractive subject due to a promising possibility, however, reported examples have been limited such as metallacycle (**A**, **Scheme 1)**, dialkyl complex containing chelate ligand (**B**) and alkyl, alkylidene complex (**C**). Noteworthy, only imido-alkylidene complex (**1**) exhibited promising catalytic performances and proceed in a living manner.[1] We thus explored more details to develop the alkylidene complexes for the catalyst not only for ROMP of norbornene (NBE), but also for low strain monomers.



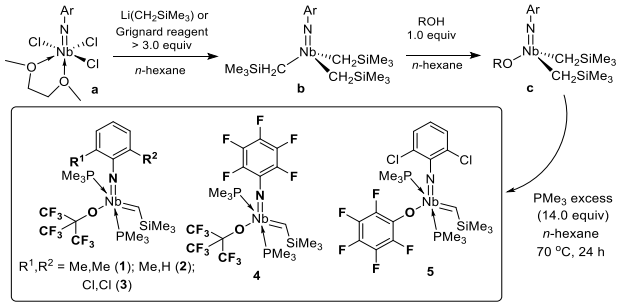
Scheme 1

2. Experimental

All experiments were carried out under nitrogen atmosphere in the drybox. Molecular weights and the molecular weight distributions in the resulting polymers were measured by GPC.

3. Results and discussion

The alkoxy alkylidene complexes, Nb(CHSiMe$_3$)-(NAr)[OC(CF$_3$)$_3$](PMe$_3$)$_2$, [Ar = 2,6-Me$_2$C$_6$H$_3$ (**1**), 2-MeC$_6$H$_4$ (**2**), 2,6-Cl$_2$C$_6$H$_3$ (**3**), 2,6-F$_2$C$_6$H$_3$ (**4**)] and the phenoxy analogue, Nb(CHSiMe$_3$)(N-2,6-Cl$_2$C$_6$H$_3$)-(OC$_6$F$_5$)(PMe$_3$)$_2$ (**5**) could be isolated from the dialkyl complexes by α-hydrogen elimination upon heating in *n*-hexane in the presence of excess PMe$_3$ (**Scheme 2**). All complexes were fully characterized by NMR spectra and elemental analysis. The results for ROMP of NBE in toluene are summarized in **Table 1**.



Scheme 2

Complexes **1-5** exhibited remarkable activities for ROMP of NBE at 25 °C and activities increased at high temperature, clearly suggesting that the activity can be tuned by the ligand modification of imido and anionic donor ligands. Note that **4** and **5** exhibited rather high activities and reached completion even under low catalyst loading at 50 °C. Moreover, activities in ROMPs of NBE derivatives by alkoxy analogues (**1-3**) were higher than those in the ROMPs of NBE.[2] Also note that these Nb-alkylidene complexes enable ROMP of low strain monomers as the first demonstration by Nb. More details will be introduced in the symposium.

Table 1. ROMPs of NBE by **1-5**. [a]

cat. (μmol)	temp / °C	time / min	yield / %	TOF[b] / sec^{-1}	M_n[c] ×10^{-5}	M_w /M_n[c]	*cis*[d] / %
1 (0.3)	25	5	66	15.5	15.3	1.14	70
2 (0.3)	25	5	49	11.6	6.90	2.09	56
3 (0.3)	25	5	51	12.0	6.47	2.14	--
4 (0.2)	25	5	83	29.2	7.38	2.46	59
5 (0.2)	25	5	95	33.7	8.88	2.72	47
1 (0.3)	50	2	90	52.9	60.9	1.61	--
2 (0.5)	50	2	91	32.0	7.59	2.14	58
3 (0.5)	50	2	88	31.2	10.4	2.02	68
4 (0.2)	50	0.5	>99	353	8.25	2.78	62
5 (0.2)	50	0.5	>99	353	15.3	2.48	48

[a] Conditions: toluene 4.8 mL, NBE 2.12 mmol (initial monomer conc. 0.44 mmol/mL). [b]TOF = TON/time. [c]GPC data in THF vs polystyrene standards. [d]Estimated by ^{1}H NMR speatra.

References

(1) (a) K. Wised, K. Nomura, *Organometallics*, **2016**, *35*, 2773-2777. (b) Izawa, I.; Nomura, K. *Macromolecules*, **2020**, *53*, 5266.
(2) Chatchaipaiboon, K.; Nomura, K. *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **2021**, *64(5)*, 238-244.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

Depolymerization of Lignin by Using Ionic Liquid and Ethylene Glycol

(Tokyo University of Agriculture and Technology) ○Mingming Peng, Manaka Nakabayashi, Eika. W. Qian

1. Introduction

Lignin, as an important component in lignocellulosic biomass, has been considered as a potentially renewable carbon resource due to its polyphenolic structure.[1] The hydrothermal liquefaction of lignin into production of high-value aromatics, i.e., phenol, benzene, toluene, xylene, vanillin, etc., is a very promising way to sustainable utilization of lignin. Ionic liquids (ILs) as novel medium showed many unique characteristics, like hydrophilicity/hydrophobicity, solvation power, etc. It provided a very useful solution for the products extraction and low energy separation after the reaction. Ethylene glycol (EG) as an alcoholic solvent gives a very good solubility for lignin, but also it is very vital to improve the aromatics yield as a stabilization agent. In this study, the catalytic depolymerization for lignin and lignin model compounds by using the synergic catalysis of [Apy]OH-NaCl in EG and ILs co-solvents were developed on a continuous flow fixed-bed reactor.

2. Experimental section

Lignin model compounds were purchased from Tokyo Chemical Industries. Ionic liquids N-allylpyridinium chloride ([APy]Cl) was synthesized according to our previously described methods.[2,3] The depolymerization of lignin and lignin model compounds were carried out in a continuous flow fixed-bed reactor. Five kinds of substances, lignin or lignin model compounds, ILs, NaOH, H_2O, and EG with different mass ratio, were premixed at room temperature. The flow rate was set at 2.5 ml/h. The reactor temperature was 180 ℃. The unreacted lignin after the reaction was precipitated by acetonitrile, and the liquid products were extracted by ether after adjusting the pH value to 2, and analyzed by GC-FID and GC-MS.

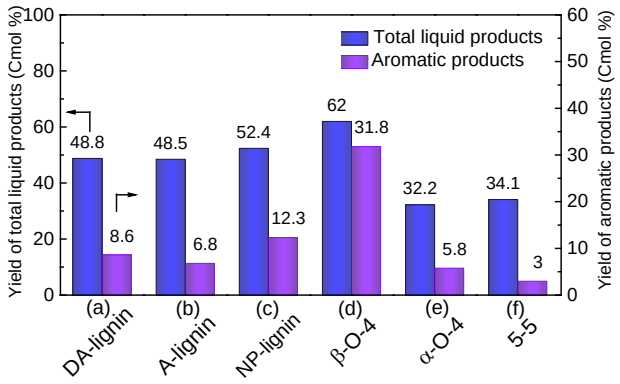


Figure 1. Catalytic depolymerization results of different categories of lignin and lignin model compounds. Reaction conditions: Temp. 180 ℃; flow rate, 2.5 ml/h.

3. Results and discussion

Figure 1 showed the reaction results of lignin and lignin model compounds depolymerization. The liquid products contained monoaromatics and other aliphatic compounds. The main aromatic products included 4-methyl-benzaldehyde, guaiacol, and 3-Methylbenzyl alcohol, etc. NP-lignin (sodium lignosulfonate) present the highest yields of liquid products and aromatic compounds in all lignin. DA-lignin (dealkaline lignin) and A-lignin (alkaline lignin) both obtain similar results, regardless of the presence or absence of sodium ions. β-O-4 model compound presented a higher aromatic yield than α-O-4 and 5-5, which proved the C-O bond was easily cracked in the reaction condition. Most of aromatic products in lignin depolymerization probably came from the cracking of β-O-4 linkage.

1) Zakzeski J., Bruijnincx P. C. A., Jongerius A. L., Weckhuysen B. M., *Chem. Rev.*, **110**, 3552 (2010).
2) Wang X., Wang N., Nguyen T. T., Qian E. W., *Ind. Eng. Chem. Res.* **57**, 49, 16995 (2018).
3) Wang X., Luo Y., Qian M., Qian E.W., *Sustainable Energy Fuels*, **4**, 1409 (2020).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

Aerobic oxidation of concentrated acetal-protected 5-HMF solutions to FDCA using nitrogen-doped carbon-supported cobalt as a non-noble metal catalyst.

(Hokkaido Univ.) ○ Jan Wiesfeld, Atsushi Fukuoka, Kiyotaka Nakajima*

1. Introduction

The copolymer of bio-based FDCA and ethylene glycol (polyethylene furanoate, PEF) is recognized as a replacement for polyethylene terephthalate (PET). Recently, our group reported the production of FDCA in high yield (>92%) from concentrated solutions (>10 wt%) of HMF protected as its acetal with 1,3-propanediol (HMF-acetal) using a supported noble metal (gold) catalyst.[1] Here, we examined nitrogen-doped carbon-supported cobalt catalyst (Co@C-N) in a three-step approach (Fig. 1) that offers high FDCA yield and high PDO recovery in concentrated solutions.[2]

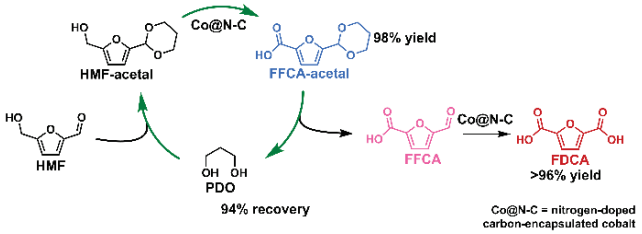


Fig. 1. Schematic representation of three-step approach.

2. Experimental method

Nitrogen-doped carbon encapsulated cobalt catalyst (Co@N-C) was prepared via pyrolysis of ZIF-67 precursor analogous to procedures described in literature.[2,3] HMF-acetal and FFCA-acetal were prepared as described in earlier works.[1] All oxidation reactions were performed in 10 mL steel batch reactors with PTFE liners. Reactors were loaded with 100 mg substrate, 100 mg Co@N-C, 2 mol. eq. Na_2CO_3 and 1 mL H_2O, pressurized with 2 MPa air, and then heated to 100 °C for a specified duration. Reaction mixtures were analyzed by HPLC using an Aminex HPX-87H column and 5 mM H_2SO_4 as mobile phase.

3. Results and discussion

Pyrolysis of ZIF-67 yielded Co@N-C containing ~37 wt% Co in both metallic and oxidic states, with an average particle size of 15 nm estimated by Scherrer equation. Kinetic data in Fig. 2 shows that stepwise oxidation of HMF-acetal proceeds selectively to DFF-acetal (k_1 = 2.7 h^{-1}) and FFCA-acetal (k_2 = 2.5 h^{-1}), together with the formation of FDCA in only very minor quantities (k_3 = 0.007 h^{-1}). This is due to the alkaline reaction medium in which the acetal does not hydrolyze, which prevents further oxidation to FDCA and byproduct formation from the reactive formyl groups in non-protected HMF, DFF, and FFCA.

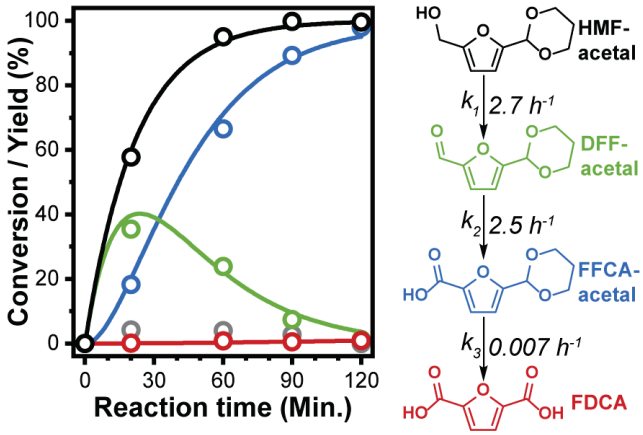


Fig. 2. Time-course plots of HMF-acetal oxidation over Co@C-N.

Deprotection of the so-formed FFCA-acetal can be performed in acidic water (pH 1), yielding FFCA and PDO in > 99.5% yields after heating the mixture at 65 °C for 4 hours (Fig 3b). Co@N-C was also effective for the oxidation of FFCA using a 10 wt% solution under similar conditions, producing FDCA in 96% yield (Fig 3c).

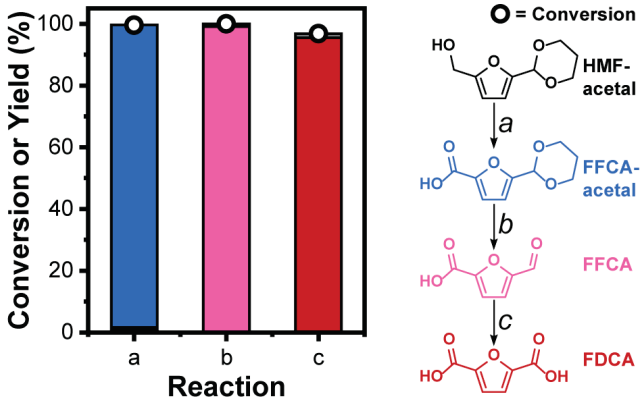


Fig. 3. Three-step approach using Co@C-N: (a) oxidation of HMF-acetal to FFCA-acetal, (b) deprotection of FFCA-acetal to FFCA, and (c) oxidation of FFCA to FDCA.

References

(1) Kim, M. et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57 (27), 8235–8239.
(2) Zhong, W. et al., ACS Catal. 2015, 5 (3), 1850–1856.
(3) Qian, J. et al., Mater. Lett. 2012, 82 (2012), 220–223.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

インターナショナル sess.

[2A06-08] インターナショナル sess.(6)

座長:吉田 暁弘(弘前大学)

2021年11月12日(金) 11:15 〜 12:00 A会場 (函館アリーナ 会議室A)

[2A06] Sugars dehydration with Nb-based mixed metal oxide catalysts

○Daniele Padovan[1], Hideki Kato[2], Atsushi Fukuoka[1], Kiyotaka Nakajima[1] （1. Institute for Catalysis, Hokkaido University, 2. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University）

11:15 〜 11:30

[2A07] イオン性液体溶媒中での非環式ジエンメタセシス重合によるバイオベースポリエステルの合成

○王 秀々[1]、Zhao Weizhen[2]、野村 琴広[1] （1. 東京都立大学、2. 中国科学院　過程工程研究所）

11:30 〜 11:45

[2A08] Reductive amination of 5-formyl-2-furancarboxylic acid to 5-(aminomethyl)furan-2-carboxylic acid

○Tat Boonyakarn[1], Jan J Wiesfeld[1], Atsushi Fukuoka[1], Takato Mitsudome[2], Kiyotaka Nakajima[1,3] （1. Institute for Catalysis, Hokkaido University, 2. Department of Materials Engineering Science, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 3. JST-MIRAI）

11:45 〜 12:00

©公益社団法人 石油学会

Sugars dehydration with Nb-based mixed metal oxide catalysts.

([1]ICAT, Hokkaido Univ.; [2]IMRAM, Tohoku Univ.; [3]JST·MIRAI)

○Daniele Padovan[1] · Hideki Kato[2] · Atsushi Fukuoka[1] · Kiyotaka Nakajima[1,3,*]

In this work we explore the utility of a mixed oxide, $YNbO_4$, for the selective dehydration of glucose into 5-hydroxymethylfurfural (HMF), an important key intermediate for biomass-based commodity chemicals. Precise control on Lewis acidity and basicity with phosphoric acid modification improved the overall characteristics of the $YNbO_4$ catalyst.

Solid Lewis acid, Heterogeneous catalysis, Biomass

nakajima@cat.hokudai.ac.jp (Kiyotaka Nakajima)

1. Introduction

Glucose is the most abundant sugar in nature and can be obtained by the hydrolysis of non-edible cellulose. Dehydration of glucose produces HMF that is an important key intermediate for biorefinery processes (Fig. 1). Phosphate/Nb_2O_5 can catalyze sugar dehydration in water *via* stepwise dehydration mechanism by water-tolerant Lewis acid sites.[1,2)] Introduction of the base character can control intrinsic Lewis acidity of Nb_2O_5, which is beneficial for the development of highly active Nb-based catalysts. Recently, $YNbO_4$ has been found to possess Lewis acid-base pairs that convert glucose to lactic acid in water.[3)] In this work we apply this material to the synthesis of HMF. Phosphoric acid impregnation on the catalyst was successfully used to tune the acid-base properties of the material.

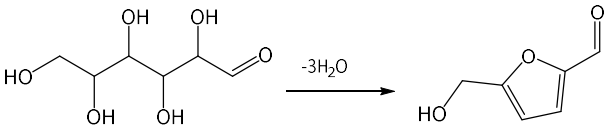


Fig. 1 Synthesis of HMF *via* glucose dehydration.

2. Experimental method

YNbO4 was prepare by a co-precipitation method, followed by calcination at 700°C.[3)] Phosphoric acid was impregnated at 150°C to obtain xP-$YNbO_4$, where x represents the number of phosphate groups per nm^2 of surface area. The catalytic reaction was performed in a pressure-resistant glass tube placed inside a thermostated oil bath. Typically, a mixture ofH2O (2 mL), 3 wt.% glucose (60 mg), NaCl (240 mg), catalyst (100 mg), and methyl tetrahydropyran (MTHP, 7 mL) was heated at designated temperatures for various times. After the reactions, aliquots were analyzed by HPLC.

3. Result and Discussion

$YNbO_4$ was impregnated with different amount of phosphate groups and tested for HMF formation (Fig. 2).

