Thu. Oct 27, 2022

1F

Special lecture

[1c0101-01] Special lecture

Chair:Soichiro Yamada(Mitsubishi Chemical Corp.)
5:00 PM - 6:00 PM 1F (Acty Hall)

[1S01] The siginificance and the potential of Japanese wine industries: considering the global situation
○Miyuki Katori[1] （1. Research Prof. of Shinshu University/Chief Director of Japan Vineyard Association）
5:00 PM - 6:00 PM

Open lecture

[1c01-1300] Public seminar

Chair:Yasushi Murakami(Shinshu Univ.)
1:00 PM - 2:30 PM 1F (Acty Hall)

[市民講座1] Public seminar
細野　聡 （セイコーエプソン(株) 執行役員 技術開発本部副本部長）
1:00 PM - 1:30 PM

[市民講座2] Public seminar
陰山　恭男 （(株)Uホールディングス SDGs推進室長）
1:30 PM - 2:00 PM

[市民講座3] Public seminar
春日　秀之 （hide kasuga GROUP 代表）
2:00 PM - 2:30 PM

JPI president remarks

[1S0] JPI president remarks

4:30 PM - 5:00 PM 1F (Acty Hall)

[1S0] JPI president remarks
4:55 PM - 5:00 PM

Room-B

Natural resource exploitation

[1B07-1B10] Natural resource exploitation (1)

Chair:Takaaki Uetani(INPEX Corp.)
1:00 PM - 2:30 PM Room-B (12C Conf. room)

[1B07] [Invited] Scales of time and space in sequence stratigraphy
○Koichi Hoyanagi[1] （1. Shinshu University）
1:00 PM - 1:45 PM

[1B08] Development of induced-seismicity prediction model using joint element - application to carbon dioxide sequestration -
○Koki Katayama[1], Kenji Furui[1], Kimikazu Tsusaka[2] （1. Waseda University, 2. INPEX Corp.）
1:45 PM - 2:00 PM

[1B09] Evaluation of Permeability for Multi-Component Packed Beds Containing Swellable Polymer Particles
○MIZUHO IDO[1], Furui Kenji[1] （1. WASEDA University）
2:00 PM - 2:15 PM

[1B10] Modeling and flow simulation of a volcanic reservoir: Application of multiple uncertainty analysis for decision making
○Yusuke Takai[1], Shinichi Koshi[1], Takefumi Shibuya[1], Ryo Yuasa[1], Ryo Wakizono[1] （1. Japan Petroleum Exploration Co., Ltd.）
2:15 PM - 2:30 PM

Natural resource exploitation

[1B11-1B15] Natural resource exploitation (2)

Chair:Hiroyuki Nakagawa(Japan Petroleum Exploation Co., Ltd.)
2:45 PM - 4:00 PM Room-B (12C Conf. room)

[1B11] Evaluation of roughness due to calcite dissolution in crude oil/brine/rock system: Implications for low salinity water flooding
○Yueqi Wang[1], Xingjuan Hao[1], Yogarajah Elakneswaran[1], Takeshi Hasegawa[1] （1. Hokkaido University）
2:45 PM - 3:00 PM

[1B12] Agile uncertainty evaluation for field development with multiple high quality history matched models using cloud computing
○DAIKI WATANABE[1], YUTA TOSUJI[1], HIROTATSU YAMABE[2] （1. JX Nippon Oil &Gas Exploration Corporation, 2. Schlumberger）
3:00 PM - 3:15 PM

[1B13] Study on improvement of shale permeability by chemical
○Ryu Okamoto[1], Yuichi Sugai[1], Ronald Nguele[1], Takehiro Esaki[1] （1. Kyushu University）
3:15 PM - 3:30 PM

[1B14] Study on enhanced oil recovery using nano-emulsion
○Masakazu Hayama[1], Ronald Nguele[1], Yuichi Sugai[1],

Takehiro Esaki[1] (1. Kyushu University)
3:30 PM - 3:45 PM

[1B15] Next generation MEOR (in situ Oil to Gas) Technology
○Haruo Maeda[1], Konomi Suda[1], Masayuki Ikarashi[2], Hiroki Iwama[2], Hideyuki Tamaki[1], Susumu Sakata[1], Daisuke Mayumi[1] (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2. INPEX Corporation)
3:45 PM - 4:00 PM

