## Thu. Oct 27, 2022

### Poser sess. room-A (P01-P08)

Poster presentation

[P01-P08] Poster sess. A

10:00 AM - 4:00 PM Poser sess. room-A (P01-P08) (12G Conf. room)

[P01] Catalytic oligomerization of isobutyl alcohol to jet fuels over dealuminated zeolite Beta

○Xiaoyu Guo[1], Yingluo He[1], Guohui Yang[1], Noritatsu Tsubaki[1] (1. University of Toyama)

[P02] Effect of P addition on activity of Ru catalyst for $C_2H_2$ selective hydrogenation

○Mana Murakami[1], Yasuharu Kanda[1] (1. Muroran Institute of Technology)

[P03] Methylcyclohexane dehydrogenation activity of Ca added Pt catalyst

○Ayumu Kobayashi[1], Yasuharu Kanda[1] (1. Muroran institute of technology)

[P04] Gas-phase Oxidation of Benzene over Cu Catalyst Loaded on Molded MFI Type Zeolite

○Xindong Yin[1], Shuhei Miyamoto[1], Masaya Morimoto[1], Keita Taniya[1], Yuichi Ichihashi[1], Satoru Nishiyama[1] (1. Catalytic Reaction Engineering Group,Department of Chemical Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kobe University)

[P05] Chemical recycling of aliphatic polyesters by transesteirifcation using homogeneous Lews acd catalysts

○Youshu Jiang[1], Yohei Ogiwara[1], Kotohiro Nomura[1] (1. Tokyo Metropolitan University)

[P06] Synthesis of half-titanocene catalysts for efficient synthesis of cyclic olefin copolymers

○Taiga Fujioka[1], Jiahao Gao[1], Kotohiro Nomura[1] (1. Tokyo Metropolitan University)

[P07] Synthesis of New Bio-Based Polyolefins by Ethylene Copolymerization with Camphene by Nonbridged Half-Titanocene Catalysts

○Tomu Watanabe[1], Kotohiro Nomura[1] (1. Tokyo Metropolitan University)

[P08] Regioselective oligomerization of ω-siloxy-α-olefins using a zirconium complex : synthesis of novel ester-based lubricant precursors

○Kazuma Okada[1], Akihiko Ishii[1], Norio Nakata[1] (1. Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University )

### Poster sess. room-B (P09-P15)

Poster presentation

[P09-P15] Poster sess. B

10:00 AM - 4:00 PM Poster sess. room-B (P09-P15) (12H Conf. room)

[P09] Mechanistic study of $Ni_2P$ catalyzed dehydrogenative coupling of methane

Rattanawalee Rattanawan[1], Min Gao[1], Shoji Iguchi[2], Ichiro Yamanaka[2], ○Jun-ya Hasegawa[1] (1. Hokkaido University, 2. Tokyo Institute of Technology)

[P10] Machine Learning-Aided Catalyst Modification in Oxidative Coupling of Methane by Addition of Promoter Element

○Shun Nishimura[1], Junya Ohyama[2], Xinyue Li[1], Itsuki Miyazato[3], Toshiaki Taniike[1], Keisuke Takahashi[3] (1. JAIST, 2. Kumamoto University, 3. Hokkaido University)

[P11] Development of low-temperature methanol synthesis process from $CO_2$

○Ayaka Miura[1], Kenji Nakao[1], Noriyuki Yamane[1], Fei Chen[2], Noritatsu Tsubaki[2] (1. Nippon Steel Corp., 2. University of Toyama)

[P12] Gas-phase hydrogenation of $CO_2$ over supported iron-based catalysts.

○Misuzu Komuro[1], Miru Hirahara[1], Hitoshi Ogihara[1], Hideki Kurokawa[1] (1. Saitama University)

[P13] Mechanism of foaming phenomena during pre-heating in the liquid phase synthesis of bio-jet fuel form triglycerides

○Shimada Hikaru[1], Kenji Asami[1], Haruki Tani[2], Yayoi Murakami[3], Kaoru Fujimoto[3] (1. Asami Laboratory, The University of Kitakyushu, 2. Environment Energy Co., Ltd., 3. HiBD Research Institute, Inc.)