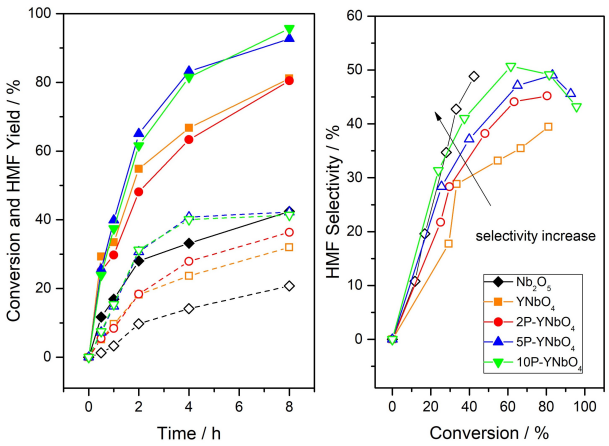


Fig. 2 Kinetics of glucose dehydration to HMF with $YNbO_4$, 2P-, 5P-, 10P-$YNbO_4$ and Nb_2O_5 catalyst.

Increasing the amount of phosphate groups positively impact both activity and selectivity. In particular, optimized 5P-$YNbO_4$ displayed a 4-fold increase of activity compared to the reference Nb_2O_5, maintaining the same level of HMF selectivity (~45-50%). $YNbO_4$ is significantly less selective compared to 5P-$YNbO_4$ (35 vs 50 %). In order to understand to role of basic sites and phosphate groups, several characterization techniques were used. ^{31}P solid-state MAS NMR showed that phosphorous was present uniquely as phosphate group esterified on the catalyst surface. However, IR analysis of pyridine-adsorbed samples showed that only Lewis acids were present and no Brønsted acids were identified, even in the presence of phosphate groups. Interestingly, $CHCl_3$-IR experiment showed that acid-base pairs present in the original $YNbO_4$ disappeared after phosphate impregnation, leading to a purely Lewis acid $YNbO_4$ material. Finally, CO_2-TPD showed total loss of basic character on P-$YNbO_4$, while NH_3-TPD showed an increase in the acid density and strength. Therefore, we conclude that introduction of phosphate groups on $YNbO_4$ likely suppresses base-promoted side reactions, increasing the HMF selectivity, and enhances the activity by increasing the acid strength and density of the Nb-derived Lewis acid centers.

References

1) K. Nakajima *et al.*, *JACS*, **133**, 133 (2011)

2) N. K. Gupta *et al.*, *ACS Catal.*, **7**, 2430 (2017)

3) M. Kim *et al.*, *ChemCatChem*, **12**, 350 (2020)

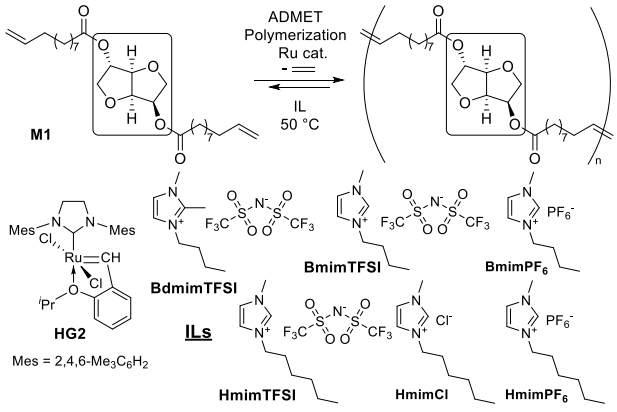
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

Synthesis of Bio-based Polyesters by Acyclic Diene Metathesis (ADMET) Polymerization in Ionic Liquid

(都立大院理*・中科院過程工程研**) ○Xiuxiu Wang*・Weizhen Zhao**・Kotohiro Nomura*

1. Introduction

Synthesis of bio-based polyesters attracts considerable attention due to utilization of abundant feedstocks as alternative of fossil fuels, as well as tunable mechanical properties and potential biodegradability in the resultant polymers.[1] The acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization with Ru catalysts, $RuCl_2(IMesH_2)(CH\text{-}2\text{-}O^iPr\text{-}C_6H_4)$ (**HG2**) generally gave rather high molecular weight unsaturated polyesters, but repetitive removal of ethylene, accompanied by-product in this condensation polymerization, was prerequisite.[2-4] Unlike organic solvents, use of ionic liquids (ILs) plays an important role as solvent to remove ethylene and dissolve the resultant polymers due to extremely low vapor pressure, high boiling point and the good dissolving ability. We herein present that synthesis of the high molecular weight polymers can be simply achieved by conducting the ADMET polymerization in ILs as solvent (Scheme 1).



Scheme 1

2. Experimental

The ADMET polymerizations of dianhydro-*D*-glucityl bis(undec-10-enoate) (**M1**) by **HG2** catalyst were conducted in ILs *in vacuo*. Molecular weights and molecular weight distributions for the resultant polymers were measured by GPC, and their microstructure was analyzed by ^{1}H NMR spectra.

3. Results and discussion

The results in ADMET polymerization of **M1** by **HG2** in a series of ILs are summarized in Table 1. It was found that these polymerizations afforded high molecular weight polymers with unimodal molecular weight distributions. The M_n value increased slightly after 6 h and the catalyst was stable under these conditions. Note that the polymerizations conducted in **BmimPF$_6$** and **HmimTFSI** afforded higher molecular weight polymers than those conducted in the others, suggesting that the M_n value was affected by kind of the ILs employed. Various ILs with different alkyl chain length and counter anions were thus employed and more details will be introduced in the symposium.

Table 1. ADMET polymerization of monomer (**M1**) with **HG2** catalyst in ionic liquids (ILs).[a]

IL	time / h	yield[b] / %	M_n[c]	M_w/M_n[c]
BmimPF$_6$	6	87	24700	1.97
BmimPF$_6$	16	89	32200	1.87
BmimTFSI	6	86	17700	1.79
BmimTFSI	16	93	23000	1.94
BdmimTFSI	6	87	20000	1.73
BdmimTFSI	16	92	23600	1.88
HmimCl	6	84	6100	1.74
HmimCl	16	91	11200	1.65
HmimPF$_6$	6	87	11600	2.15
HmimPF$_6$	16	89	19100	1.69
HmimTFSI	6	89	28600	1.76
HmimTFSI	16	93	39200	1.95

[a]Conditions: HG2 1.0 mol%, monomer 300 mg in IL 0.14 mL (initial M1 conc. 4.64 M), 50 ºC *in vacuo*. [b]Isolated yield as MeOH insoluble fraction. [c]GPC data in THF vs polystyrene standards.

References

(1) K. Nomura, N. W. B. Awang, *ACS Sustainable Chem. Eng*., **9**, 5486 (2021).

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

(3) K. Nomura, P. Chaijaroen, M.M. Abdellatif, *ACS Omega*, **5**, 18301 (2020).

(4) M. Kojima, M. M. Abdellatif, K. Nomura *Catalysts*, **11**, 1098 (2021).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

Reductive amination of 5-formyl-2-furancarboxylic acid to 5-(aminomethyl)furan-2-carboxylic acid

(Hokkaido Univ.,[1*] Osaka Univ.,[2**] JST·MIRAI[3**]) ○Tat Boonyakarn[1*], Jan J. Wiesfeld[1*], Atsushi Fukuoka[1*], Takato Mitsudome[2**], Kiyotaka Nakajima[1*,3**]

1. INTRODUCTION

5-(Aminomethyl)furan-2-carboxylic acid (AMFCA) is a potential monomer for the production of biobased aromatic or semi-aromatic polyamides. Biomass-derived 5-formyl-2-furan carboxylic acid (FFCA) can be converted to AMFCA via reductive amination as shown in Fig. 1, but no promising strategy has been developed so far. In this study we have studied reductive amination of FFCA using stable and highly active heterogeneous catalyst.

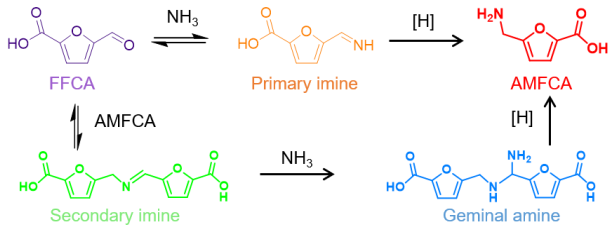


Fig. 1 Reaction pathways for the conversion of FFCA to AMFCA by reductive amination through primary imine and secondary imine.

Recently, cobalt phosphide nanorod (Co_2P) catalyst containing coordinatively unsaturated Co–Co active sites was reported as a new class of air-stable, highly active, and reusable heterogeneous catalysts for the reductive amination of carbonyl compounds to their corresponding primary amines using NH_3 or NH_4OAc as green amination reagents.[1,2] The air stability and high activity of the Co_2P is noteworthy, as conventional Co catalysts are air-sensitive (pyrophoric) and show very limited activity for this transformation under mild reaction conditions.[1,2] We have applied the Co_2P catalyst to reductive amination of FFCA to AMFCA.

2. EXPERIMENTAL

Co_2P was prepared according to literature.[2] Catalytic reactions were performed in Teflon lined batch reactors. Reactors were loaded with 0.5 mmol of FFCA, 5 mmol NH_4OAc, 0.03 mmol Co_2P, 2 mL MeOH, and 1 mL H_2O, then pressurized with 0.5 MPa H_2 and heated to 120°C for a pre-set duration. Reaction mixtures were analyzed by HPLC using an Shodex ODP2 HP-4E column and mobile phase using phosphate buffer (pH10) 23% and MeCN 77%.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Reductive amination of FFCA in water in the presence of NH_3 or NH_4OAc produces undetectable byproducts always in 30-50% selectivity. However, such byproducts formation was found to be suppressed largely in a methanol-water (2:1 v/v) mixture using NH_4OAc as shown in Fig. 2. In this reaction system, FFCA was present in the mixture of bare form and dimethylacetal form (FFCA-acetal). FFCA and FFCA-acetal decreased with time and finally disappeared (~0%) at 180 min. The product found after 30 min was the secondary imine formed from FFCA and AMFCA (Fig 1). Free AMFCA was detected after 60 minutes, together with a decline in secondary imine. Maximum AMFCA yield was 95% at full conversion, together with minor byproducts including as 5-(hydroxymethyl)-2-furan carboxylic acid (HMFCA) in only 5%. AMFCA formed at the initial stage via primary imine is consumed for the formation of secondary imine, as shown in Figure 1. Low yield of secondary imine and steep increase in AMFCA yield after secondary imine formation suggested that primary imine pathway is slow compared to secondary imine pathway. Increase in AMFCA concentration promoted secondary imine, which leads to more efficient production of AMFCA.

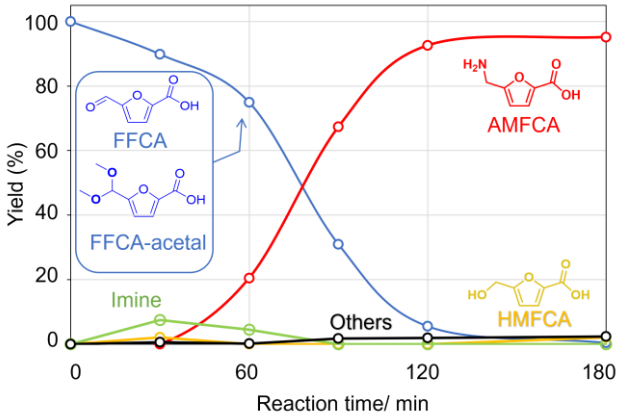


Fig. 2 Time course for reductive amination of FFCA in methanol-water mixture using NH_4OAc; AMFCA yield (red), FFCA and FFCA-acetal yield (blue), imine yield (green), and others (black).

(1) Mitsudome, T. *et al.*, *Chem. Sci.* **2020**, *11* (26), 6682–6689.
(2) Sheng, M. *et al.*, *JACS Au* **2021**, *1* (4), 501–507.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

インターナショナル sess.

[2A09-10] インターナショナル sess.(7)

座長:大山 順也(熊本大学)

2021年11月12日(金) 13:30 〜 14:30 A会場 (函館アリーナ 会議室A)

[2A09] [Invited] Computational studies on atomic layer deposition mechanisms of Al_2O_3

○Kim Ki-Chul[1] （1. Konkuk University）

13:30 〜 14:00

[2A10] 【招待】ハイスループット実験を基盤としたデータ駆動型触媒探索

○谷池 俊明[1] （1. 北陸先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科）

14:00 〜 14:30

©公益社団法人 石油学会

Computational studies on atomic layer deposition mechanisms of Al2O3

(Konkuk University, Korea) Ki Chul Kim*

1. Introduction

Atomic layer deposition (ALD) has been a popular technique for efficiently depositing thin films of various materials with precise growth control for a variety of applications, such as semiconductor devices, lithium-ion batteries, fuel cells, and solar cells. Most studies highlight how the ALD technique can be commonly applied to a broad array of applications. These studies also emphasize that understanding the fundamental chemistry of the ALD processes would be needed to optimize the performance of the ALD-prepared thin films. In this presentation, we employ the DFT modeling approach to explore the chemisorption behaviors of TMA molecules on the active adsorption sites of the Al2O3 surfaces and to investigate the possibility of the dimeric adsorption of TMA during the TMA-dosed half-cycle. The thermodynamic characteristics associated with the subsequent H2O-dosed half-cycle are further investigated to understand the ALD chemistry.

2. Computational Methods

All the DFT calculations were performed using the Quantum Espresso package with Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) generalized gradient approximation functional. The core electrons of each atom were described by ultrasoft pseudopotential. Energy cutoffs for wave function (680 eV) and charge density (6530 eV) were confirmed to be large enough to reliably predict the electronic structures. The bulk structure of the Al2O3 structure was geometrically optimized, allowing supercell and all atoms in the cell to fully relax until the forces on all atoms were less than 0.01 eV/Å. The Al2O3(0001) surface model was further developed through the cleavage of the optimized bulk structure followed by the hydroxylation of the surface dangling bonds. Note that the Al2O3(0001) surface was selected because the surface was the most stable in the thermodynamic point of view, exhibiting the lowest surface energy among possible low Miller index surfaces. The surface optimization was performed via the same procedure as the bulk optimization, except fixing the supercell. The resultant surface model contains six Al–O layers with a vacuum thickness of 30 Å. Such a large vacuum thickness would prevent the interaction between neighboring slab images, leading to the negligible effect of the dipole moment in the surface model.

3. Results and Discussion

We successfully identified the most stable formation for TMA chemisorption on the hydroxylated Al2O3 surfaces. As shown in Figure 1, in general, bidentate configurations are predicted to be more stable than monodentate configurations owing to the higher connectivity between Al and surface O atoms for the former. It is also unambiguous to see that the TMA species on the surface would thermodynamically prefer to be chemisorbed in a monomeric form rather than in a dimeric form. The formation energies for four MS-based models (MS2–MS5) are predicted to be ranged within −3.39 to −4.81 eV/2 TMA, which would be more negative than the values (−2.41 and – 2.89 eV/2 TMA) for DS-based models. It is further noted that the bond lengths (2.1 Å) of Al and C binding two monomeric species in the DS models are greater by 0.2 Å than the other Al–C bond lengths in the MS and DS models. Considering the relative thermodynamic stability of the models in terms of the bond geometry, the presence of a TMA molecule weakly maintained by these loose bonds for each DS model would be a critical indicator to describe the characteristics of the DS models less stable than the MS models.

The most striking observation from Figure 2 is that the energy profile for the sequential chemisorption of water molecules strongly relies on the configuration of TMA adsorbates on the surface at the early stage of the H2O-dosed half-cycle. The chemisorption of water molecules on the TMA (MS2)-chemisorbed surface exhibits a constant energy profile within the range of −1.32 to −1.35 eV/H2O, regardless of the number of chemisorbed water molecules (i.e., the number of the hydroxylation events in the sequential chemisorption of water). Considering that all the TMA species are uniformly chemisorbed on the bare surface in a bidentate configuration, all the active adsorption sites (monomethylaluminum groups) for the subsequent chemisorption of water molecules would be identical in the thermodynamic point of view. In addition, the space between neighboring TMA adsorbates is large enough to neglect the self-interaction between the water molecules chemisorbed on the neighboring TMA adsorbates. The constant energy profile for the TMA (MS2)-chemisorbed surface can be reasonably explained from all this evidence. In contrast to the MS2

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

configuration, the active adsorption sites for the chemisorption of water molecules on the TMA (MS3)-chemisorbed surface are not identical due to the co-existence of monodentate and bidentate configurations.

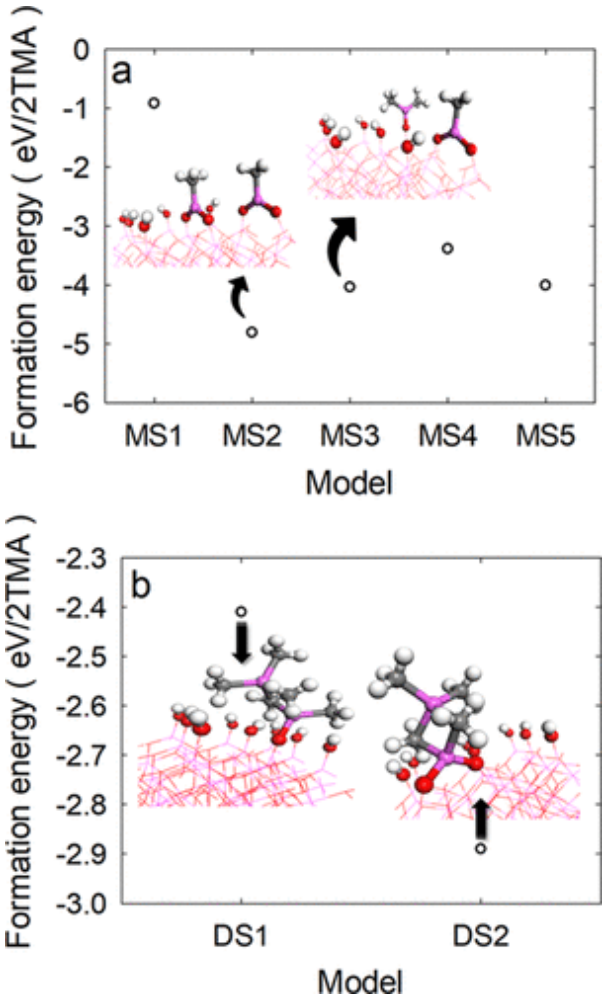


Figure 1. Thermodynamics of MS and DS. The DFT-calculated total energies of (a) five MS and (b) two DS models.