Room-D

Refining equipment

[1D01-1D04] Refining equipment (1)

Chair:Hidetaka Kitazawa(Cosmo Oil Co., Ltd.)
9:25 AM - 10:30 AM Room-D (12D Conf. room)

[1a0401-04-1add] Process Eqipment Div. chief remarks
9:25 AM - 9:30 AM

[1D01] Improvement of the Safety Competency Assessment method
○Miho Nakajima[1] (1. ENEOS Corporation)
9:30 AM - 9:45 AM

[1D02] Reduction of work hours through work style reform
○Yosuke Sakuta[1] (1. Idemitsu Kosan Co.,Ltd. Inspection &Reliability Section Hokkaido Refinery)
9:45 AM - 10:00 AM

[1D03] Creation of a safety information platform applying AI analysis technology
○Mitsuru Uchida[1], Jun Akimoto[1], Hiroyuki Nakamura[1], Takao Nozaki[1] (1. Japan Petroleum Energy Center)
10:00 AM - 10:15 AM

[1D04] Advanced broad gas monitoring system
○Seiichi Tsuduki[1] (1. KONICA MINOLTA, INC.)
10:15 AM - 10:30 AM

Refining equipment

[1D05-1D07] Refining equipment (2)

Chair:Tomoyuki Makishita(Idemitsu Kosan Co., Ltd.)
10:45 AM - 11:30 AM Room-D (12D Conf. room)

[1D05] Rotating Equipment trial example of prediction / diagnosis / predictive maintenance solution by digital twin analysis
○Hidetaka Kitazawa[1], Suguru Tachikawa[1] (1. Cosmo Oil Co., Ltd.)
10:45 AM - 11:00 AM

[1D06] Introduction of AI-based failure prediction system for process and mechanical failures
○Takuya Ikeda[1], Shohei Imaoka[1] (1. TAIYO OIL CO.,LTD Shikoku Operations Refining Department)
11:00 AM - 11:15 AM

[1D07] Computational fluid dynamics simulation of feedstock diffusion at the inlet of a trickle bed reactor
○Shin-ya Suzuki[1], Kenta Natsuhara[1], Kazuyuki Komori[1] (1. COSMO Oil Co., Ltd.)
11:15 AM - 11:30 AM

Refining equipment

[1D08-1D13] Refining equipment (3)

Chair:Toshiaki Mashiko(ENEOS Corp.)
1:00 PM - 2:30 PM Room-D (12D Conf. room)

[1D08] Case study on creep damage in welded part of boiler super heater tubes
○Nagata Yohei[1] (1. Cosmo Oil Co., Ltd. Chiba Refinery Asset Inspection Section)
1:00 PM - 1:15 PM

[1D09] Effectiveness of pipe screening tests using drones
kazutoshi inagaki[1], ○Hirotoshi Fujigaki[2] (1. Cosmo Oil Co.,Ltd Yokkaichi Refinery, 2. Non-Destructive Inspection Company Ltd. (NDIC))
1:15 PM - 1:30 PM

[1D10] Utilization of data mining technology for planning of CUI inspection
○Shota Murakami[1], Keisuke Fujimoto[2] (1. Marifu Refinery, ENEOS Corp., 2. Central Technical Reserch Laboratory, ENEOS Corp.)
1:30 PM - 1:45 PM

[1D11] A case study; Localized external corrosion atmospheric tank bottom plate and application of inspection methods
○Mitsuru Nakamura[1], Hiroki Tsuruoka[1] (1. Idemitsu Kosan Co.,Ltd. Chiba Complex Inspection &Reliability Section)
1:45 PM - 2:00 PM

[1D12] Immersion UT technology for heat exchangers and boiler tubes (FREND system)
○Satoru FUJITA[1], Masashi KOBATAKE[1] (1. RAIZNEXT Corp.)
2:00 PM - 2:15 PM

[1D13] Utilizing API standards for inspection to

improve reliability of equipment

○Hiroki Ishikawa[1], Yoichi Ishizaki[1] （1. Idemitsu Kosan, Co., Ltd.）

2:15 PM - 2:30 PM

Refining equipment

[1D14-1D18] Refining equipment (4)