[P14] Optimization of reaction conditions with machine learning in woody biomass solvolysis using vegetable oil solvent

○Emi Fukutani[1], Mitsumasa Osada[1], Hiroshi Fukunaga[1], Nobuhide Takahashi[1], Iori Shimada[1] (1. Shinshu University)

[P15] Efficient prediction of jet fraction yield and optimal condition using machine learning in catalytic cracking of vegetable oils

○Yuzuki Katayama[1], Iori Shimada[1] (1. Shinshu University)

©The Japan Petroleum Institute

Poster presentation

# [P01-P08] Poster sess. A

Thu. Oct 27, 2022 10:00 AM - 4:00 PM Poser sess. room-A (P01-P08) (12G Conf. room)

QAは11：30～13：00の時間帯で，1日目は奇数番号，2日目は偶数番号となります。

## [P01] Catalytic oligomerization of isobutyl alcohol to jet fuels over dealuminated zeolite Beta

○Xiaoyu Guo[1], Yingluo He[1], Guohui Yang[1], Noritatsu Tsubaki[1] （1. University of Toyama）

## [P02] Effect of P addition on activity of Ru catalyst for $C_2H_2$ selective hydrogenation

○Mana Murakami[1], Yasuharu Kanda[1] （1. Muroran Institute of Technology）

## [P03] Methylcyclohexane dehydrogenation activity of Ca added Pt catalyst

○Ayumu Kobayashi[1], Yasuharu Kanda[1] （1. Muroran institute of technology）

## [P04] Gas-phase Oxidation of Benzene over Cu Catalyst Loaded on Molded MFI Type Zeolite

○Xindong Yin[1], Shuhei Miyamoto[1], Masaya Morimoto[1], Keita Taniya[1], Yuichi Ichihashi[1], Satoru Nishiyama[1] （1. Catalytic Reaction Engineering Group,Department of Chemical Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kobe University）

## [P05] Chemical recycling of aliphatic polyesters by transesteirifcation using homogeneous Lews acd catalysts

○Youshu Jiang[1], Yohei Ogiwara[1], Kotohiro Nomura[1] （1. Tokyo Metropolitan University）

## [P06] Synthesis of half-titanocene catalysts for efficient synthesis of cyclic olefin copolymers

○Taiga Fujioka[1], Jiahao Gao[1], Kotohiro Nomura[1] （1. Tokyo Metropolitan University）

## [P07] Synthesis of New Bio-Based Polyolefins by Ethylene Copolymerization with Camphene by Nonbridged Half-Titanocene Catalysts

○Tomu Watanabe[1], Kotohiro Nomura[1] （1. Tokyo Metropolitan University）

## [P08] Regioselective oligomerization of ω-siloxy-α-olefins using a zirconium complex : synthesis of novel ester-based lubricant precursors

○Kazuma Okada[1], Akihiko Ishii[1], Norio Nakata[1] （1. Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University ）

©The Japan Petroleum Institute

# Catalytic oligomerization of isobutyl alcohol to jet fuels over dealuminated zeolite Beta

（University of Toyama*）○Xiaoyu Guo *, Yingluo He *
Guohui Yang *, Noritatsu Tsubaki *

Recently, the production of jet-range hydrocarbons utilizing biological isobutyl alcohol is a new carbon neutral promising process route.

Here, various de-aluminum methods to modify zeolite Beta catalyst in carbon neutral jet fuels production from isobutyl alcohol are investigated in detail. Critical properties of the zeolite catalyst such as acidic site, pore structure, and pore size which can control reactive activity are well designed. Removal of extra-framework aluminum or part of framework aluminum, by hydrochloric acid dealumination, is able to improve the diffusion property of the products in the channel of zeolite Beta, increasing the ratio of Lewis/Brønsted acidic site. Consequently, isobutyl alcohol can be quantitatively oligomerized over dealuminated zeolite Beta with the selectivity of iso-paraffin-dominated $C_{8-16}$ exceeding 50 %, at a conversion of 98 %. Moreover, the deactivated catalyst can be easily regenerated by calcination it in flowing air. High conversion, high jet fuels selectivity, and facile regeneration make it an attractive potential catalyst for isobutyl alcohol oligomerization to jet fuel reaction.