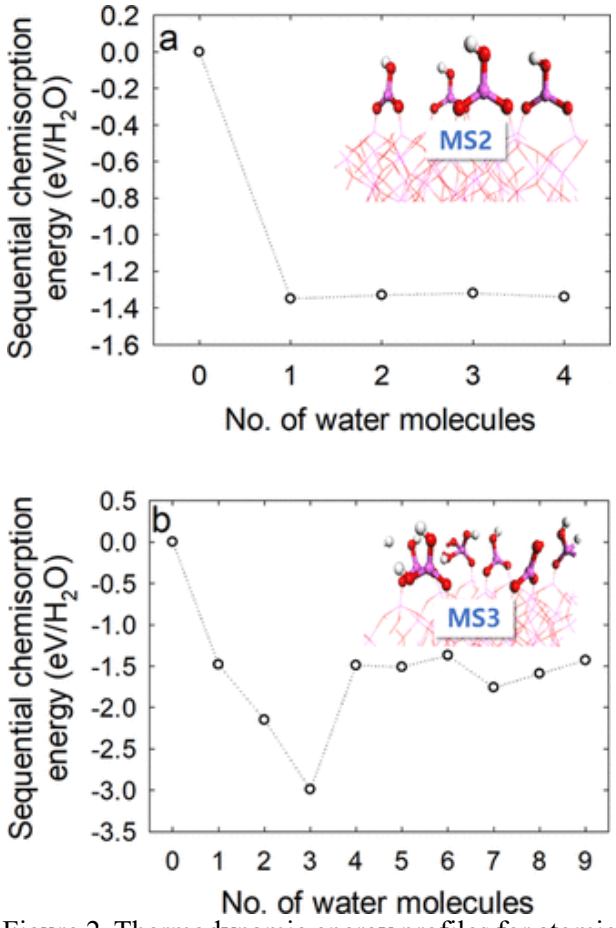


Figure 2. Thermodynamic energy profiles for atomic layer deposition processes. The change in the DFT-calculated sequential chemisorption energy during the water-based atomic layer deposition cycle for (a) MS2 and (b) MS3 models.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

Data-driven catalyst discoveries based on high-throughput experimentation

(Japan Advanced Institute of Science and Technology) ○Toshiaki Taniike

Materials informatics (MI) is a data scientific approach to materials science, and its use has been extensively attempted in almost all fields of materials science. The application of data science premises the existence of a dataset sufficient in terms of size, distribution, and consistency. In particular, given that many machine learning methods prioritize data points with a relatively large number and enable prediction mainly via interpolation, the data points must be uniformly sampled over the entire parameter space to be explored. One of the biggest challenges in MI is the lack of datasets suitable for machine learning. This is largely because data acquisition in traditional materials science involves a focus on hypotheses and interests, which is called sampling bias in data science.

Catalysis is often a complicated tangle of multiple elementary reactions, where multicomponent design of solid catalysts provides an opportunity for finer control of a chemical process. The main problem here is that it is extremely difficult to predict the structure of a composite resulting from a combination of multicomponents and its influences on respective elementary reactions. For the multidimensional design of solid catalysts and the multivariate nature of their performance, the data scientific approach, MI, would be very powerful, if a proper dataset was present.

Recently, we have developed a high-throughput experimental setup that can automatically acquire the performance of 20 catalysts at a pre-programmed set of reaction temperatures and gas compositions in a fixed-bed reactor configuration (Figure 1).[1,2] The setup, in conjunction with parallelized catalyst preparation protocols, is usable for collecting catalysts datasets suitable for machine learning in a short time of period. In the presentation, our recent researches on catalytic discoveries based on the high-throughput experimentation and data science methods will be demonstrated.

1) Nguyen, T. N.; Tran, T. P. N.; Takimoto, K.; Thakur, A.; Nishimura, S.; Ohyama, J.; Miyazato, I.; Takahashi, L.; Fujima, J.; Takahashi, K.; Taniike, T. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 921– 932.

2) Nguyen, T. N.; Nakanowatari, S.; Tran, T. P. N.; Thakur, A.; Takahashi, L.; Takahashi, K.; Taniike, T. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 1797– 1809.T. Taniike, M. Terano, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 2118.

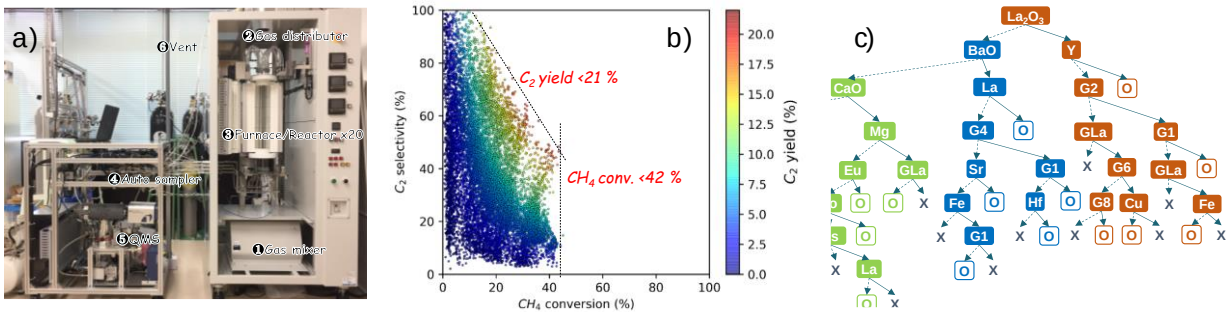


Figure 1. a) Instrument for catalyst screening, b) example of catalyst big data acquired by high-throughput experimentation, and c) example of machine learning where combinatorial design of solid catalyst is learnt.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

連続プロセスオートメーション

[2F11-12] 連続プロセスオートメーション(1)

座長:樋口 文孝(出光興産(株))

2021年11月12日(金) 13:15 〜 14:15 F会場 (函館アリーナ スタジオB)

[2F11] 【招待】自動化に向けた課題ー ISA-TR-106よりー

○渕野 哲郎[1] （1. 東京工業大学）

13:15 〜 13:45

[2F12] 【招待】 AI･データ分析による廃棄物処理施設の自動運転技術

○小嶋 浩史[1] （1. ＪＦＥエンジニアリング株式会社）

13:45 〜 14:15

©公益社団法人 石油学会

自動化に向けた課題：ISA-TR-106 より

(東工大) ○(正)渕野（ふちの） 哲郎（てつお）

1. はじめに

近年、プロセス産業／石油プロセス産業において、製造の合理化、少人化による省コスト化に加えて、オペレータの操作ミスによる重大事故の発生防止を目指して、連続プロセスのスタートアップ、シャットダウン操作を含む、非定常操作における自動化に向けた動きが活発化し、そのための技術要件や必要な要素技術の開発、運転支援システムの開発やAIの活用などが検討されてきている。

経営情報部会では、2020年に「連続プロセスオペレーション自動化基盤技術の調査」WG（WG2）を設立し、ISA-TR106; “Procedure Automation for Continuous Process Operations” [1], [2]を参考として，プロセス運転の自動化への取り組み方法を調査・検討を行ってきた。このISA-TR106のエッセンスを概観したのち、TR-106 が前提条件として、これまで議論がなされてこなかった課題について論ずる。

2. ISA-TR106 の概要

ISA の出版物は、S で始まる Standard と TR で始まる Technical Report に大別でき、TR-106; “Procedure Automation for Continuous Process Operations”は、後者に分類される。この Technical Report は、2 冊に分かれており、1 冊目 TR-106.00.01-2013[1]には、”Models and Terminology”の副題がつき、2 冊目 TR-106.00.02-2017[2]には、”Work Processes”の副題がつく。TR-106 は、連続プロセスの運転における手順(Procedure)の自動化をテーマとし、手順の自動化に関するグッドプラクティスをまとめ、自動化された手順を産業用のシーケンサーや基本プロセス制御システム（BPCS）へ組み込むための戦略の導出を目的としている。

3. TR-106.00.01-2013

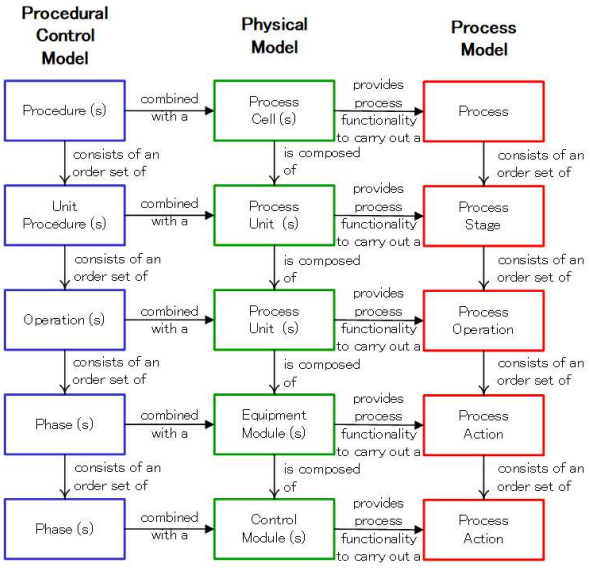


図-1 S88.01-1995 モデル

TR-106.00.01 は、バッチプロセスオートメーションの規格である ANSI/ISA-S88.01-1995[3]を連続プロセスの非定常操作に適応したものである。ANSI/ISA-S88.01 では、エンジニアリングを、Procedure の階層化構造を表す「Procedural Control Model」、Equipment の階層化構造を表す「Physical Model」、そして Process Function の階層化構造を表す「Process Model」の 3 つのモデルのアソシエーションとして表し、1995 年に発表された 1st Edition では、図-1 に示すように、「Procedure」を「Equipment」に作用することで「Process Functionality」を発現する、バッチオペレーションを定義するモデルを提示している。

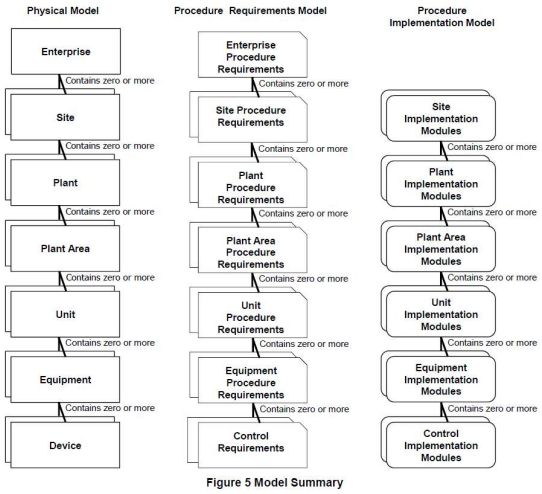


図-2 TR-106.00.01 のモデル（TR-106.00.01[1]より抜粋）

TR-106.00.01 では、「Physical Model」、「Procedure Requirements Model」、「Procedure Implementation Model」の 3 つの階層化構造を有するモデルの組み合わせにより、連続プロセスオペレーションを表し、図-2 では、「Physical Model」であらわされるプロセスモジュールによって、必要なプロセス状態を得るための「Procedure Requirement」を実行するための「Procedure Implementation」が導出されることを表している。S88.01 モデルと、TR-106.00.01 モデルとは、操作要求を「Process Model」とするか、「Procedure Requirement Model」とするかの違いはあるが、根本的には大きな差はない。また、両モデルとも Physical、Process、Procedure Models（特に Physical Model）の「モジュール化」技術に基づくという点でも同じであり、モジュール化に対して技術的な問題がないことを前提としている。

4. TR-106.00.02-2017

TR-106.00.02-2017 では、ライフサイクルを通じて、意図通りの自動化された手順を維持管理してゆくための参照モデルを規定して、実装のための仕組みを定義している。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

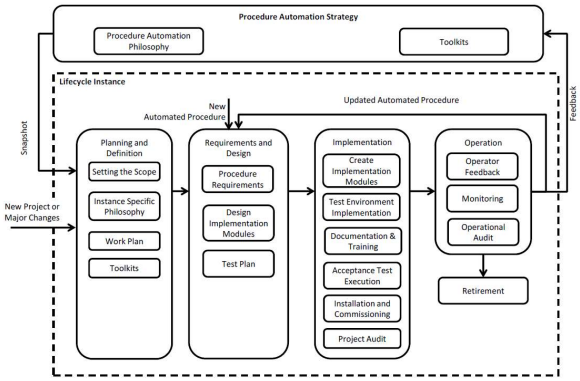


図-3 TR-106.00.02 の自動化された Procedure のライフサイクルリファレンスモデル(TR-106.00.02 より抜粋)

図-3 では、ライフサイクルアクティビティを、「Procedure 自動化戦略」レベルと、「ライフサイクルインスタンス」レベルの 2 段階に分け、前者レベルで、実装、実行結果と Procedure 自動化思想との間の整合性を管理し、後者レベルで、前者レベルから出力された「Procedure 自動化思想」に基づき、Procedure 自動化の計画、要求定義を行い、設計、実装、実施を、PDCA サイクルにより管理する仕組みを規定している。図-3 のリファレンスモデル自体は、ソフトウェア開発などで用いられる V 字モデルと同様であり、図-2 のモデルが、自動化のための Procedure 設計を表すことができることを前提として、Generic なモデルである。

5. 連続プロセスの自動化に向けた課題

3, 4で述べたように、TR-106.00.01、TR-106.00.02 は、モジュール化技術が前提であり、それはプロセス／プラントを構成する機器、操作要求（プロセス要求）、そして実装される操作を、階層間で整合するようにモジュール化するための技術のことである。前述したように、TR-106 は、ISA-S88.01 を連続プロセスに拡張したものであり、ISA-S88.01 もモジュール化技術が前提となる。しかし、バッチプロセスオペレーションでは、モジュール化に様々な組み合わせが存在し、それによって、Building Block としてモジュールの汎用性に影響することはあっても、モジュール化によって自動化自体を阻害することは稀である。

バッチプロセスを構成する機器が、それぞれ単独で機器モジュールの最小単位となりうること、機器のオペレーションが、複数の操作モジュールよって構成されるが、各操作は機器モジュール内で完結する特徴を持つ。これであれば、プラントを構成する機器をどのようにモジュール化したとしても、機器モジュールと操作モジュールが入れ子状態となることはない。これは、物質の流れと、操作の流れが等しいことに起因する。

対して、連続プロセスでは、流通していなければ、安定な状態に保つことができないため、物理的なモジュールを構成するためには、循環オペレーション（ブロック運転）をするためのプロセス構造を設計しておく必要がある。しかし、これだけであれば、モジュールサイズが多少大きくなることと、モジュールの起動条件や終了条件を考慮して、モジュール間の動作順序を設計する必要性が生ずるだけで、バッチプロセスオペレーションとの差はない。何故ならば、モジュール間、モジュール内の操作順序と、物質の流れとが整合するが故である。

バッチプロセスと連続プロセスの最大の違いは、生産性にあり、連続プロセスは製造コストの低減、省エネルギーを目的として、初期設計に加えて、リバンプ設計において、熱回収や熱統合のために HEN（熱交換器網：Heat Exchanger Network）設計や変更設計が行われる。特に近年では、エネルギー価格の高騰に加えて環境への配慮から、PDM（Pinch Design Method）により、最小必要用益量（Minimum Required Utility）まで熱回収が行われるようになってきている。熱回収に余裕があり、モジュール内だけで熱回収が行われているのであれば問題はないが、プロセス概念設計のモジュール間で熱回収が行われるようになると、物質の流れは物理的なモジュールと操作モジュールの間で整合したとしても、エネルギーの流れがモジュール間で相互作用を生む。この問題を解決するためには、

(1) 干渉しあうモジュール間で同期をとる
(2) 干渉する機器に必要な装置を加えて、どちらかのモジュールだけに組み込む

必要がある。しかし、(1)は、干渉するモジュールを一つのモジュールに組み込むことを意味し、オペレーションの階層化が困難となる。このことは、モデルの保全性が低下することを意味し、変更を管理するために多くの労力を必要とし、自動化の実行可能性は低下する。(2)は物理的なアイソレーションや、単独に操作を行うための装置、安全操作に必要な装置の追加が必要となり、それらの追加装置にかかわる操作を、既存の操作モジュールに加えなければならない。これら装置の追加と操作の追加は、装置の複雑化と操作の複雑化を招き、結果としてリスクの増大を生み、許容リスクを超えると、さらなる安全対策が必要となり、自動化は困難となる。

連続プロセスの自動化に向けた課題とは、モジュール化の問題であり、技術的には物質の流れと、エネルギーの流れがモジュールを介して整合しないことに起因する。この問題は、単独で物理的な機器のモジュール化を行っていたのでは解決にはならない。機器モジュールと操作モジュールが整合するように、機器のモジュール化を行う他ない。