Chair:Akira Kamagaya(Idemitsu Kosan Co., Ltd.)
2:45 PM - 4:00 PM Room-D (12D Conf. room)

[1D14] Effect of flow on the wall thinning of the reactor effluent piping of hydrodesulfurization equipment

○Kenta Natsuhara[1], Shinya Suzuki[1], Kazuyuki Komori[1] （1. Cosmo Oil Co., Ltd.）

2:45 PM - 3:00 PM

[1D15] Outline of needle coke

○Takashi Oyama[1] （1. ENEOS Co. Refining &Manufacturing Dept）

3:00 PM - 3:15 PM

[1D16] Introduction of TMEIC Self Commutated rectifier

Kazuo ikarashi[1], ○Tohru FUKIAGE[1] （1. ToshibaMitsubishi-electric industrial systems corp.,）

3:15 PM - 3:30 PM

[1D17] Carbon neutralization of energy by fuel ammonia

○Toshiyuki Suda[1] （1. IHI Corporation）

3:30 PM - 3:45 PM

[1D18] New energy-saving challenges using new materials

○Kaori Matsumoto[1] （1. Emertging Development Dept. Group 2, ENEOS Corp. ）

3:45 PM - 4:00 PM

Room-F

Mercury removal

[1F01-1F03] Mercury removal (1)

Chair:Hiroyuki Yamaura(Ehime Univ.)
9:30 AM - 10:30 AM Room-F (13A Conf. room)

[1F01] Development of lithium recovery process from seawater and brines

○Kazuharu Yoshizuka[1] （1. The University of Kitakyushu）

9:30 AM - 10:00 AM

[1F02] Change of the international oil market

○Ikuo Hamabayashi[1] （1. Petroleum Association of Japan）

10:00 AM - 10:15 AM

[1F03] Mercury waste management from oil and natural gas industry in Southeast Asian countries

○Hiroki Iwase[1] （1. Nomura Kohsan Co.,Ltd.）

10:15 AM - 10:30 AM

Mercury removal

[1F04-1F06] Mercury removal (2)

Chair:Ikuo Hamabayashi(Petroleum Assoc. of Japan)
10:45 AM - 11:30 AM Room-F (13A Conf. room)

[1F04] Influence of surface functional groups on the adsorption of mercury in petroleum

○Hiroyuki Yamaura[1], Yuki Nakanishi[1], Syuhei Yamaguchi[1], Hidenori Yahiro[1], Masataka Ikushima[2], Yoshihiro Ikushima[2] （1. Ehime University, 2. IH Technology Co., Ltd.）

10:45 AM - 11:00 AM

[1F05] Study of mercury adsorption on activated carbon in water

○Kosuke Takahashi[1], Hiroyuki Yamaura[1], Syuhei Yamaguchi[1], Hidenori Yahiro[1] （1. Ehime University）

11:00 AM - 11:15 AM

[1F06] Development of simple and highly functional GTL experimental equipment using mercury containing biomass as a raw material

○kenji ikushima[1], Hiroyuki Yamaura[2], Hidenori Yahiro Yahiro[2], Tsutomu Sato[3], Naoki Murashita[3], Kota Ito[3] （1. IH Technology Co., Ltd, 2. Ehime University, 3. GL Sciences Inc.）

11:15 AM - 11:30 AM

Room-E

Oxidation

[1E01-1E03] Oxidation

Chair:Shoji Iguchi(Kyoto Univ.)
9:30 AM - 10:15 AM Room-E (12E Conf. room)

[1E01] Design and catalyst characterization of Ir oxide monolayer and Ir composite oxide sub-nano particle on rutile TiO_2

○kodai watanabe[1], oda akira[1], sawabe kyoichi[1], satsuma atsushi[1] （1. Nagoya University ）

9:30 AM - 9:45 AM

[1E02] Surface-coating effects on catalyst properties of crystalline Mo_3VO_x particles