*This work is sponsored by JPNP20005 project, of New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), Japan*

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

# Ru 触媒の $C_2H_2$ 選択的水素化活性に与える P 添加効果

（室蘭工大）○村上茉菜，神田康晴

ナフサの熱分解からエチレン($C_2H_4$)は生成され，その際に副生するアセチレン($C_2H_2$)は，$C_2H_4$ 製品の品質を低下させるため，選択的水素化反応によって除去されている．しかし，完全水素化によってエタン($C_2H_6$)が生成してしまうため，$C_2H_4$ 選択性の高い触媒の開発が必要である．当研究室では，$SiO_2$ 担持 Ru-P 触媒が高い $C_2H_2$ 転化率および $C_2H_4$ 選択率を示すことを明らかにした．しかし，低担持量の触媒であるため，活性種に関する情報は不明である．本研究では，非担持 Ru-P 触媒を用いて，$C_2H_2$ の選択的水素化反応に対する活性種を検討した．Ru 触媒は，$RuO_2$ を還元して使用し，Ru-P 触媒は，$RuCl_3 \cdot 3H_2O$ および $NH_4H_2PO_4$ を用い，蒸発乾固法で調製した．調製した触媒は Ru-P(P/Ru 比)と表記した．$C_2H_2$ の選択的水素化反応に対する触媒活性の評価には，500-700 ℃で 1 h 水素還元を行った触媒を使用した．P/Ru 比が異なる Ru-P 触媒の，XRD 測定を行ったところ，P/Ru 比が 1.0 以上の Ru-P 触媒で，水素還元後に $Ru_2P$ の生成を確認した．とくに，Ru-P(1.2)触媒は，Ru 触媒と比較して約 20 倍の TOF を示した．さらに，Ru-P(1.2)触媒は，高い $C_2H_2$ 転化率において高い $C_2H_4$ 選択率を示した．よって，Ru に適切な量の P を添加することで，$Ru_2P$ が生成し，選択的水素化反応の活性種として機能することが明らかにした．

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

# Ca 添加 Pt 触媒のメチルシクロヘキサン脱水素活性

（室蘭工大）○小林歩夢，神田康晴

水素は二酸化炭素を排出しない次世代のエネルギーとして期待されている．しかし，現在水素の貯蔵・輸送方法として利用されている高圧水素や液化水素は，安定性やコスト面が課題となっており，より効率的で安全な水素の貯蔵・輸送方法の開発が求められている．そこで，これに代わる方法として，トルエン(TOL)-メチルシクロヘキサン(MCH)系による有機ハイドライド法に注目した．本研究では，高性能な MCH 脱水素触媒の開発のため，$Pt/Al_2O_3$ 触媒の MCH 脱水素活性に与える Ca の添加効果について検討した．

Ca の添加により，触媒活性の低下が抑えられ，安定性が向上した．さらに，Ca 担持量が 1.0 wt%のとき最も高い脱水素活性を示すことが分かった．活性低下の要因の一つに TOL による Pt の被毒が報告されているため，MCH に少量の TOL を加えた際の触媒の脱水素活性を検討した．その結果，$Pt/Al_2O_3$ 触媒では脱水素活性が著しく低下し，反応初期から活性がみられなかった．これに対し，Ca を添加することで活性の低下が抑えられていることが明らかとなった．また，Ca 添加 $Pt/Al_2O_3$ 触媒のキャラクタリゼーションから，Ca の添加による触媒特性の変化についても検討した．

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

# Cu 担持 MFI 成形体触媒によるベンゼンの気相酸化反応

（神戸大学大学院工学研究科）○尹 鑫棟，宮本 柊平
森本 匡哉，谷屋 啓太，市橋 祐一，西山 覚

本研究室ではベンゼンの気相酸化反応によるフェノール合成触媒として Cu 担持 H 型 ZSM-5 触媒が高い活性を有することを報告してきた。この触媒は粉末状であるため、実用化に向けビーズ状の HZSM-5 成形体を作成し、Cu 担持 HZSM-5 成形体触媒を調製、その反応活性について検討したところ、粉末状触媒と同等のフェノール生成活性を有することを明らかとした。

この成形体触媒と粉末状触媒では担体であるゼオライト粒子のサイズが大きく変化するため、反応物の粒子内部への拡散の影響が重要となる。そこで反応物の粒子内拡散への影響について調べるため、供給ガス原料の線速度を変化させ反応を行った。結果、遅い線速度下ではフェノール収率の減少が観測され、拡散律速となっていることが示されたのに対し、普段用いる十分に速い線速度下ではベンゼンの転化率は一定となり、十分に拡散速度は速いことが明らかとなった。また、この成形体触媒を乳鉢にて粉砕し、粉末状にして反応に用いたところ、成形体触媒とほぼ同じ活性を示すことから、通常の反応条件下では成形体内部に十分に速い速度で反応物が拡散し、反応が進行していることが示唆された。