6. Startup Block Operation を初期概念設計で考慮することで熱回収システム設計においてモジュール化を行った例

化学プロセスの操作性、安全性を含めて、オペラビリティはプロセス構造に依存する。逆に言えばオペラビリティを確保するためには、許容されるオペラビリティを制約条件としてプロセス構造を決定しなければならない。そして、基本的なプロセス構造が決定されるのは、一般にオペレーションが設計されるとされる詳細設計段階ではなく、概念設計段階の早い時期である。このことは、連続プロセスの自動化において、例えばプラントのスタートアップ操作を考えたとき、ブロ

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

ック運転を可能にするためのプロセス構造、すなわちブロック運転としての操作要求を満たす、プラント機器のモジュール化は、概念プロセス設計の早い時点である、BFD (Block Flow Diagram)設計段階で考慮されなければならないこと示している。

Fuchino, *et. al.* (2018) [4]は、メタノールを出発原料として、MTO (Methanol To Olefin)プロセスの中間原料となる Di-Methyl Ether (DME)の製造プロセスの概念設計を例に、ブロック運転に対する操作要求を制約として BFD 設計を行い、それに基づき Preliminary PFD 設計、HEN 設計を含めた PFD 設計を行った。ここでは、この設計結果を用いて、スタートアップのためのブロック運転に対する操作要求を満たす PFD 設計の可能性について考察する。

表 1 に、BL における原料、製品、ユーティリティ取り合い条件を示す。原料として、Methanol (Me-OH)プロセスの粗メタノールセパレータ液を原料とするため、原料には約 25mol%水が含まれ、Me-OH 合成ループにおける未反原料である CO_2 が約 0.5mol%溶け込んでいる。

表 1 設計要求(一部)

Item	Specification
Feed Me-OH	75mol % Me-OH+25mol% Water
	30[C], 1.013[bar] Liquid(@BL)
	Impurity: containing a saturated amount of CO_2
Product	99.5 wt% DME (+Me-OH)
	46[C], 11.4[bar] Liquid (@BL)
Production rate	1500 (t/day)
Utilities	Heating Steam: 12[bar] saturated (=190[C])
	Cooling Water: 30[C] supply, 38[C] return
	LP high purity N_2 available
Waste Water	99wt% (less than 1wt% of Me-OH)

表 2 技術移転情報(一部)

Category	Item	Transferred Information
Main Reaction	Thermochemical equation	$2CH_3\text{-}OH(g) \rightarrow CH_3\text{-}O\text{-}CH_3(g)+H_2O(g)+11770[kJ/kmol]$
	Catalyst	Gamma Alumina
	Catalyst Deactivation	Condensed Water
	Normal Operating Region	250[C] to 400[C] without no side reaction
	Kinetic Model	$-r_M=k_0\exp(-Ea/RT)p_{Me\text{-}OH}\text{-}k'_0\exp(-E'_a/RT)p_W$ r_M[kmol/m^{3}cat-h], $P_{Me\text{-}OH}$[kPa], P_W[kPa], k_0=1.21x10^6[kmol/m^{3}cat-h-kPa], E_a=80.48x10^3[kJ/kmol] k'_0=5.07x108[kmol/m^{3}cat-h-kPa], E'_a=11.83x10^4[kJ/kmol] T[K], R=8.314[kJ/K-kmol]
	Equilibrium Model	Refer to Ghavipour, M. and R.M.Behbahani, J of Ind. Eng. Chem., 20,1941-1951(2014)
Side Reactions	Me-Oh reaction	Me-OH ⇔ $2H_2$ + CO, Me-OH ⇔$3H_2$+CO_2 (less than 250[C])
	Olefin reaction	nDME ⇔$2C_nH_{2n}$ + n H_2O (more than 400[C])
Corrosion	SUS	Deposits under carbonate pitting
	CS	Deposits under carbonate uniform corrosion
Physical properties estimating equation		PRSV

表 2 には、開発からプロセス設計へ伝達される技術移転情報の一部を示す。触媒はγアルミナベースであり、凝縮水の存在によって被毒されるため、反応器に原料が供給さえる前に、水を分離する必要がある。また、原料に含まれる CO_2 の存在は、Carbonate Pitting の危険性が予測されるため、Me-OH Separator に入る前に、CO_2 を Light End として分離することとした。更に、触媒が、凝縮水によって触媒が被毒されることは、スタートアップ時の反応器 Heating Up に、実流体を用いることができないことを表し、Hot N_2 を熱媒体とすることとし、反応器を Hot N_2 循環システムと合わせて独立したモジュールとした。反応器出口の蒸留分離プロセスは、Direct Sequence とし、反応器出口流体下流の Me-OH Separator は、供給原料中の水を分離するための Me-OH Separator と統合し一塔とすることで、運転および維持管理を必要とする装置の数を減らしている。 反応器入口、出口配管および機器の加熱には、加熱媒体として Me-OH Separator Distillate の Me-OH を用いる。反応器の加熱が独立に行われることから、スタートアップにおける反応器入口、出口の Heating 操作では、熱媒体となる Me-OH は、反応器をバイパスし、バイパスした Me-OH は凝縮された後に供給原料ラインに戻される。反応器入口、出口および反応器の Heating Up 段階では、DME が生産されていないため、DME Separator はこの段階では起動の必要がないため、独立したモジュールとして取り扱う。以上より**図 4** に示す BFD を得ることができ、3 種類の色に分けて示すようにモジュール化を行うことが可能となる。

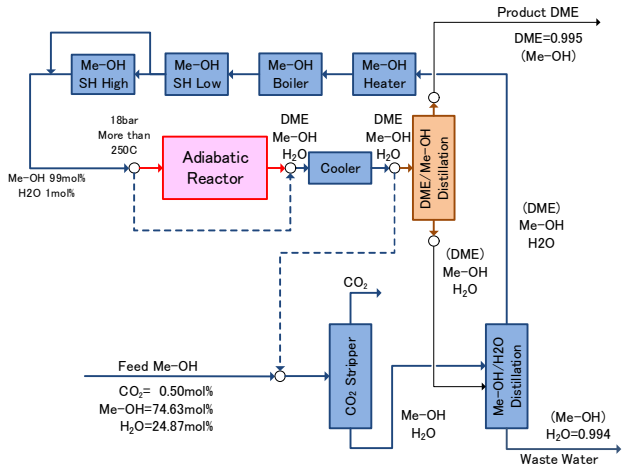


図 4 Startup Block Operation を考慮した BFD (Block Flow Diagram)

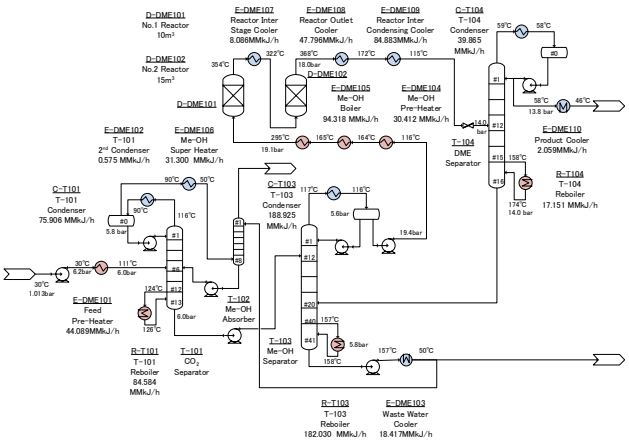


図 5 HEN 設計のための Preliminary PFD 設計

図 4 に示す基本 Scheme に従い、各単位操作ごとに設計を行い**図 5** に示す Preliminary PFD (Process Flow Diagram) 設計を得ることができる。ここでは、HEN はまだ設計されていない。各流体(青で表す低温流体、オレンジで表す高温流体)の必要加熱量と必要冷却量を算出する。

図 5 の必要加熱量を必要冷却量を及び温度プロファイルを入力として、Δ Tmin=20[K]として熱解析(Problem Table)を行い、Grand Composite Curve を得た。これにより、124℃(低

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

温流体基準)で Pinch Point が存在することが確認された。

求められた Pinch Point に対して、Pinch Point をまたいで熱交換が行われないように(最大熱回収を達成できるように)、PDM(Pinch Design Mrhod)により、Grid Diagram 上で熱交換器網の設計を行う(**図 6**)。この時、図 4 のモジュール内での熱交換に限ることとすることで、物質の流れとエネルギーの流れとスタートアップ操作の間で不整合とならないように留意した。反応器入口／出口間の熱交換に加えて、反応器入口流体と、Me-OH Separator Bottom の Waste Water Cooler との間で熱交換を行う結果を得た。図4のモジュール内だけの熱交換で、最大熱回収を達成することができた。

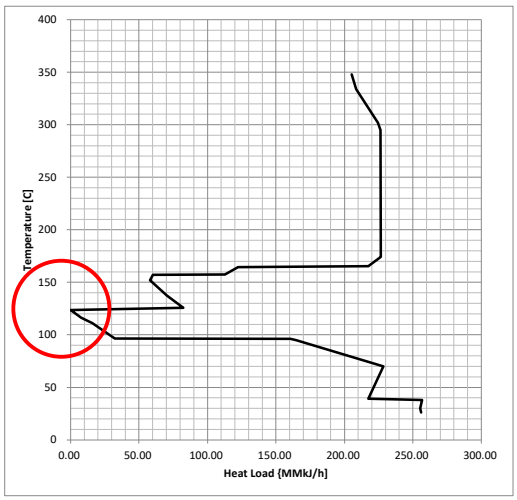


図 6 熱解析結果(Grand Composite Curve)

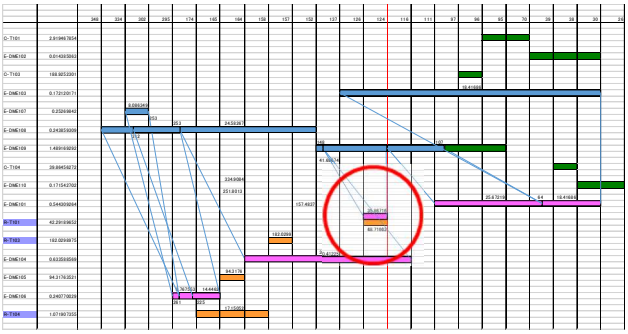


図 7 Grid Diagram による HEN 設計

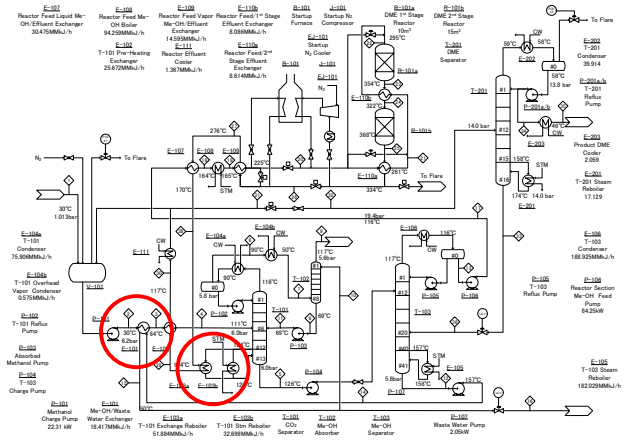


図 8 Start Up Block Operation を考慮した PFD(Process Flow Diagram)

Grid Diagram 上での HEN 設計結果をフローシートシミュレーション上で実現させ、図 8 の Start Up Block Operation を考慮した PFD(Process Flow Diagram)を得ることができた。

7. おわりに

連続プロセスの自動化に向けた課題として、モジュール化の問題を指摘した。これは、物質の流れと、エネルギーの流れがモジュールを介して整合しない場合に生じ、この問題を解決するためには、最大熱回収を達成する HEN の Heat Match が、モジュールを超えて熱交換することがないようにモジュール化を行うほかにはない。DME プロセスの概念設計を例に、BFD レベルで操作要求を考慮したモジュール化を実施し、モジュール内だけで熱回収を行うように HEN を設計することで、自動化の要件を満たすモジュール化の可能性があることを示した。しかし、この例題で最大熱回収を可能にして、モジュール化を行うことができた最大の理由は、CO_2 Stripper の Reboiler 熱負荷が、Upper Pinch Pint 上に現れるように、たまたま Stripper 操作圧力を設定することが出来たことに寄る。連続プロセスの自動化を技術として確立するためには、HEN 設計制約及び操作設計制約を同時に満たしたモジュール設計方法の確立が不可欠であろう。

参考文献

[1] ISA. ISA-TR106.00.01, “Procedure Automation for Continuous Process Operations –Models and Terminology,” August 2013.

[2] ISA. ISA-TR106.00.02, “Procedure Automation for Continuous Process Operations – Work Processes”, May, 2017.

[3] ISA. ANSI/ISA-S88.01, “Batch Control Part 1; Models and Terminology”, October, 1995

[4] Tetsuo Fuchino, Teiji Kitajima, and Yukiyasu Shimada, “Representation of Process Design Rationale for Change Management”, Proceedings of PSAM 14 Probabilistic Safety Assessment and Management, September, 14-21, Loss Angels, CA, USA, 2018, Paper 250.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

AI･データ分析による廃棄物処理施設の自動運転技術

こじま ひろし
（ＪＦＥエンジニアリング株式会社）○小嶋　浩史

1. 緒言

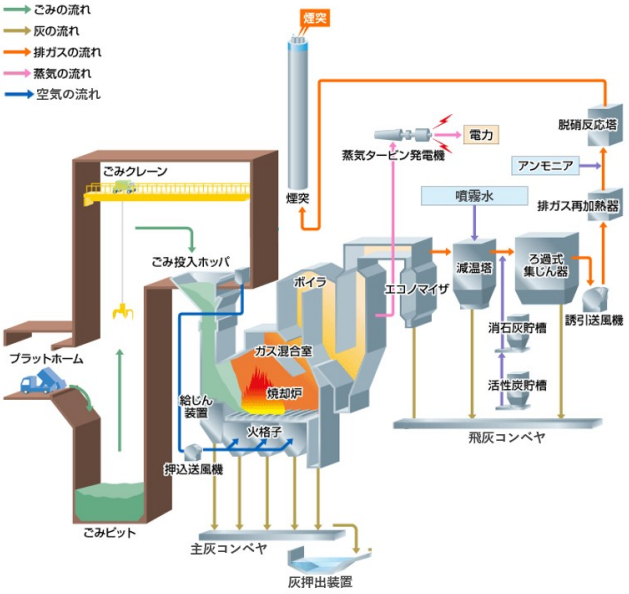
全国の地方自治体が管理している一般廃棄物処理施設は､全国に約 1,100 工場が稼働中で､年間約 4300 万 ton のごみを各施設の環境管理基準に基づき安定な処理をしている。

昨今、少子高齢化、労働力不足が進んでいる社会背景の中、これら一般廃棄物処理施設では、建設後の運営業務を民間事業者へ委託する DBO(Design Build Operate)方式や長期包括運営方式等の採用が主体となっている。このため、施設内の廃棄物焼却炉を安定・安心に運転するベテラン運転員の不足が顕在化し、運営サービスの向上を図る上での課題となりつつある。当社は、この課題の解決に向けて運営施設の無人化、つまり全自動運転を目標として、自動化・高度化の取り組みを進めている。

本稿では、この取り組みの 1 つである廃棄物処理施設の焼却炉の運転操作を全自動化する技術(以下、自動運転システム)である、焼却炉自動運転 AI システム「BRA-ING®」(ブレイング) ※1 の概要と導入により得られている効果を紹介する。

2. 自動運転システムの概要

第 1 図に一般廃棄物処理施設の全体図を示す。主要装置である焼却炉の多くには、自動燃焼制御装置（Automatic Combustion Control：以下 ACC）という、ごみの燃焼を自動制御する装置が適用されており、焼却炉に投入するごみ質の変動があっても、ACC の制御により自動で安定なごみの燃焼状態が維持されている。しかしながら、ごみピットでのごみの攪拌が十分にできない場合に、焼却炉へ投入するごみ質が大きく変動してしまうことがある。ごみ質の変動が大きくなると、ACC のみでは安定な燃焼状態を維持することが困難となり、運転員は監視制御装置（Distributed Control System：以下 DCS）の監視画面の各種プロセスデータと工業用監視カメラ(Industrial TeleVision：以下 ITV)のモニタ映像から



第 1 図：一般廃棄物処理施設の全体図

ら燃焼状態を確認し、ACC の制御可能な燃焼状態へ復帰させる操作（以下、介入操作）を行っている。自動運転システムは、この運転員が行っている介入操作を自動化する技術である。

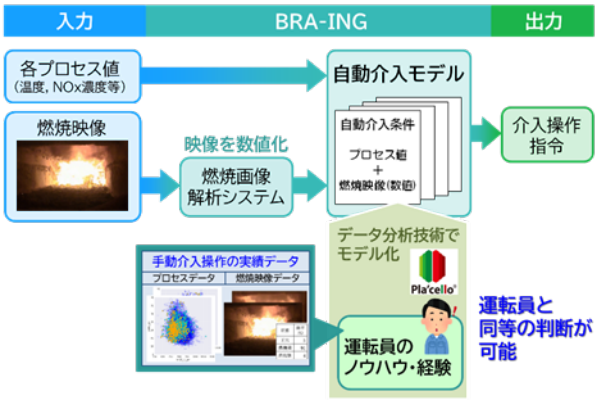
第 2 図に自動運転システム導入前後における廃棄物焼却炉の運転イメージを示す。従来の運転では、運転員が DCS のプロセス値や警報と ITV の燃焼映像を常に監視し、焼却炉内の燃焼変動に対する手動介入操作を行なっていた。これに対し、自動運転システムが運転員に代わり介入操作を行なうことで、運転員の監視操作業務が不要となる。



第 2 図：廃棄物焼却炉の運転イメージ

第 3 図に本システムの概念図を示す。自動運転システムの主に 2 つの機能がある。1 つは、運転員が

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.