○Tomohiro Okakura[1], Kosuke Shimoda[2], Satoshi

Ishikawa[1], Wataru Ueda[1] (1. Department of Material and Life Chemistry, Kanagawa University, 2. Institute for Catalysis, Hokkaido University)
9:45 AM - 10:00 AM

[1E03] Catalytic propane ammoxidation over crystalline Mo-V oxides coated with metal oxides
○Kosuke Shimoda[1], Tomohiro Okakura[2], Satoshi Ishikawa[2], Takashi Toyao[1], Ken-ichi Shimizu[1], Wataru Ueda[2] (1. Institute for Catalysis, Hokkaido University, 2. Department of Material and Life Chemistry, Kanagawa University)
10:00 AM - 10:15 AM

Environmental chemistry

[1E04-1E07] Environmental chemistry

Chair:Masaru Ogura(The Univ. of Tokyo)
10:30 AM - 11:30 AM Room-E (12E Conf. room)

[1E04] Mechanistic investigation of the low-temperature NO_x reduction reaction under the application of an electric field
○Chihiro Ukai[1], Ayaka Shigemoto[1], Takuma Higo[1], Yuki Narita[1], Toru Uenishi[2], Yasushi Sekine[1] (1. Waseda Univ., 2. Toyota Motor)
10:30 AM - 10:45 AM

[1E05] Low-temperature CO oxidation observed at Ni-decorated RuO_2 epitaxial layer
○Risa Ichihashi[1], Akira Oda[1], Yuta Yamamoto[1], Kyoichi Sawabe[1], Atsushi Satsuma[1] (1. Nagoya University)
10:45 AM - 11:00 AM

[1E06] Development of platinum-base metal composite catalyst for exhaust purification under oxygen-rich conditions
○Kosuke Morijiri[1], Katsutoshi Sato[1], Hiroshi Yamada[1], Katsutoshi Nagaoka[1] (1. Nagoya University)
11:00 AM - 11:15 AM

[1E07] Gas diffusion and reaction in the catalyst pore
○Ren Kato[1], Katsutoshi Sato[1], Katsutoshi Nagaoka[1], Hiroshi Yamada[1], Yohei Kinoshita[2], Takahiro Hayashi[2] (1. Nagoya University, 2. Toyota Motor Corp.)
11:15 AM - 11:30 AM

Functional materials

[1E08-1E11] Functional materials (1)

Chair:Ryota Osuga(Tohoku Univ.)
1:00 PM - 2:00 PM Room-E (12E Conf. room)

[1E08] Theoretical chemical investigation of the proton adsorption properties of Keggin-type polyacids and their governing factors
○Hiromu Akiyama[1], Hiroshi Sampei[1], Masahiro Yamaguchi[1], Chinami Takashima[1], Hiromi Nakai[1], Shuhei Ogo[2], Tadaharu Ueda[2], Yasushi Sekine[1] (1. Waseda Univ., 2. Kochi Univ.)
1:00 PM - 1:15 PM

[1E09] Investigation on degradation mechanism of amine on SiO_2 support during CO_2 adsorption-desorption process.
○Kodai Tanaka[1], Hajime Hojyo[1], Hisahiro Einaga[1] (1. Kyushu university)
1:15 PM - 1:30 PM

[1E10] Formation of spherical zirconia particles via thermal treatment of zirconium alkoxides in 1,4-butanediol
○Shinji Iwamoto[1], Hitomi Igarashi[1], Tetsuya Kojima[1], Fuya Sugiyama[1] (1. Gunma University)
1:30 PM - 1:45 PM

[1E11] Synthesis of MFI zeolite-encapsulated metal NPs by dry gel conversion method and its application for catalytic reactions
○Misaki Endoh[1], Nodoka Nakatani[1], Ye Jianan, Kentaro Kimura[1], Hiroyasu Fujitsuka[2], Teruoki Tago[1] (1. Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2. Department of Chemical Engineering, Kyoto University)
1:45 PM - 2:00 PM

Functional materials

[1a0512-16] Functional materials (2)

Chair:Satoshi Inagaki(Yokohama National Univ.)
2:15 PM - 3:30 PM Room-E (12E Conf. room)