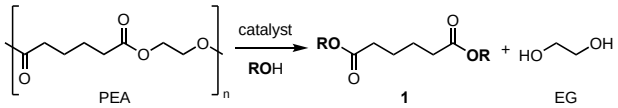
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

# Chemical Recycling of Aliphatic Polyesters by Transesterification Using Homogeneous Lewis Acid Catalysts

（都立大院理）○Youshu Jiang, Yohei Ogiwara, Kotohiro Nomura

Catalytic transesterification has gained much attention as one of the efficient chemical recycling methods of polyesters. We reported that homogeneous titanium complexes, $CpTiCl_3$ and $Cp^*TiCl_3$, showed high catalytic activity toward transesterification.[1] We herein explored the further screening of Lewis acid catalysts for the depolymerization of poly(ethylene adipate) (PEA) with alcohols, cyclohexanemethanol (CM) or ethanol (EtOH). It was revealed that several Lewis acids, $Sc(OTf)_3$ and $In(OTf)_3$ as well as $CpTiCl_3$, gave the corresponding depolymerization products, diester **1** and ethylene glycol exclusively, in high yields. Details will be introduced in the symposium.

**Table 1**. Transesterification of PEA with alcohols.[a]




| run | catalyst | ROH | temp (°C) | time (h) | conv. (%) | GC yield/ % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $CpTiCl_3$ | CM | 150 | 6 | >99 | 80 |
| 2 | $Sc(OTf)_3$ | EtOH | 150 | 6 | >99 | 79 |
| 3 | $In(OTf)_3$ | CM | 150 | 6 | >99 | 80 |

aConditions: PEA 4.0 mmol (monomer unit), cat. 1.0 mol%, CM or EtOH 32.4 mmol.

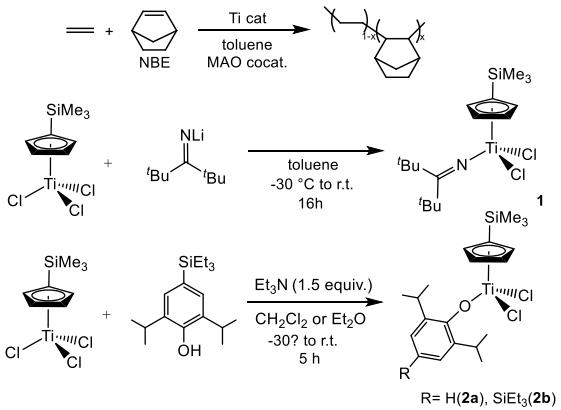
1) Nomura, K.; Aoki, T.; Ohki, Y.; Kikkawa, S.; Yamazoe, S. *ACS Sustainable Chem. Eng.* ASAP (DOI: 10.1021/acssuschemeng.2c04877)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

# 環状オレフィン共重合体の合成のための
# 各種ハーフチタノセン錯体触媒の合成

（都立大院理）○藤岡 泰河，Gao J.，野村 琴広

環状オレフィン系共重合体は透明性や耐熱性、低吸湿性等に優れた高分子材料で、共重合における 2 つのモノマーの比率によりポリマーの物性制御が可能である [1)]。本研究では、エチレンとノルボルネンとの共重合体の効率合成 [2)]に有効なハーフチタノセン触媒の合成に取り組んだ。特に $Me_3SiC_5H_4$ 配位子を有するケチミド配位錯体、$(Me_3SiC_5H_4)TiCl_2(N=C^tBu_2)$、及び *para* 位に異なる置換基を有するフェノキシ配位錯体、$(Me_3Si\text{-}C_5H_4)TiCl_2(O\text{-}2,6\text{-}^iPr_2\text{-}4\text{-}RC_6H_2)$ (R = H, $SiEt_3$)の合成・同定、及び同共重合における配位子効果を検討した。この種の触媒による共重合では、高いガラス転移温度（$T_g$）を持つ均一組成のポリマーを得た。詳細を報告予定である。




**Scheme 1.** 各種ハーフチタノセン錯体の合成とエチレン–ノルボルネン共重合

**References**
1) H. Harakawa, M. Okabe, K. Nomura., *Polym.Chem.* **2020**, *11*, 5590.
2) K. Nomura, W. Wang, M. Fujiki, J. Liu., *Chem. Commun.* **2006**, 2659.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