第 3 図：本システムの概念図

焼却炉の運転時に、各プロセスデータを監視し、燃焼改善が必要と判断した際に行ってきた介入操作のデータから、機械学習によりこれらの操作内容をモデル化した、“自動介入モデル”。もう 1 つは、AI 技術を活用し、ITV モニタ映像から燃焼の良し悪しの状態を数値化する“燃焼画像解析システム”である。

(1) 自動介入モデル

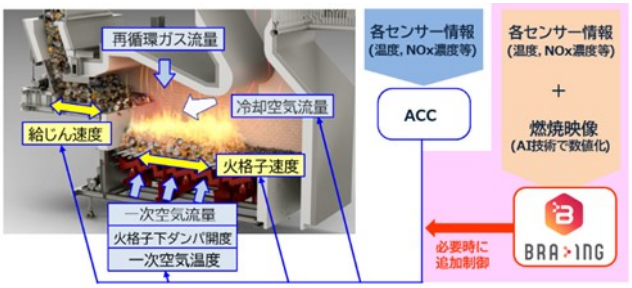
運転員が介入操作を行なう操作項目は複数ある。自動介入モデルはこれらの操作が実施されたプロセスデータの値やタイミング、介入操作を行う際に複数の操作項目の中から操作する項目、及び操作量、そして、介入操作から ACC に戻す条件等を分析した結果から得られている。本モデルにより運転員が経験により習得してきた介入操作がプログラム化できている。なお、モデルの作成迄には、長期間に渡るさまざまデータから介入操作の開始と終了時の判断と介入開始時の操作量に関する分析を行っている。

(2) 燃焼画像解析システム

廃棄物焼却炉の運転員は、さまざまなプロセスデータと同様に、燃焼炉内を監視するカメラ映像を ITV モニタで監視し、燃焼状態の良し悪しを判断している。燃焼画像解析システムは、AI 画像解析技術を活用し、運転員が常に監視している焼却炉内のごみの燃焼状態の良し悪しを運転員に代わり判断する機能を有している。ここで行う判断とは、燃焼状態の良し悪しを数値化することであり、その数値はプロセスデータと同様に自動介入モデルに取入れて自動操作の判断に活用している。

(3) 自動操作項目

第 4 図に自動操作項目を示す。焼却炉の運転操作は、ごみを焼却炉に供給する給じん装置、燃焼する速度を調整する火格子、燃焼空気や燃焼温度を制御する各種空気量など、BRA-ING は運転員が介入操作を行なうすべての項目を自動で操作する。



第 4 図：自動操作項目

(4) 自動運転システムの経緯

自動介入モデルと燃焼画像解析システムで構成している自動運転システムは 2018 年 10 月に当社が運営をしている一般廃棄物処理施設へ導入を開始し、システムの調整と機能の強化を行い、2019 年 2 月には本格的に自動運転の活用を開始した。自動運転システムを活用した運転で、良好な結果が得られたこともあり、2019 年度末には 4 施設へ導入を拡大し、継続的に運転確認を行いながら技術強化と商品化を進めてきた。そして 2020 年 7 月には商品名「BRA-ING」として、商品リリースしている。商品化後も導入を拡大しており 2021 年度末には 8 施設での活用となる。

3. 導入効果

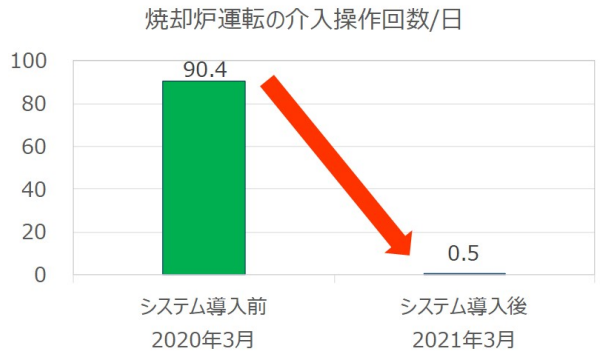
3.1 手動介入操作回数

従来の自動運転システムを BRA-ING(以下新システム)へ更新した施設における運転結果は、何れも 2 週間以上に渡り “完全自動運転（手動介入操作ゼロの運転)” を達成している。ここでは、新システムを導入した施設の運転で得られた効果を紹介する。

第 5 図は新システム導入前後で一日あたりの平均介入操作回数を整理した結果である。

本施設には 2021 年 2 月に新システムを導入し、2 月後半に初期調整を完了、その後継続して活用をしている。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.



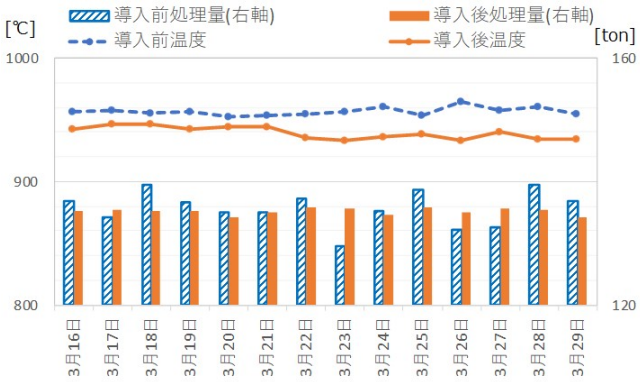
第 5 図：新システム導入前後の介入操作回数

今回、データの整理期間を、導入前は 2020 年 3 月、導入後は 2021 年 3 月の同じ 2 週間とした。

この結果から、運転員が安定燃焼のために行っていた介入操作がほぼなしで、焼却炉の運転ができている。

3.2　燃焼安定性

第 6 図に燃焼の安定評価として、燃焼管理温度とごみ処理量のデータを整理した結果を示す。これより、日々のごみ処理量が安定化していることが確認できている。



第 6 図：システム導入前の運転状況

表 1 に、第 6 図で 1 日の平均としていた燃焼管理温度を 10 分サンプリング値で標準偏差を整理した結果を示す。表 1 より燃焼管理温度の標準偏差が 22%低減し、燃焼の安定性向上が確認できている。

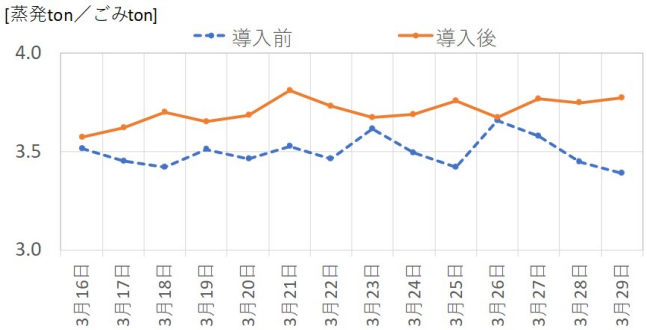
表 1．燃焼管理温度の標準偏差

	①導入前	②導入後	安定性評価 (①-②)÷①
燃焼管理温度 標準偏差	16.9	13.2	22%

3.3　エネルギー回収効果

一般廃棄物処理施設の約 4 割弱は、ごみの燃焼で高温・高圧の蒸気をボイラで発生させ、この蒸気をタービン発電機に供給することで電気エネルギーを回収する発電設備を有している。このため、安定な燃焼を継続すれば同じごみ処理量において発生する蒸発量が増加すると、蒸気タービン発電機で発電する電力量も増加し、エネルギー回収効率の向上に寄与する。今回のシステム導入前後の運転期間では、焼却炉から発生する蒸発量をごみの処理量で割った値である、ごみ ton 当たりの蒸発量（以下；蒸発量原単位）で評価をした。

第 7 図に運転期間の 1 日平均の蒸発量原単位の推移を示す。この期間の平均蒸発量原単位は、システム導入前の 3.48[蒸気 ton/ごみ ton]に対し、導入後は 3.67[蒸気 ton/ごみ ton]となり、蒸発量原単位は 5.4%向上している。



第 7 図：1 日毎の蒸発量原単位推移

以上の結果から、新システムを既存の施設に導入したケースにおいても、運転員による焼却炉の介入操作がなくなり、より安定な運転ができていること、更に、エネルギー回収の向上にも繋がっていることが確認できている。また、今回、新システムの調整期間は 2 週間程度であり、従来の約半分の期間でこれらの結果が得られたことは、商品化時に行った技術改良の効果でもある。

4.　今後の展望

廃棄物処理施設の運営形態の変化と DX（デジタルトランスフォーメーション）による変革に伴い、一般廃棄物処理の建設や運営事業に係わるプラントメーカは、最新の IoT、データ分析、AI 技術の活用を

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

加速している。当社は、本稿で紹介した、廃棄物焼却炉の自動運転に続いて、自動化の範囲を拡大し、運営事業全体の無人化を目指した開発を進めている。

くらしの礎を「創る」、「担う」「つなぐ」企業として、豊富な知見と最先端の技術で「グリーン」・「デジタル」をキーワードとして、循環型社会の形成及び環境保全へ貢献していく所存である。

参考文献

1）小嶋、鈴木：廃棄物資源循環学会誌
第 32 巻第 2 号 特集「情報・センサー技術の活用による循環経済の推進」(2021. 3)

※1 :「BRA-ING」及び「ブレイング」は、JFE エンジニアリング(株)の登録商標である。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

連続プロセスオートメーション

[2F13-15] 連続プロセスオートメーション(2)

座長:渕野 哲郎(東京工業大学)

2021年11月12日(金) 14:30 〜 16:00 F会場 (函館アリーナ スタジオB)

[2F13] 【招待】プロセス産業における多変量解析の活用と高度制御への展望

○油座 章雄[1] （1. アスペンテック）

14:30 〜 15:00

[2F14] 【招待】外乱が生じる実環境に対応した化学プラントの運転変更ガイダンス

○窪澤 駿平[1,2] （1. NEC-産総研人工知能連携研究室（産業技術総合研究所）、2. データサイエンス研究所（ＮＥＣ））

15:00 〜 15:30

[2F15] 【招待】石油化学プラントにおける自律自動運転の実用化事例について

○安並 裕[1] （1. 日本マイクロソフト株式会社）

15:30 〜 16:00

©公益社団法人 石油学会

プロセス産業における多変量解析の活用と高度制御への展望

(AspenTech Pte Ltd) ○油座 章雄

1. 緒言

石油・ガス、化学業界における課題の 1 つが、品質、生産量、エネルギー消費などプロセス変動に影響を与えている多数の複雑なプロセス変数群を解析することにあります。近年、ビッグデータ活用の機運が高まる中、多変量解析モデルを活用し、従来では解析が困難であった事象を解析する試みが活発になっております。更には多変量モデルをベースとした高度制御への応用も期待されております [1) 2)]。本セッションでは、石油化学産業における多変量解析応用例や多変量モデルと高度制御への展望について講演いたします。

2. 実験

PLS(部分最小二乗回帰)を用いたバッチプロセス反応の解析手法を紹介します。本手法では元変数の線形結合として"成分" として知られる、新しい潜在変数スペースを構築します。部分最小二乗は観測された応答値を考慮しつつ、信頼性が高い予測力をもつ多変量モデルを作成することができます。これにより、プロセス運転過程において各変数からの最終予測値や変数同士の因果関係の解析が可能になり、作成された多変量モデルは品質や転化率といったプロセス課題における強力な解析ツールとなります。近年は多変量モデルのもつ柔軟性や予測力の活用を視野に、高度制御への多変量モデル組み込みといった新しい試みが始まっており、こちらの最新技術動向についてもご紹介いたします。

3. 考察

石油化学プロセス例や除草剤バッチ反応例をもとに、PLS を活用した最適化や品質不良等における因果関係を解析した事例を紹介。バッチ反応ではデータ構造(Fig 1)と時系列データアライメント処理(Fig 2)などの技術的ポイントが解析において重要な鍵となっております。また、バッチポリマー反応を例に APC への多変量モデル組み込みによる品質制御、安定化の事例についてもご紹介いたします(Fig 3)。

Fig 1. Batch Operation Data Structure

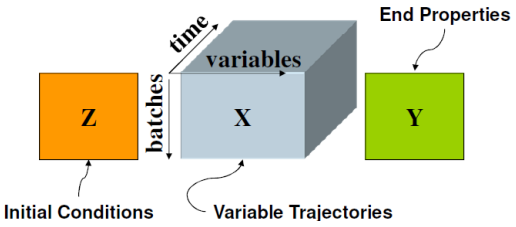


Fig 2. Trajectory Data Alignment for PLS

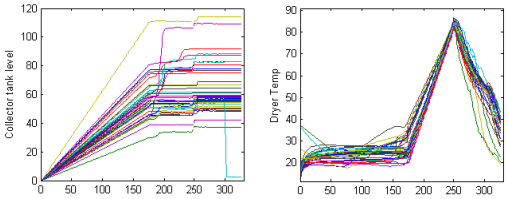
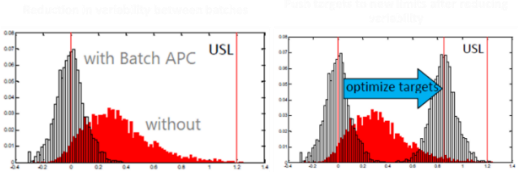


Fig 3. Multivariate models integration into APC for batch process



1) *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002,** *41,* 1805-1814
2) *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003,** *42,* 3334-3345

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

外乱が生じる実環境に対応した化学プラントの運転変更ガイダンス

(産総研・ＮＥＣ)○窪澤 駿平（くぼさわ しゅんぺい）

１．はじめに

化学プラントでは，制御の自動化による安定生産，すなわち定常状態の維持などを目的として，モデル予測制御（MPC）など高度制御の導入が進められてきた。生産量や製品組成の変更など，非定常状態が関与する変更操作についても自動化が進みつつある [1)]。自動化と並行して，生産量最大化や用役使用量削減，変更操作時間の短縮などの最適化も，長年取り組まれてきた。加えて，プラントは一般に屋外に設置されるため，近年増加するゲリラ豪雨など天候急変の影響を受ける。天候変化だけでなく，フィード組成変化などの外乱，あるいはセンサドリフトなどの不調への対応など，プラント運転を担うオペレータには，予期せぬ広範な事象への対応能力，すなわち熟練が求められる。自動化および最適化を含むこれらの課題は，主に制御工学の分野で研究が進められてきた。

一方で，情報技術に目を向けると，計算性能の向上により，大規模データを利用する機械学習など，人工知能（AI）分野の進展が著しい。

そこで，当 NEC-産総研人工知能連携研究室では，AI と制御工学の融合を研究テーマの一つに設定している。化学プラントの運転支援に関しては，産総研，三井化学株式会社，株式会社オメガシミュレーション，ＮＥＣからなる共同研究を進めており，化学プラントの変更操作を最適化し [2)]，さらに外乱などの状況変化にも対応可能な AI 運転ガイダンス [3)]を開発してきた。本稿では，これら一連の取り組みについて概略を紹介する。

２．関連研究

機械学習の一分野に強化学習（RL）がある。RL は，将来達成させたい目標状態（最適化指標・報酬関数）を与えると，様々な操作を自動で試行することでプラントの入出力データを収集し，そのデータを利用した機械学習によって最適制御則を自動構築する手法である。RL は，MPC などのオンライン最適化と異なり，事前に学習（最適化）を行う。最適化に時間をかけられるため，複雑なプロセスや，大規模な制御対象の最適化，例えばプラントワイド最適化にも適用可能である。また，運用時の計算コストは小さいため，応答の速い現象への高速対応が可能というメリットもある。

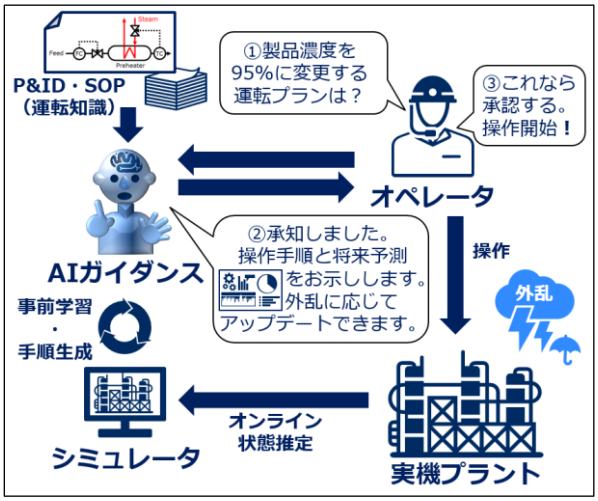


図１：AI ガイダンスシステムによる運転イメージ

プラントの状態変化，特に非定常状態の時間変化を予測する方法のひとつに，ダイナミックシミュレーションがある。化学工学知識に基づくモデルを利用できるため，これまで実施したことのない操作をした際のプラントの挙動も精密に予測できる。このため，オペレータの訓練や，変更操作の机上検討など，様々な目的に利用されてきた。

３．提案手法

本研究で提案するガイダンスシステムを利用した運転イメージを図１に示す。オペレータは，目標状態をシステムに入力し，システムは，現在のプラント状態から開始した最適手順と，その手順を実行した際の将来予測のシミュレーション時系列を提示する。オペレータは，事前に運転内容の全体像を把握・検討できるため，提示された操作手順の採否を事前に判断できる。操作を開始すると，システムは実機の状態（例，蒸留塔トップ温度）と事前予測した状態との残差をオンラインで監視する。残差が生じた場合，システムは事前に予測した状態になるように操作量を補正し，補正