# 非架橋型ハーフチタノセン触媒を用いるエチレンとカンフェンとの共重合体の精密合成と特性解析

（都立大院理）○渡邊十夢，野村琴広

植物資源からオレフィン系ポリマーを合成する研究は、化石燃料代替の化学プロセスを考える上での重要課題である。特に天然に豊富に存在する環式モノテルペン類は、バイオベースポリマーの合成における有望なモノマーである。ピネンやリモネンのカチオン/ラジカル重合による報告はある一方で、金属触媒による配位重合での報告は限られている[1,2]。当研究室では、非架橋ハーフチタノセン触媒によるエチレンとリモネンやピネンとの共重合を報告している[2]。本発表ではエチレンと精油から得られる環式モノテルペンであるカンフェンとの共重合を検討した。

非架橋ハーフチタノセン触媒 **1**, **2** による共重合で得られるポリマーは、融点の低下より共重合体の生成が示唆された。特に触媒 **2** では高分子量ポリマーを与えた。発表では詳細を報告予定である。

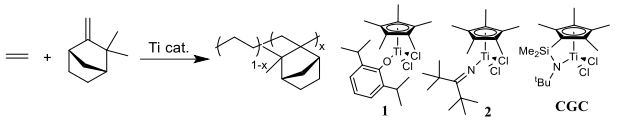



**Table1.** Copolymerization of ethylene with camphene.[a]

| run | Ti cat (μmol) | activity[b] | $M_n$[c] ×10$^{-4}$ | $M_w/M_n$[c] | $T_m$[d] / °C |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | **1** (2.0) | 744 | 10.5 | 1.97 | 121 |
| 2 | **2** (0.5) | 1680 | 27.7 | 3.00 | 116 |
| 3 | **CGC** (5.0) | 73.7 | 18.4 | 1.56 | 125 |

[a]Conditions: catalyst solution and toluene total 10 mL, camphene initial conc. of 6.0 mmol/mL, ethylene 2 atm, MAO 3.0 mmol, 50 °C. 10 min. [b]Activity in kg-polymer/mol-Ti·h. [c]GPC data in *o*-dichlorobenzene vs PS standards. [d]By DSC thermogram.

1) Y. Nakayama, Y. Sogo, Z. Cai, T. Shiono, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.,* **2013**, *51,* 1223–1229.
2) K. Kawamura, K. Nomura, *Macromolecules* **2021**, *54,* 4693−4703.

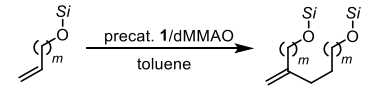
Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

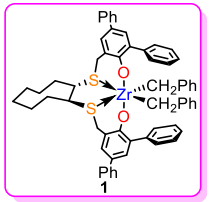
# ジルコニウム錯体を用いたω–シロキシ–α–オレフィンの位置選択的オリゴマー化反応：新規なエステル系潤滑油前駆体の合成

（埼玉大院理工）○岡田一真、石井昭彦、中田憲男

難燃性や生分解性に優れ、自然界での循環が可能であることから、エステル系潤滑油は、持続可能な潤滑油成分として鉱油に代わり注目されている。当研究室では一連の[OSSO]型配位子を有するジルコニウム錯体を開発しており、これらをプレ触媒としたα–オレフィン類の位置選択的オリゴマー化反応に成功している[1]。本研究では、ジルコニウム錯体 **1** を前触媒としたω–シロキシ–α–オレフィン類のオリゴマー化反応を検討し、新たなエステル系潤滑油として期待できる分岐ジエステルの合成について報告する。

炭素鎖長の異なるω–シロキシ–α–オレフィンのオリゴマー化反応を、錯体 **1** と乾燥修飾メチルアルミノキサン(dMMAO)を助触媒として用いたところ、ほぼ完璧なビニリデン選択性(>99%)の二量体が主生成物として得られた(<91%)。得られたオリゴマーは三段階の反応を経て、対応するジエステルダイマーへと変換し、それらの動粘度測定を行ったので、詳細についても併せて報告する。




1) Nakata, N.; Nakamura, K.; Ishii, A. *Organometallics* **2018**, *37*, 2640–2644.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

Poster presentation

# [P09-P15] Poster sess. B

Thu. Oct 27, 2022 10:00 AM - 4:00 PM Poster sess. room-B (P09-P15) (12H Conf. room)

QAは11：30～13：00の時間帯で，1日目は奇数番号，2日目は偶数番号です。

[P09] Mechanistic study of $Ni_2P$ catalyzed dehydrogenative coupling of methane

Rattanawalee Rattanawan[1], Min Gao[1], Shoji Iguchi[2], Ichiro Yamanaka[2], ○Jun-ya Hasegawa[1] （1. Hokkaido University, 2. Tokyo Institute of Technology）