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

した操作量をオペレータに逐次再提案する。例えば，蒸留塔制御において，現時刻のトップ温度が予測では 70℃だが現実には 65℃の場合，加熱により予測温度を達成するために，システムは事前計画よりも増加させたスチーム量を，次の時刻の操作量として再提案する。これにより，仮に何らかの原因で残差が生じた場合にも，当初計画通りの応答が得られるよう外乱の影響を抑制できる。

こうした制御を実現するため，本研究では 3 個の RL エージェント（最適制御器）を協調動作させる手法 [3]を開発した。3 個のエージェントは，それぞれ (1) 実機の状態を推定してシミュレーションする機能，(2) 変更操作を最適化する機能，(3) 外乱対応を最適化する機能を担う。この役割分担を図 2 に示す。システムの構築にあたっては，MPC 構築時に用いられる様な実機で実験して取得する応答データは不要であり，シミュレータをモデルとして利用する。このためシミュレータ，すなわちデジタルツインの再現性向上 (1) は重要だが，一方で，すべての現象の完全再現は原理的に不可能である。つまり，デジタルツインの実用化には，デジタル再現に加えて，デジタル世界で最適化 (2) した計画を，モデル範囲外の変化が生じる現実世界に適応し，現実世界で計画を実現する機能 (3) が必要である。こうした適応能力は，「オペレータの熟練」の重要な要素と考えられる。

4．プラント実験

提案手法の最適性と外乱対応性能について，三井化学技術研修センター設置の訓練用メタノール蒸留プラントにて実験評価を行った。本プラントは，水とメタノールの混合液を，水とメタノールに分離する装置である。訓練用プラントという性質から規模は小さいが，2 成分蒸留という基本かつ汎用のプロセスを構成しており，分散制御システム（DCS）も完備している。また，規模が小さいために容量に対する設備表面積が大きくなり，天候変化の影響を，速く，大きく，長く受ける。このため，大規模なプラントよりも高速な対応と，幅広い過渡状態（非定常状態）への対応が求められる。実験用システムの構築にあたっては，既設の訓練用シミュレータを改良して使用した。

まず，外乱なしの生産量（ロード）変更運転の

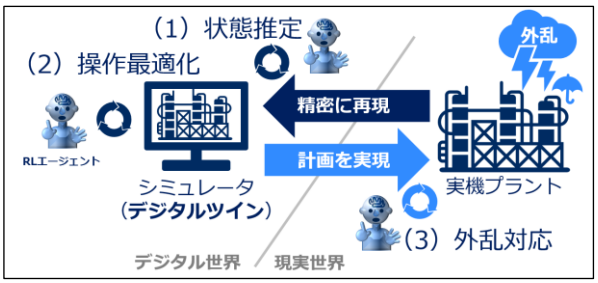


図 2：RL の協調動作による現実での計画実現

最適性を評価した。プラント実験の結果，40%以上のスチーム使用量削減および整定時間短縮という最適性向上 [2]が示された。その後，外乱ありの変更操作を評価した。外乱として，大雨を模した散水を実施した。運転内容は製品濃度の変更である。蒸留塔の製品濃度は温度に強く依存するため，濃度変更は精密な温度調節が必要である難易度の高い変更操作である。実験では，変更操作の途中で散水を行った。この結果，大雨と同等の温度急低下が見られたが，自動補正により予測温度に回復し，事前計画通りの濃度変更を達成 [3]した。

5．おわりに

本稿では，AI と制御工学の融合による，化学プラントの運転変更支援に関する研究を紹介した。提案手法を実機プラントで評価し，最適性の向上と，大雨相当の外乱の影響を抑制可能と示した。

プラント運転において，オペレータが担う役割は依然として多岐に亘る。このため，運転制御の完全自動化や無人化は，化学産業の実務者から向けられる期待は大きいものの，長期的な課題と考えられている [1]。そこで本研究では，まずはオペレータと協調した制御技術の開発と実用化により，基幹産業のひとつである化学産業の生産性向上に，着実に貢献してゆきたいと考えている。

1) 計測自動制御学会（SICE），新型コロナウィルス禍における操業現場の対応に関するアンケート報告書，https://www.sice.jp/info/important/covid-19report.html，2021/8/1 閲覧，(2021).
2) Kubosawa, S., Onishi, T. & Tsuruoka, Y., *Control Engineering Practice*, Vol. 114, 104878, (2021).
3) Kubosawa, S., Onishi, T. & Tsuruoka, Y., SICE Annual Conference 2021, Tokyo, pp. 796-803, (2021).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

「石油化学プラントにおける自律自動運転の実用化事例について」

日本マイクロソフト株式会社　エンタープライズ事業本部　安並裕

石油化学プラントにおける DCS 制御の高度化について、深層強化学と Machine Teaching　(機械教育)の手法を用いた Microsoft Bonsai による自律自動制御の事例をお話いたします。機械学習には教師あり、教師なし、また強化学習などいくつかの手法がありますが、本講演では既存のシミュレータのモデルをベース情報として、弊社 AI で膨大なパターンのシミュレーションを行うことで、ベテランオペレータ以上の状況対応能力を身に着けた Brain を構築し実装している例をご紹介いたします。Brain 構築にあたり複数の目的（例えば、エネルギー原単位の低減、品質安定化、スループット最大化）を同時に満たす最適なパラメータをリアルタイムに状況に応じてオペレータに提案したり、またエッジコンピュータと OPC サーバーを連携させて設定値を更新することも可能です。

一般に、AI による制御高度化に必要なアルゴリズムの開発と実運用でのメンテナンスに多くの工数が割かれますが、Bonsai では、シミュレータのモデルを基にする点と、プロジェクト中にプロセスエンジニアによる実現場での制御ノウハウを融合させる点が特徴です。結果として、数カ月の開発期間後に実装された Brain は、大規模な設備・プロセス変更が無い限り、継続学習をさせる事無く、様々な外乱や状況に対しリアルタイムに最適化の判断をすることが可能となります。
この Bonsai を活用することで、石油化学プラントだけでなく、ロボットアーム、半導体製造装置などのキャリブレーションのスピードと精度向上においても、ベテラン技術者の都度都度の調整に頼ることなく、常時最適な制御で設備を稼働させることが可能となります。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

連続プロセスオートメーション

[2F16-17] 連続プロセスオートメーション(3)

座長:森田 真澄(富士通エンジニアリングテクノロジーズ(株))

2021年11月12日(金) 16:15 〜 17:15 F会場 (函館アリーナ スタジオB)

[2F16] 【招待】プラント設備や制御へのAI技術の適用について

○小渕 恵一郎[1]（1. 横河電機株式会社　横河プロダクト本部　コントロールセンター）

16:15 〜　16:45

[2F17] 【招待】 FCC最適運転 AIシステムとその将来展望

○入倉 基樹[1]（1. 千代田化工建設株式会社）

16:45 〜　17:15

©公益社団法人 石油学会

プラント設備や制御への AI 技術の適用について

（横河電機株式会社）　小渕（こぶち） 恵一郎（けいいちろう）

1. はじめに、

近年 AI 技術は大きく進歩し、あらゆる分野に適用され、その有効性が確認さている。しかし、プラント分野ではいくつかの理由から AI 技術の適用が比較的遅れている。これに対し、横河電機株式会社（以後、YOKOGAWA と記す）はプラントへの適用を前提に AI 解析アルゴリズムを修正・開発し、いくつもの課題を解いてきた。ここでは、AI 技術を使った課題解決アプローチを紹介した上で、いくつかの AI データ解析事例について説明する。更に、自動制御向けに開発した強化学習型 AI アルゴリズムを使った取り組み事例を紹介する。

2. AI データ解析の使いどころ

YOKOGAWA は、AI 技術を使用したプラントデータ解析を実施し、価値ある結果を導いた事例を既に多く持っている。下記の表はその一部である。

表 1　AI データ解析実績

対象	概要
設備異常予測	
軸受	軸振動センサ（Quick Sense）のデータから回転軸の異常を予測
リアクター	プロセスデータからメンテナンスタイミングを最適化
プラント内配管	プロセスデータから腐食による肉厚の減少量を予測
プラント	プロセスデータからプラント運転の異常を検知
油井	プロセスデータから油井の詰まり等を予測
海水ポンプ	プロセスデータからポンプの故障の予兆を検出し、引き続き生産可能
ポンプ	プロセスデータからポンプの故障を検知
リアクター	プロセスデータからプロセスリアクションの異常の兆しを予測
石油精製プラント	プロセスデータから石油精製プラントのショットダウンの予兆を予測
pHセンサ	従来のハイブリッドに設置された pH センサの異常を予測
ポンプ	各種センサーからポンプの状態を予測
ミキサー	製品品質向上のため混合状態を予測
ポンプ	3 つの異なるデータから配管のキャビテーションの発生を予測
圧縮機	圧力・温度・流量・ガスなどの設計からの圧縮機の異常予兆を予測
回転機	振動観測センサ（Quick Sense）などのデータから圧縮機の異常を予測
熱交換器	センサーデータによる熱交換器の異常を監視
pHセンサ	二種類のタイプに装着されたセンサ群化を予測
電動機（モータ）	電動機（モータ）の異常を予測
圧縮機	センサーデータから圧縮機の異常を予測
原因特定	
コンプレッサ	プロセスデータから、プラントのエリアにある冷媒用コンプレッサの効率低下原因を特定
コンプレッサ	プロセスデータから、プラントのエリアにある冷媒用コンプレッサの効率低下要因を特定
プロペラ	プロペラの異常原因を特定
プラントの配管	配管の異常箇所を特定
ポンプ	プロセスデータからポンプフルダ状態の原因を特定
熱交換器全般	予兆で発生する製品不良の原因をセンサーデータから特定

これらの実績を分析するとすべての事例は、以下に示す 3 つ領域の分けられることがわかる。

① 設備異常予測
　各種設備の異常発生を予測する、あるいは、複合設備全体の異常発生を予測する
② 製品品質予測
　製品品質を短期間テストで予測する、あるいは、製品を破壊せず製品品質を予測する
③ 異常原因特定
　設備や品質に異常が発生した原因を突き止める

AI データ解析が良い結果を導く、つまり、AI データ解析の使いどころは、これら 3 つの領域である。

3. AI データ解析プロセス

前述したように、AI データ解析は 3 つの領域で効果を発揮するが、やみくもに AI データ解析を実施しても良い結果が得られるわけではない。多くの AI データ解析実績から、価値ある結果を効率よく得るためには下記に示すようなプロセスが最適であることがわかった。

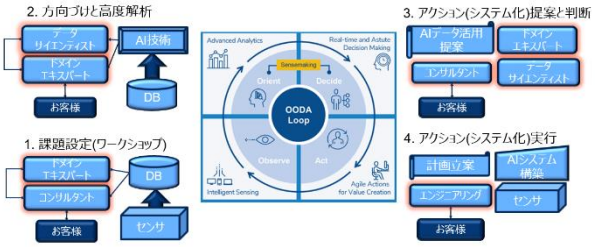


図 1　価値ある結果を得るためプロセス

このプロセスは OODA ループと言われるもので、Observe/Orient/Decide/Act の頭文字から名付けられた。AI 技術の基本は“データ”にあり、これを観察することから始まるため、このプロセスの利用が非常に効果的である。

これら 4 つのフェーズのうち、最も重要になるのが第 1 のフェーズ“課題設定”である。このフェーズでは AI データ解析によって解くべき課題を明確にし、解くためのデータとして何が存在し、解いた結果がどのような状態であれば満足できるものなのか、などを細かく検討し設定する。このフェーズでは決定することが非常に多く、現状を正しく認識すること、フェーズ 2 を想定した検討が必要であるため、関連するメンバ全てが出席するワークショップ形式で行うのが最も効率的である。

次の第 2 フェーズでは、第 1 フェーズで決めた目標に向かってデータを精査し、解析の方向付けと実際の解析を行う。この段階で、第 1 フェーズで想定したデータが実は存在しないとか、想定した内容と異なるということが発生することがある。そういう場合には、第 1 フェーズに一旦戻り、課題設定を再度行う。

このように、第 1 フェーズと第 2 フェーズは繰り返すことがある。それは課題設定に問題があると良い結果を導けないためである。

第 3 フェーズは、AI データ解析結果に基づいて課題に対応するシステムをどのように構築するかの提案と判断になる。また、第 4 フェーズは実際のシステム化を行うフェーズである。

4. AI データ解析事例

前述した AI データ解析プロセスを駆使した事例を 2 つ紹介する。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

4.1.「プロセスデータから配管の腐食による減肉量を予測」

石油精製における蒸留塔上部配管の腐食は宿命であるが、その状況を知ることは配管設備メンテナンスにとって非常に有用である。この事例では、“腐食による減肉はプロセスの挙動に影響を与えるはず”と言う考えを基に、配管前後で収集されているプロセスデータ（流量、温度、圧力など）から配管の減肉量を予測した。更に、その予測結果に基づいて 30 日後の配管肉厚予測も行い、これらをリアルタイムで計算し、オペレータに表示するシステムを構築した。

4.2.「プロセスデータからリアクタの効率悪化を予測」

この事例のリアクタは製品の品質を維持するために重要な設備であり、内蔵する触媒は、そのパフォーマンスが低下すると交換する必要がある。これまで触媒の交換時期はベテランオペレータが各種データを確認しながら判断していたため、ギリギリまで交換時期がわからず、メンテナンス計画に組み込むことができなかった。その結果、触媒交換のための操業停止期間が長くなり操業効率に悪影響を及ぼしていた。この事例では、リアクタ周りのプロセスデータから触媒パフォーマンスを表す KPI を算出し、オペレータ画面に表示、ベテランでなくとも触媒の劣化傾向を確認でき、触媒の入れ替えメンテナンスを計画するときの参考システムを構築した。

5. AI 自動制御

YOKOGAWA は AI 技術を使った自動制御に挑戦している。具体的には、奈良先端科学技術大学院大学（以後、NAIST と記す）と共同で自動制御用の強化学習型 AI アルゴリズム Factorial Kernel Dynamic Policy Programing（以後、FKDPP と記す）を開発し、これを使って AI 自動制御に挑戦している。

FKDPP は 2018 年に共同開発されたが、その際は、プラントシミュレータとの組合せで実験を行い、その性能を証明した。

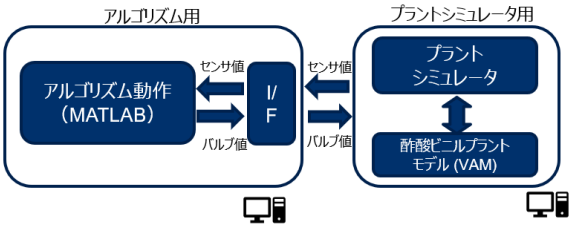


図 2　アルゴリズム実験システム構成

この実験では、シミュレータ上にある酢酸ビニル製造プラントの一部を FKDPP によってうまくコントロールできることが確認された。この強化学習型 AI アルゴリズム FKDPP の最大の特徴は、安定解を得るために、通常 100 万回以上必要とされる試行錯誤回数がわずか 30 回程度であるという点である。これは、AI 制御を実用化する上で大きなポイントとなる。

2018 年時点では、シミュレータとの組合せで性能確認を行ったが、2019 年には実制御に使用できることを確認するため、3 段水槽を用いた実験を行った。

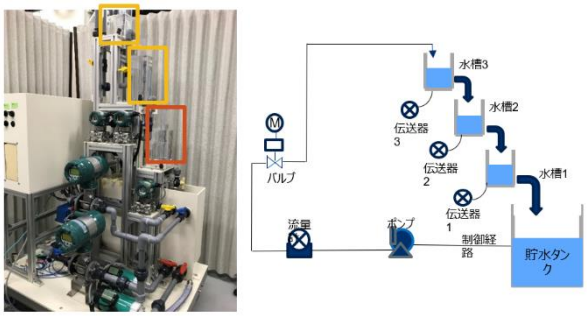


図 3　3 段水槽全景とイメージ図

3 段水槽とは、図 3 に示すようなプロセス制御実験に使用される装置である。この実験装置で自動学習（試行錯誤）と、それにより生成される自動制御モデルによって FKDPP が実際に自動制御できることを確認した。

3 段水槽による自動制御実験における 1 回の学習時間は 400 秒、これを 30 回行うことで、目標である水槽 1 の水位を 30%に安定させる制御を非常に精度よく行う自動制御モデルを得た。

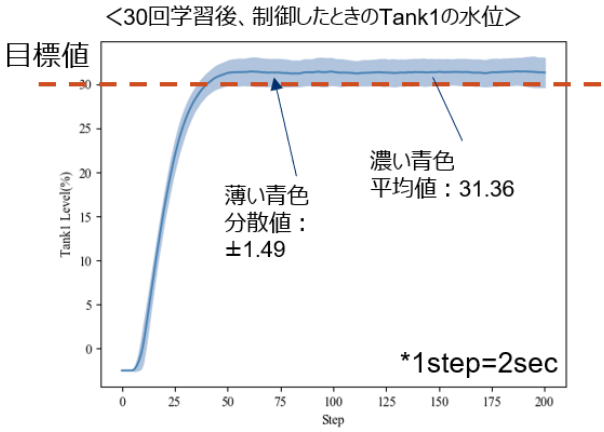


図 4　FKDPP による 3 段水槽実験結果

図 4 は、FKDPP が作成した自動制御モデルによる水位レベル制御を 10 回繰り返した結果を示す。このように目標に対し±5%範囲内で制御していることから、FKDPP は実際の制御でも十分に有効であることが実験により確認することができた。また、目標水位レベルに達する際に殆どオーバーシュートを発生させていないことも確認できた。

6. AI 自動制御事例

強化学習型 AI アルゴリズム FKDPP を実際の現場に適用した事例を２つ紹介する。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

6.1. 品質を維持しつつ省エネー制御を行う

この事例はクリーンルームの空気調和設備において、空気品質を規定内に保ちつつ、できる限りエネルギー効率を高める制御を行うというものである。直ぐに AI による制御について考えたいところであるが、その前に解決すべき課題がある。それは、“省エネルギー効果を如何に正確に測るか”と言う課題である。

クリーンルームで使用するエネルギー量は季節や天候さらには工場の稼働状態によってベースが変動してしまうため、省エネルギー効果は単純に使用した電力量や LPG 量で測ることができない。

そこで、我々はクリーンルームで使用した電力量と LPG 使用量と各種工場稼働時のパラメータに対して AI データ解析を実行した。その結果、非常に高精度な回帰モデルを得ることができ、これを基にエネルギー効率指標を作成した。この指標を使うと 2018 年実績を基準に天候などの外乱に影響されず省エネルギー効果を評価することができる。

対象のクリーンルームでは冬季に LPG を使用して空気の加温を行うが、省エネルギー対策として再生エネルギーによって加温された水を使い LPG を使用した加温より前に空気をできるだけ温める工夫を行っていた。再生エネルギーでできるだけ加温するには、この水の流量を大きくし熱を空気に移すことが必要だが、一方で流量を大きくするにはポンプを強く回す必要があり、電力を多く使用してしまう。

この事例では、再生エネルギーとポンプ使用電力量のバランスをとって最も効率的な流量制御を行う AI 制御モデルを FKDPP が作成した。工場の休業日に実設備にて FKDPP による試行錯誤(学習)実施し、そこで得られた AI 制御モデルを実運転時に適用した。

その結果を、先に得られたエネルギー効率指標で評価すると、それまで実施していた通常制御に比べて約 3.6%の LPG 削減効果を確認できた。

6.2. 実プラントでの制御に挑戦

実プラントに強化学習型 AI アルゴリズム FKDPP を適用する場合、実設備での試行錯誤が不可能であり、これをどのように実施するかということが最も大きな課題である。

更に、AI 制御モデルが完成したとしても、その安全性をどのように確認し、現場に適用していけばよいかという課題もある。

本事例では、以下の 4 つの Step で、FKDPP が AI 制御モデルを構築し、それを現場に適用していく。

Step1：プラントシミュレータで学習
Step2：AI 制御モデルの挙動を複数手法で評価
Step3：実設備における AI 制御モデルの指示値をオペレータが評価
Step4：AI 制御モデルによる自動制御実行

現在は Step3 実行中の段階にあり、オペレータによる制御動作確認が行われている。

Step1 ではプラントシミュレータを使ったことで安全に試行錯誤を実行でき AI 制御モデルを作成できたが、これに加えてプラントシミュレータの時間加速機能を使うことで試行錯誤を非常に短期間で終えることができるというメリットが確認された。一方で、FKDPP が注目したいパラメータの動作を再現するためにチューニングが必要であるという課題も見えている。

完成した AI 制御モデルの評価では、過去 2 年分の実データに対して AI 制御モデルを適用することで、これまで実際に発生した状況に対して AI 制御モデルがどのように動作するかを確認することができ、安全性確認に大きく貢献した。

現場適用には、オペレータの感覚による評価を加え、現場視点で AI 制御モデルが違和感のない動作をすることを確認し、良好な結果が得られた場合に移行することとしている。

7. さいごに、

YOKOGAWA はデータ解析用の AI と自動制御用の AI を独自開発し、現実問題へ適用しています。

AI データ解析に関する実績は既に多数あり、この経験から AI データ解析が効果を出す領域に関する知見を得るとともに、価値ある結果を導くためのプロセスを定義し、運用している。

自動制御用 AI アルゴリズム FKDPP は NAIST と共同開発された。3 段水槽におけるレベル制御実験で FKDPP の実用性を確認し、クリーンルームの空気調整設備における最適制御に成功している。現在は、実プラントでの自動制御実現に向けて実証実験を実施中である。

YOKOGAWA は統計解析や PID 制御などの既存技術に加えて最新の AI 技術を適材適所で活用し、お客様の課題解決と解決結果を活用したシステムの構築に貢献していく。

参考文献

(1) 神宮善行, 後藤宏紹, “ エチレンプラントへの AI の適用事例 ”, 横河技報, Vol. 63, No. 1, 2020, p. 11-16
(2) “Sushi Sensor 特集 ”, 横河技報, Vol. 61, No. 1, 2018
(3) 髙見豪, 旭沢仁, 他, “ 強化学習による実プラント設備への適用 検 証 ”, Proceedings of the 17th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, 2020, p. 60-63
(4) 横河電機株式会社,“強化学習での最適制御の実現 ”,
https://www.yokogawa.co.jp/library/videos/product-overviews/ai-control-3-levels/
（参照 2021-05-10）
(5) L. Zhu, Y. Cui, et al.,
“Scalable reinforcement learning for plant-wide

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

control of vinyl acetate monomer process, Control Engineering Practice, Vol. 97, 104331, 2020
(6) 横河電機株式会社, Industrial Automation to Industrial Autonomy, https://www.yokogawa.com/special/ia2ia/ （参照 2021-05-10）

＊ 本文中で使用されている会社名，団体名，商品名およびロゴ等は，横河電機株式会社，各社または各団体の登録商標または商標です。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

FCC 最適運転 AI システムとその将来展望

（千代田化工建設）○入倉（いりくら） 基樹（もとき）

1. はじめに

本講演では、まず千代田化工建設株式会社（以降「当社」）のデジタルソリューションである EFEXIS®を概説するとともに、当社が考える自律操業への道筋について述べる。次に、当社がこれまで開発を進めてきた FCC 最適運転 AI システム ™ の技術内容と期待される効果、ならびに FCC 装置の運転最適化/自律運転に向けた将来展望について述べる。

2. EFEXIS® と自律操業への道筋

EFEXIS ® は “ Efficiency （効率性） ” と “Expertise（専門性）”を語源とする造語であり、当社のエンジニアリング技術とデジタル・AI（Artificial Intelligence：人工知能）技術を融合し、プラントへの実装を通じて、運転の最適化、アベイラビリティの向上、保守の効率化を通じた、資産の価値向上への貢献を目指すものである。この EFEXIS®は、大きな設備改造を伴わないプラントの運転・保全の可視化、自動化、モデル化、最適化、自律化の実現を支援し、顧客が目指すプラントの自律操業に貢献していく。プラントの自律操業が適切に実現されれば、運転や保守・保全・保安の安全性、信頼性、効率、収益性が格段に向上するとともに、自律化に至る過程において熟練運転者の暗黙知を形式知にして可視化する等により、技術伝承も図られ、プラント操業のデジタル変革(DX)につながると考えている。

プラントの運転面での自律化を目指す中でのデジタルソリューションの活用として、以下のようなステップが考えられる。

(1) 特定の機器あるいはユニットを対象に、従来計器で測定するプロセスパラメータからでは把握できない状態を見える化する、いわゆるソフトセンサーを構築し、見える化した情報と従来の計器による測定データと併せて活用し、プラントの特定の機器あるいはユニットにおける通常運転をより最適化するための運転操作の支援を行う。この段階ではまだ運転操作は運転員が行う。

(2) 上記運転支援で運用実績が得られた後に、通常運転範囲内での最適操作を自動化する。なお、既に操作が自動化されている部分についてはその部分が最適化されているか確認することとなり、必要に応じ改善を図る。

(3) 通常運転状態とは異なる異常状態を検知する機能、およびそれらを正常状態に戻す操作をガイドする機能や、スタートアップ/シャットダウン等の非定常運転に対して運転ガイドを提供する機能を構築し、運転員による対応を支援する。既に異常時の対応操作が自動化されている部分については、将来予測機能を追加導入したり、異常予測機能の精度向上等を、必要に応じ検討する。

(4) 特定の機器あるいはユニットに対し、上記(1),(2)の通常運転最適化ならびに(3)の非定常運転や特殊事象への対応操作まで含めて全て適切に自動化できれば、人が介入しない自律運転が実現する。操業者側はこれを遠隔監視する等が想定される。

(5) 上記(1)～(4)をプラントの特定機器あるいはユニットを対象に実施、さらに他の機器やユニット、事業所にも展開していく。必ずしも一つのユニットを完了した後に次に展開しなければならないということはなく、その優先度や実現性を踏まえて実施計画を検討すべきと考える。

以上の(1)～(5)のステップは順を追って実現されると想定するが、例えば(1)のみを実現した場合においても、プラント操業は高度化され、大きな価値創造に繋がる可能性も考えられる。

これらを実現していく中で、ソフトセンサー、異常検知、運転ガイド、運転最適化、制御/自動化等の機能を構築するために、当社では、これまでに培ったエンジニアリング知見(物理モデルとそれらをベースとしたシミュレーション技術を含む）に加え、AI 技術を積極的に活用している。

1980 年代のいわゆる人工知能第 2 期より当社はエキスパートシステムの開発と適用を検討し始め、近年ではプロセスプラントの自律操業を目指し、エンジニアリングと人工知能技術の融合を始めとする高度デジタル技術の開発

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

を継続し、顧客プラントへの導入を進めて実績を上げてきた。この高度デジタル技術を駆使したプロダクト群が EFEXIS であり、以降では、その一つである、製油所の FCC（流動接触分解）装置を対象とした最適運転支援 AI システムについて述べる。

3. 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 装置の運転最適化を支援するデジタルソリューションである。機械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、従来困難とされてきた、(a)FCC 装置の反応状態の見える化、(b)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（Fig. 1）。FCCAIO™ はプラントに実装後、FCC ユニット廻りのデータを自動取得し、リアルタイムで(a)および(b)の結果を表示し、反応状態を最適化するための運転、およびアフターバーニングを回避するための運転を支援することが可能である。

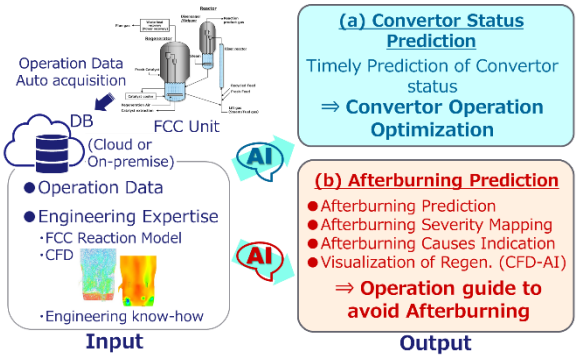


Fig. 1　FCC AI Optimizer™ 概要

3.1 FCC 反応状態見える化 AI システム

FCC 装置内の反応状態は、原料油の性状やその処理量、その他運転条件、触媒の劣化状態等の影響を受け、そのメカニズムは非常に複雑であり[1]-[3]、従来はリアルタイムの把握が困難とされてきた。またこのことにより、余裕をみた運転条件にならざるを得ず、最適な運転に向け多くの改善余地があった。過剰な余裕代は生産ロスに繋がる為、余裕代削減の改善が望まれる。

FCC 反応状態見える化 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することにより、反応状態を提示する機能を有する（Fig. 2）。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により予測精度の向上が図れる。同 AI により、これまでは困難であったリアルタイムの反応活性状況の把握(従来は分析結果が出るまでに数週間の時間を要していた）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。

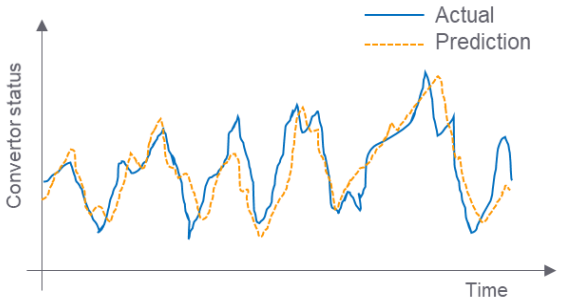


Fig. 2　AI による FCC 反応状態の予測

この反応状態見える化 AI システムは実際にプラントの FCC 装置に導入・運用された実績があり、反応活性をリアルタイムで把握することにより、導入した初期の段階から、それ以前よりも反応活性を安定化できることが確認されている（Fig. 3）。Fig. 3 では、反応活性の最大振れ幅が導入前よりも小さくなっていることがわかる。また、実運用しているユーザーからは同システムの有効性についてポジティブなフィードバックを得ており、FCC 装置の大きな収益改善に繋がることが確認されている。さらに、ここで見える化した反応状態の情報は、反応活性の安定化に留まらず、FCC 装置のより広範囲の運転の最適化のために活用できることもわかってきている。このように、FCC 反応状態見える化 AI システムの導入を起点として、AI の活用先を拡張していくための議論が広がる効果も出ている。

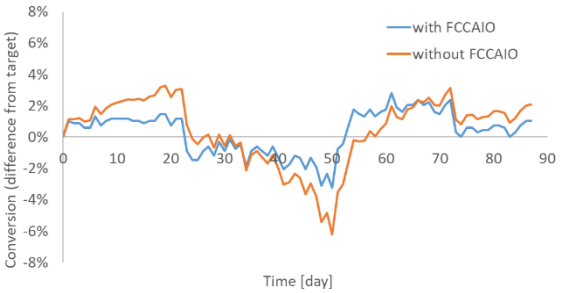


Fig. 3　反応活性の安定化（実運用結果）

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

3.2　アフターバーニング予測 AI システム

FCC 装置の触媒再生塔内におけるアフターバーニング現象（以降、“AB”と表記）は、触媒に付着したコークを燃焼する際に残った一酸化炭素等が再生塔上部のガス相やその下流で燃焼する現象であり、原料油の性状や、コーク収率、再生塔内の流動状況等に依存し[4],[5]、その発生の有無、程度や要因は時々刻々変化する。この現象により、再生塔の排ガス温度が上昇し FCC 装置や下流設備の温度管理値等に抵触し、場合によっては処理量を制限せざるを得ないことがある。ハード面を改造することにより再生塔内の流動分布を改善する対応が考えられるが、設備改造せずに運転を調整することによる改善も望まれている。また、添加剤の投入による対応も実施されているが AB を完全に改善できないこともある。

アフターバーニング予測 AI は、過去の運転データや各種計算値と AB の発生との相関関係を学習し、発生を数十分前に予測する機能を有する（Fig. 4）。また、各運転変数の AB への寄与度評価により発生要因を提示することもできる。

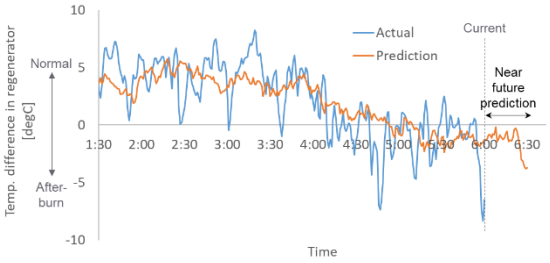


Fig. 4　AI によるアフターバーニングの事前予測

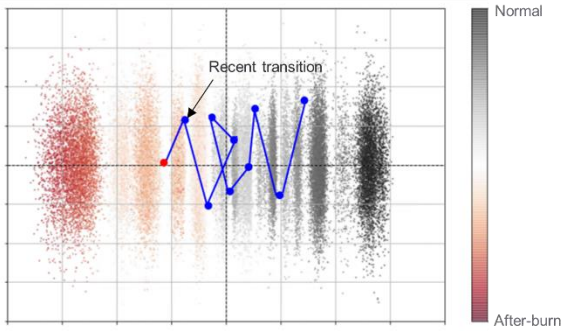


Fig. 5　アフターバーニングの過酷度の遷移のリアルタイム提示

また、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（Fig. 5）。AB の過酷度は、例えば再生塔内の温度差のことを指す。さらに、Computational Fluid Dynamics（CFD）シミュレーションの技術と AI を組み合わせることにより、再生塔内の熱流動状況をリアルタイムに提示することも可能である（Fig. 6）。

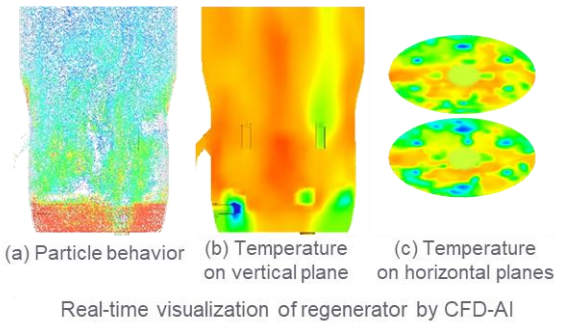


Fig. 6　再生塔内の熱流動状況のリアルタイム提示

上記の各機能により AB を事前に予測するとともに、それに寄与する運転パラメータを特定し、さらに操作パラメータを変更した場合の熱流動状況を確認することができるため、AB を改善するための運転を支援することが可能である。

以上で述べた(a)反応状態見える化 AI および(b)アフターバーニング予測 AI は、併用することも可能であり、例えばアフターバーニングを回避しつつ、反応状態を最適化する運転を支援することも可能である。また、プロセス制御と当該 AI システムを連携させ、運転自動化/自律化に近づけることを進めている。

4.　将来展望

FCC 装置においてこれまで把握が困難とされていた反応状態やアフターバーニング発生を FCCAIO™ によりリアルタイムで見える化できることを実証した。また、同 AI システムを実際にプラントで運用することにより、その効果を確認できた。

現状は望ましい運転を実現するための運用者の支援が FCCAIO™ の主な用途であるが（つまり 2 節の(1)の段階）、その用途のみであっても装置収益の改善に繋がることが確認されている。また、今後はプロセス制御システムと連携する等により、FCC 装置の自動最適化を図るとともに、さらなる収益改善の実現を目指している。さらに将来的には FCC 装置におけるその他の異常状態を AI により検知し、それを正常状態に戻す運転を支援したり、スタ

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

ートアップやシャットダウン、モード切替等の非定常運転操作の支援等も構想している。また、FCCAIO™ により見える化した情報を、FCC 装置の信頼性維持のための設備保全計画に活用することにより、運転最適化を実施した場合の設備信頼性への影響を評価できるようになるため、生産効率化と設備信頼性維持を両立することにも繋げられると考えている。

今回紹介した FCCAIO™ は、当社のプラントエンジニアリングで培った技術やノウハウと、AI を活用して開発した AI ソリューションの一つであり、FCC 装置に対し従来の方法では対処困難であった課題の解決を可能にした。当社では他にも、常圧蒸留装置の油種切替を最適化する油種切替 AI システム（CDU Optima™: CDUO™）、アミン系設備等のフォーミングを予測するフォーミング予測 AI システム（FPAS）、加熱炉の運転監視強化/保全計画高精度化・効率化を支援するエフ・ドクターズ™（F-Dr.s™）を開発した。（詳しくは URL：https://www.efexis.com/ja/videos.html 、https://www.efexis.com/ja を参照のこと。）これらが対象とする種々の課題は、将来、プラントの自律操業を実現するために解決する必要があるものであり、当社はこれらの運転上の課題解決を一歩一歩進めることにより、自動運転・自律運転の実現を目指している。

5. 参考文献

[1] Arbel, A., Huang, Z., Rinard, I. H., Shnnar R and Sapre, A. V., “Dynamic and Control of Fluidized Catalytic Crackers. 1. Modeling of the Current Generation of FCC’s.”, Ind. Eng. Chem. Res. 1995a, 34, 1228-1243.