[P10] Machine Learning-Aided Catalyst Modification in Oxidative Coupling of Methane by Addition of Promoter Element

○Shun Nishimura[1], Junya Ohyama[2], Xinyue Li[1], Itsuki Miyazato[3], Toshiaki Taniike[1], Keisuke Takahashi[3] （1. JAIST, 2. Kumamoto University, 3. Hokkaido University）

[P11] Development of low-temperature methanol synthesis process from $CO_2$

○Ayaka Miura[1], Kenji Nakao[1], Noriyuki Yamane[1], Fei Chen[2], Noritatsu Tsubaki[2] （1. Nippon Steel Corp., 2. University of Toyama）

[P12] Gas-phase hydrogenation of $CO_2$ over supported iron-based catalysts.

○Misuzu Komuro[1], Miru Hirahara[1], Hitoshi Ogihara[1], Hideki Kurokawa[1] （1. Saitama University）

[P13] Mechanism of foaming phenomena during pre-heating in the liquid phase synthesis of bio-jet fuel form triglycerides

○Shimada Hikaru[1], Kenji Asami[1], Haruki Tani[2], Yayoi Murakami[3], Kaoru Fujimoto[3] （1. Asami Laboratory, The University of Kitakyushu, 2. Environment Energy Co., Ltd., 3. HiBD Research Institute, Inc.）

[P14] Optimization of reaction conditions with machine learning in woody biomass solvolysis using vegetable oil solvent

○Emi Fukutani[1], Mitsumasa Osada[1], Hiroshi Fukunaga[1], Nobuhide Takahashi[1], Iori Shimada[1] （1. Shinshu University）

[P15] Efficient prediction of jet fraction yield and optimal condition using machine learning in catalytic cracking of vegetable oils

○Yuzuki Katayama[1], Iori Shimada[1] （1. Shinshu University）

©The Japan Petroleum Institute

# $Ni_2P$ 触媒によるメタンの脱水素カップリングの反応機構

（北大*，東工大**）RATTANAWAN Ratanawalee*，高　敏*
井口 翔之**，山中 一郎**，○長谷川淳也*

直接的脱水素カップリング（DCM）によりメタンを高級炭化水素に変換する方法は、合成ガス（$CO+H_2$）生成を形成せずに付加価値の高い化学物質を合成する方法として、経済面、環境面で優れた方法であると言える。しかし、メタンの C-H 結合の安定性や炭素析出の問題など依然として克服すべき課題が残されている。山中らはリン化ニッケル($Ni_2P$)触媒がメタン解離を促進し、エタンやエチレンをはじめとする高級炭化水素に変換できることを報告した。本研究では、$Ni_2P$ による触媒反応機構を明らかにするために、密度汎関数理論（DFT）に基づく計算を行った。

その結果、Hollow サイトに吸着した P 原子が、メタン解離の活性サイトであると考えられること、C-C カップリングの反応機構は Eley-Rideal (ER)機構であること、CH 解離後の吸着 $CH_3$ 種が気相に脱離する際に必要なエネルギー（2.5 eV、計算値）が実験的に見積られた活性化エネルギー（2.59 eV）とほぼ一致するので、律速段階は $CH_3$ 種の脱離過程であること、エチレン生成機構も ER 機構と考えられ、吸着 CH 種への $CH_3$ 種の攻撃により C－C 結合が生成することが示された。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

# OCM 触媒スクリーニングに基づく課題設定と機械学習を動機付けとした活性向上

（北陸先端大*，熊本大**，北大***）○西村俊*，大山順也**
LI Xinyue*，宮里一旗***，谷池俊明*，髙橋啓介***

メタン酸化的カップリング（OCM）反応について実施された350触媒のハイスループットスクリーニング実験（HTE）データ［ACS Catal. 10, 921 (2020), ibid., 11, 1797 (2021)］について機械学習によるデータ拡張を行い、$CH_4/O_2$ = 6.0 の 条件で $CH_4$ 活性化に有用な触媒要素を抽出した。その結果、高い $CH_4$ 転化率を発現する OCM 触媒の要素としてマンガン（Mn）が多いことが示された。

300 触媒のランダム HTE データにおいて高選択性を示す 10 種類の 3 元素担持 OCM 触媒を抽出し、メタン転化率の増加に伴う $C_2$ 収率向上を指向した Mn 添加効果（第 4 元素）を検討した。その結果、4 種類の触媒（KVMo/BaO、LiMoNd/$ZrO_2$、LiFeBa/$La_2O_3$、LiBaLa/$La_2O_3$）で Mn 添加による最大 $C_2$ 収率の向上が認められた。Mn 添加量の更なる検討の結果、優れた OCM 触媒である NaMnW/$SiO_2$（同じ反応条件で最大 $C_2$ 収率 15.0%、選択率 73.2%を示す）と同程度の OCM 活性を発現する LiFeBa-Mn/$La_2O_3$（最大 $C_2$ 収率 16.3%、選択率 88.4%）と LiBaLa-Mn/$La_2O_3$（最大 $C_2$ 収率 13.8%、選択率 71.9%）の発見に至った[Ind. Eng. Chem. Res. 61, 8462 (2022)]。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

# $CO_2$からの低温メタノール合成プロセスの開発

（日本製鉄 1*，富山大学 2**）○三浦理華 1*，中尾憲治 1*，山根典之 1*，陳飛 2**，椿範立 2**

メタノールは，様々な化成品の出発物質や，燃料にもなり得る有用化成品であり，その世界需要は今後も拡大すると予想される．当社と富山大 椿研究室との取り組みでは，反応系に予め微量メタノールを添加することで反応経路を変化させ，平衡制約上低温で反応が進行することを可能にしている．

本系において、Cu/ZnO 系触媒の組成最適化を行った結果，A，B，Cmol%（A<B<C)で触媒中の全金属量に対する Cu 量を変えて調製した触媒の中でも、B mol%とした Cu(B)/ZnO/$Ga_2O_3$ で最も高いメタノール収率を得た．さらに、この触媒を用いて反応系に添加するメタノールの有無による、生成するメタノールの空時収率(STY [$g/kg_{cat}\cdot h$])を比較した．その結果，予めメタノールを添加すると，添加無しの場合と比較して STY は約 3 倍向上することが分かった．これらの結果から，反応系にメタノールを添加することで，低温におけるメタノールの生産性が優位であることが分かった．

本研究は，新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託事業「カーボンリサイクル・次世代火力発電等技術開発/$CO_2$ 排出削減・有効利用実用化技術開発/化学品への $CO_2$ 利用技術開発」(JPNP16002)の中で行った．関係諸氏に感謝の意を表す．

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

# 担持鉄系触媒による $CO_2$ の気相水素化反応

（埼玉大）○小室　美鈴，平原　実留，荻原　仁志，黒川　秀樹

$CO_2$ 水素化によるオレフィン類の製造は、将来的な化石資源の枯渇と、オレフィン需要の増加に対応する取り組みとして注目を集めている。(株)IHI では NEDO からの委託事業として $CO_2$ を原料とした低級オレフィンの製造に取り組んでいる。[1)]

当研究室では $CO_2$-CO-FT 合成経路によるオレフィン合成に着目した。本反応は一段階目の逆水性ガスシフト反応(RWGS)、二段階目のフィッシャー・トロプシュ反応(FTS)によって進行する。この 2 つの反応において、Fe 系触媒は優れた反応性を有することが知られている。Fe 系触媒を用いた FTS では $MgAl_2O_4$ 担体を用いることでオレフィン選択性が向上することが報告されている。[2)] そこで、$Fe/MgAl_2O_4$ 触媒を調製し、常圧固定床流通式反応装置を用いて、$CO_2$ の気相水素化反応を実施した。その結果、本反応において一般的な $Fe/Al_2O_3$ 触媒と比較して、$CO_2$ 転化率の向上が確認された。さらに、$Fe/MgAl_2O_4$ 触媒に対する第二金属成分の添加効果を検討したところ、K の添加によりオレフィン選択性が向上することが確認された。また、Cu の添加により、最も高い炭化水素収率が得られた。

1) (株)IHI ニュースプレスリリース (2021)
2) Y. Wang et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 59, 11462-11474 (2020)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

# 液相バイオジェット燃料粗油製造における油脂予備加熱時の発泡現象のメカニズム

（北九州市立大*・環境エネルギー**・HiBD 研***）○島田光*, 朝見賢二*,
谷春樹**, 村上弥生 ***, 藤元薫***

近年、石油由来燃料による $CO_2$ 排出量の増大が地球温暖化に影響を与えている。我々はこれまでに、ハイドロタルサイト（HT）系触媒を用い、動植物性油脂を液相で脱炭酸分解することにより、高収率でディーゼル燃料(HiBD)を得ることに成功しており、この技術をジェット燃料製造に応用する HiJET プロセスの開発を進めている。しかし、この液相合成法においては、初期昇温過程での発泡現象が運転に悪影響を及ぼすことが分かった。そこで本研究ではこの発泡現象の解明を試みるため、バッチ式液相反応器を用いて昇温過程での分解反応に与える HT 触媒の影響を検討した。