[2] Jacob, S. M., Gross, B., Voltz, S. E. and Weekman, V. W., “A Lumping and Reaction Scheme for Catalytic Cracking.”, AIChE Journal., 1976, 22, 4, 701-713.

[3] Takatsuka, T., Sato, S., Morimoto, Y. and Hashimoto, H., “A Reaction Model for Fluidized-bed Catalytic Cracking of Residual Oil.”, Int. Chem. Eng., 1987, 27, 107.

[4] Froment, G. F., and Bischoff, K. B., “Chemical Reactor Analysis and Design”, Wiley and Sons, 1979.

[5] Fletcher, R., Clark, S. and Blaser, P., “Identifying the Root Cause of Afterburn in Fluidized Catalytic Crackers”, Proc. AFPM, 2016, AM-16-15.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

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 SiO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] リン化物ー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 Marco[2]、Giusti Pierre[2] （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 ZrO_2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 CO_2水素化

○Cui Yu[1]、Guo Lisheng[1]、Yang Guohui[1]、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

©公益社団法人 石油学会

○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（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）

©公益社団法人 石油学会

砂岩中の粘土鉱物が SiO_2 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*

SiO_2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。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

リン化物－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）触媒の開発が求められている．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$NiMoP/Al_2O_3$触媒と550℃で水素還元した$Rh-P/SiO_2$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H_2S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．Rh_2P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．

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

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。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

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**）。

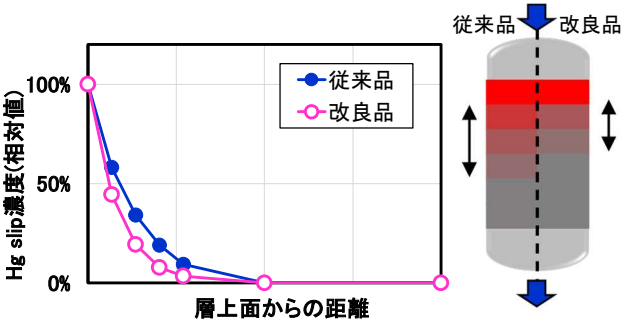


図 1.　吸着速度の改善と吸着境界層厚み.



図 2.　プレート型酸化触媒.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

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）〇谷原彩音，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、永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も、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。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

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

低級オレフィンは、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。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

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ミ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、外表面積とミ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。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

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

（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。我々はこれまでに含窒素化合物(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 $BaTiO_{3-x}N_yH_z$ を開発しアンモニア分解触媒への応用を試みた。

$BaTiO_{3-x}N_yH_z$ は BaH_2 と TiO_2 を前駆体として合成した $BaTiO_{3-x}H_y$ を窒化することで合成した。

$Ni/BaTiO_{3-x}N_yH_z$ 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、$Ni/BaTiO_{3-x}N_yH$ 触媒上で $^{15}NH_3$ 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、$Ni/BaTiO_{3-x}N_yH_z$ 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。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

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 ºC 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 ºC で 1 h の H_2 還元後、メタノール―水混合溶液を供給し 280 ºC 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。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

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 CO_2 emission has led to a series of ecological and environmental problems. Sustainable conversion and utilization of CO_2 is one of the focuses of today's society. However, the inertness of CO_2 molecules and weak chain growth ability limit the efficient utilization of CO_2. 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 CO_2 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 C_{2+} 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 CO_2.

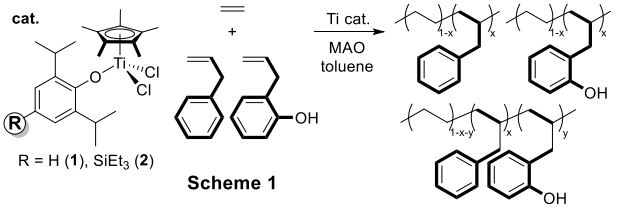
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

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, $Cp^*TiCl_2(O\text{-}2,6\text{-}^iPr_2\text{-}4\text{-}R\text{-}C_6H_2)$ [R = 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.



Scheme 1

References

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

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

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 (X = Cl, OMe), $Cp^*TiCl_2(O\text{-}2,6\text{-}Me_2C_6H_3)$ (**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 $Cp'TiCl_2(O\text{-}2,6\text{-}{}^iPr_2C_6H_3)$ (Cp' = Cp, $^tBuC_5H_4$) 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。

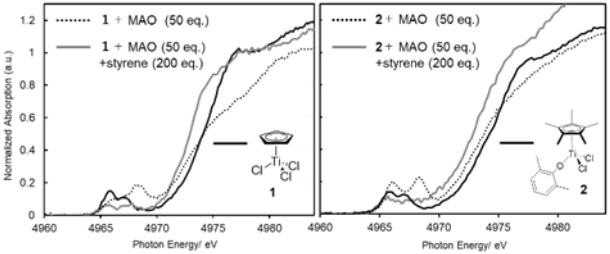


Figure 1. Ti K-Edge XANES スペクトル

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

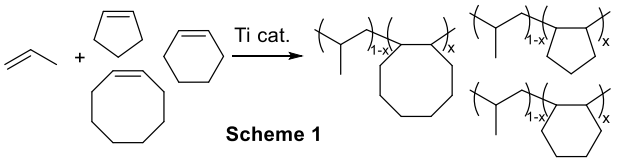
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

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。



Scheme 1

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.

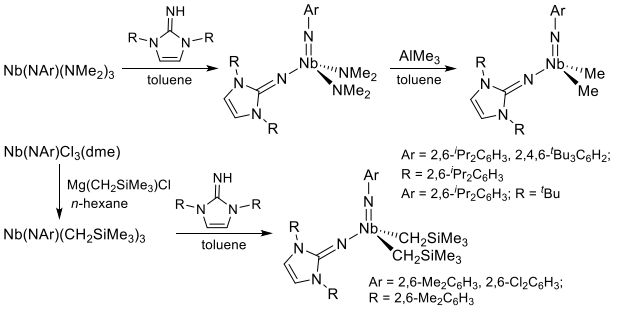
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

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。

$Nb(NAr)(NMe_2)_3$ 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.

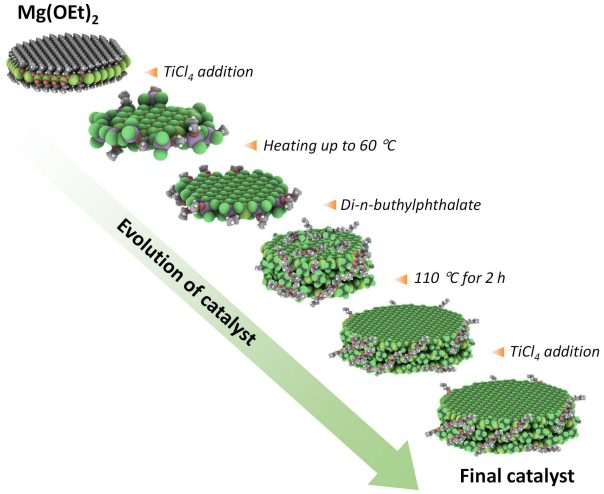
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

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.



Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

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-I2CNER[3]）
○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 $[Fe^{I}_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(\mu\text{-}CO)_2(CO)_2]$ (**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。

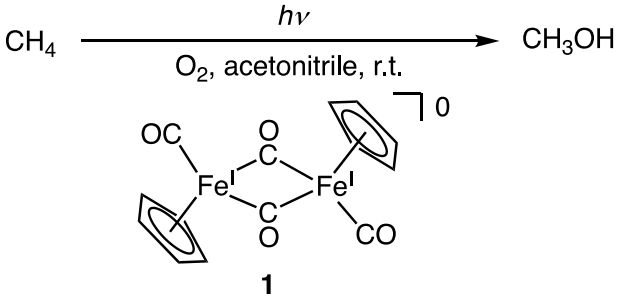


図 1. 有機鉄錯体による光駆動型メタン酸化

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

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-I2CNER[3]）
○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 [$Ir^{I}(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(CO)_2$] (**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 [$Ir^{III}(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(CH_3)(H)$] (**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。

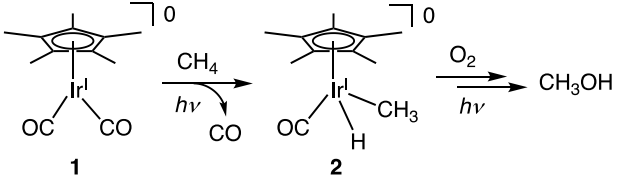


図 1. Ir 錯体を用いるメタンの光酸化反応

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

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 SiO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] リン化物ー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 Marco[2]、Giusti Pierre[2] （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 ZrO_2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 CO_2水素化

○Cui Yu[1]、Guo Lisheng[1]、Yang Guohui[1]、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）

©公益社団法人 石油学会

[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）

©公益社団法人 石油学会

砂岩中の粘土鉱物が SiO_2 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*

SiO_2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。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

リン化物－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）触媒の開発が求められている．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$NiMoP/Al_2O_3$触媒と550℃で水素還元した$Rh-P/SiO_2$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H_2S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．Rh_2P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．

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

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。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

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**）。

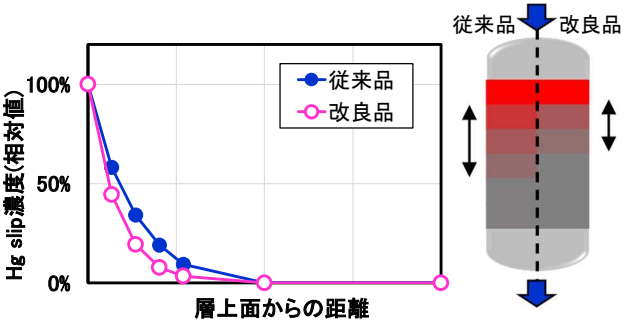


図 1.　吸着速度の改善と吸着境界層厚み.



図 2.　プレート型酸化触媒.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

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）〇谷原彩音，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、永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も、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。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

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

低級オレフィンは、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。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

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ミ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、外表面積とミ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。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

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

（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。我々はこれまでに含窒素化合物(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 $BaTiO_{3-x}N_yH_z$ を開発しアンモニア分解触媒への応用を試みた。

$BaTiO_{3-x}N_yH_z$ は BaH_2 と TiO_2 を前駆体として合成した $BaTiO_{3-x}H_y$ を窒化することで合成した。

$Ni/BaTiO_{3-x}N_yH_z$ 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、$Ni/BaTiO_{3-x}N_yH$ 触媒上で $^{15}NH_3$ 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、$Ni/BaTiO_{3-x}N_yH_z$ 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。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

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 ºC 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 ºC で 1 h の H_2 還元後、メタノール―水混合溶液を供給し 280 ºC 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。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

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 CO_2 emission has led to a series of ecological and environmental problems. Sustainable conversion and utilization of CO_2 is one of the focuses of today's society. However, the inertness of CO_2 molecules and weak chain growth ability limit the efficient utilization of CO_2. 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 CO_2 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 C_{2+} 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 CO_2.

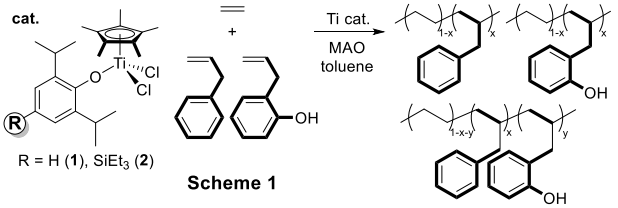
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

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, $Cp^*TiCl_2(O\text{-}2,6\text{-}^iPr_2\text{-}4\text{-}R\text{-}C_6H_2)$ [R = 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.



Scheme 1

References

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

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

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 (X = Cl, OMe), $Cp^*TiCl_2(O\text{-}2,6\text{-}Me_2C_6H_3)$ (**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 $Cp'TiCl_2(O\text{-}2,6\text{-}{}^iPr_2C_6H_3)$ (Cp' = Cp, $^tBuC_5H_4$) 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。

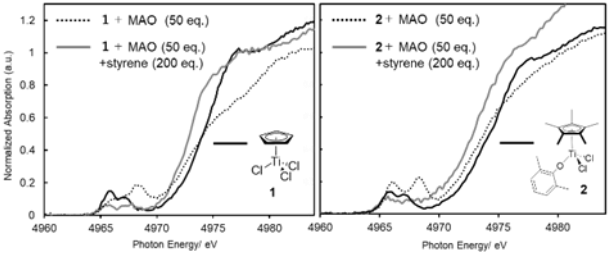


Figure 1. Ti K-Edge XANES スペクトル

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

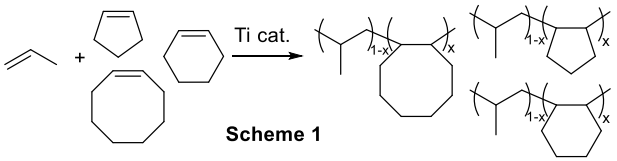
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

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。



Scheme 1

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.

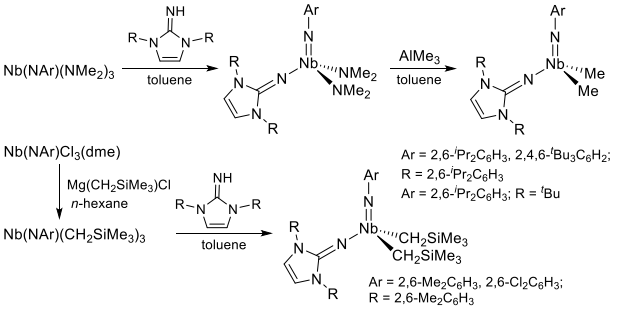
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

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。

$Nb(NAr)(NMe_2)_3$ 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.

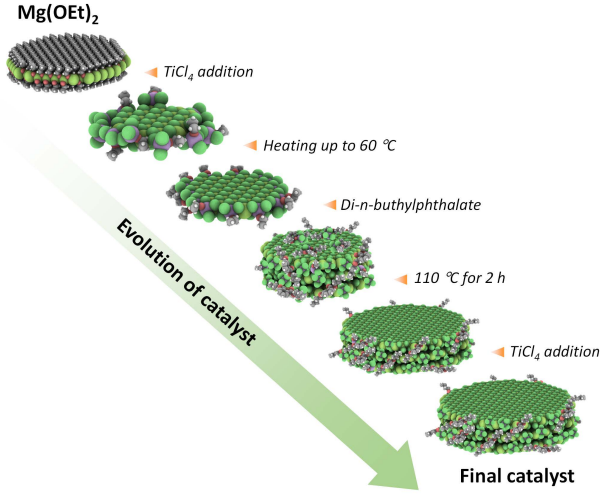
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

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.



Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

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-I2CNER[3]）
○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 $[Fe^{I}_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(\mu\text{-}CO)_2(CO)_2]$ (**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。

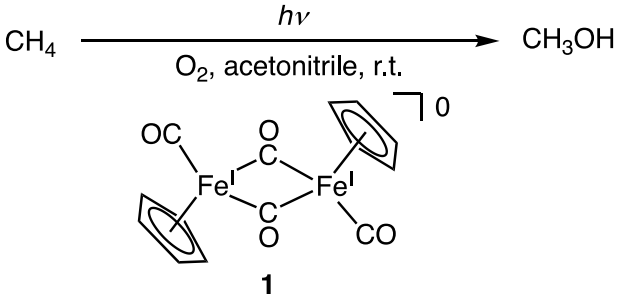


図 1. 有機鉄錯体による光駆動型メタン酸化

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

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-I2CNER[3]）
○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 [$Ir^{I}(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(CO)_2$] (**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 [$Ir^{III}(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(CH_3)(H)$] (**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。

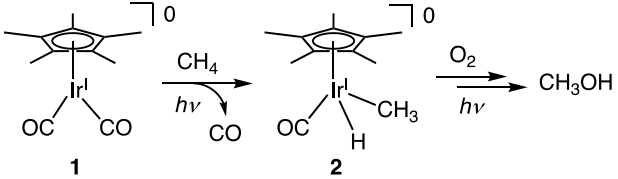


図 1. Ir 錯体を用いるメタンの光酸化反応

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.