発泡現象が起こると、原料油とともに分解生成物が反応器外へ流出してしまうことが明らかになり、昇温過程において発泡現象は HT 存在下で顕著に観察された。また HT 触媒を仕込んだ油から発生した $CO_2$ ガスは無触媒より重量基準で約 6 倍多いことが確認された。これは、HT 触媒が存在することで、MgO の触媒作用が起きたためであると考えられる。以上のことから、HT 触媒が存在することで油脂に含まれる脂肪酸が脱炭酸されたことによって $CO_2$ が急激に生成したため、発泡現象が起きたと考える。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

# 植物油を用いた木質バイオマスの加溶媒分解における機械学習を利用した反応条件最適化

（信州大）○福谷恵未,長田光正,福長博,高橋伸英,嶋田五百里

船舶燃料の硫黄分や温室効果ガス排出量の規制が強化される中で、石油代替燃料としてのバイオオイルの利用が注目されている。本研究では加溶媒分解を用いた木質バイオマスの液化によるバイオオイル製造に着目した。この方法は溶媒に有機溶媒を用いることで、他の方法と比較して液化率が高いという利点がある。本研究では植物油を溶媒に用い、オールバイオマス由来の液体燃料製造に挑戦した。

船舶燃料への適応のための指標として液体収率と粘度を挙げ、これらの両方の値が目標範囲内となる条件を探索した。木質バイオマスにはパーム核殻（PKS）を用い、溶媒には特徴の異なる 3 種類の植物油（芳香族を含むカシューナッツ殻液（CNSL）、不飽和脂肪酸トリグリセリドを主成分とするヒマワリ油、飽和脂肪酸トリグリセリドを主成分とするパーム油）を用いて、直交表による実験計画に基づいて加溶媒分解を行った。その結果、CNSL とトリグリセリド（ヒマワリ油、パーム油）の間には液体収率と粘度に関してトレードオフが見られた。このトレードオフを解決するため、機械学習を用いた多目的ベイズ最適化によって液体収率と粘度の予測モデルを構築して次の実験条件を提案した。実際にその条件で実験することで、液体収率 90%以上と粘度 380cP 以下の両方の目標を達成し、反応条件の最適化ができた。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.

# 植物油の接触分解における機械学習を用いた
# ジェット留分収率予測および最適条件探索の効率化

（信州大）○片山 結月，嶋田 五百里

植物油を原料に用いた航空機燃料製造が注目されている。本研究では流動接触分解プロセスに着目し、植物油の分解への応用を検討した。効率的なプロセス設計のためには、ジェット留分増収に適した触媒や運転条件の解明が必要である。

反応条件や原料組成とジェット留分収率の関係から機械学習でモデル構築を行うことでその触媒上での最適条件や限界収率の予測が可能になるが、モデル構築には大量のデータを要する[1)]。しかし、触媒が変わると最適条件も変わることから、触媒ごとに大量のデータが必要となる。そこで、本研究では転移学習を利用し、新規触媒に対応するジェット留分収率予測モデル構築及び最適条件探索の効率化を目指した。

旧触媒上での大量のデータを用いて構築された機械学習モデルを用い、転移学習によって新規触媒上での予測モデルを構築したことにより、新規触媒上での少数データからでも予測精度向上（図 1）及び最適条件探索が可能となった。

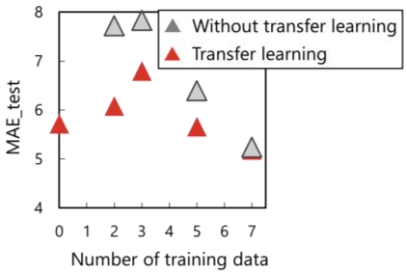



図 1　転移学習を用いた場合と用いない場合での新規触媒上の訓練データ数とテストデータの MAE の関係の比較

謝辞：本研究は JST-OPERA（JPMJOP1832）の支援を受けた。

1）田中 他，化学工学会第 52 回秋季大会，PA104(2021)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2022 All rights reserved.