[1E12] Direct synthesis of Ru-containing MFI zeolite and its catalytic activity for methane oxidative conversion
○Muyuan Yu[1], Shuhei Yasuda[2], Toshiki Kaseguma[1], Takeshi Matsumoto[2], Junko N Kondo[2], Toshiyuki Yokoi[2] (1. School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, 2. Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology)
2:15 PM - 2:30 PM

[1E13] Synthesis of Cr-containing MFI zeolite and its catalytic activity
○Toshiki Kaseguma[1], Shuhei Yasuda[1], Muyuan Yu[1], Junko N. Kondo[1], Toshiyuki Yokoi[1] (1. Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology)

2:30 PM - 2:45 PM

[1E14] Synthesis of zeolites with Al pair sites and evaluation of ion-exchange properties for Sr^{2+} cations

○Yoshiyasu Imanishi[1], Mizuho Yabushita[1], Ryota Osuga[1], Sachiko Maki[1], Kiyoshi Kanie[1], Toshiyuki Yokoi[2], Atsushi Muramatsu[1] (1. Tohoku university, 2. Tokyo Institute of Technology)

2:45 PM - 3:00 PM

[1E15] Impact of acid treatment on titanosilicate with different preparation methods and its catalytic properties

○Shunsuke Yamada[1], Shuhei Yasuda[1], Takeshi Matsumoto[1], Junko N Kondo[1], Yoshihiro Kon[2], Toshiyuki Yokoi[1] (1. Tokyo Institute of Technology, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(AIST))

3:00 PM - 3:15 PM

[1E16] Investigation on the surfactant effect on the syntheses and properties of various 8-membered ring zeolites

○Masafumi Kamidate[1], Yuuta Iga[1], Masato Sawada[1], Takeshi Matsumoto[1], Shuhei Yasuda[1], Junko N. Kondo[1], Toshiyuki Yokoi[1] (1. Tokyo Institute of Technology)

3:15 PM - 3:30 PM

Room-B

Utilization of biomass

[1B01-1B03] Utilization of biomass (1)

Chair:Kiyotaka Nakajima(Hokkaido Univ.)
9:30 AM - 10:15 AM Room-B (12C Conf. room)

[1B01] Acrylic acid synthesis from lactic acid catalyzed by K-type zeolite

○Ikuya Watanabe[1], Kazuya Imamura[1], Ayumu Onda[1] (1. Kochi Univ.)

9:30 AM - 9:45 AM

[1B02] Sodium containing hydroxyapatite catalyst for dehydration reaction of lactic acid into acrylic acid

○Momoka Inui[1], Yuki Matsuura[1], Shuhei Ogo[1], Kazuya Imamura[1], Ayumu Onda[1] (1. Kochi University)

9:45 AM - 10:00 AM

[1B03] Analysis of specific acid sites on WO_3/Al_2O_3 catalyst for gas-phase dehydrogenation of glycerol

○RYUICHI KANAI[1,2], Fuyuki Yagi[1], Hiroki Miura[2], Tetsuya Shishido[2] (1. Chiyoda Corporation, 2. Tokyo Metropolitan University)

10:00 AM - 10:15 AM

Utilization of biomass

[1B04-1B06] Utilization of biomass (2)

Chair:Ayumu Onda(Kochi Univ.)
10:30 AM - 11:15 AM Room-B (12C Conf. room)

[1B04] Alkaline earths titanate mixed metal oxides for sugar conversion

○Daniele Padovan[1], Hideki Kato[2], Kiyotaka Nakajima[1,3] (1. Institute for Catalysis (ICAT), Hokkaido University, 2. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University, 3. MIRAI, JST)

10:30 AM - 10:45 AM

[1B05] Development of Zn-supported ZSM-5 catalyst for selective synthesis of *p*-xylene from isobutanol -effect of modification of acid sites located on external surface of zeolite-

○Taisuke Kojima[1], Taiju Sakanushi[1], Takaaki Furuya[2], Kentarou Kimura[1], hiroyasu fujitsuka[3], teruoki tago[1] (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Nippon steel engineering, 3. Kyoto university)

10:45 AM - 11:00 AM

[1B06] Solvolysis of benzyl phenyl ether in aqueous ethanol solution with a flowing system

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

11:00 AM - 11:15 AM

Room-A

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[1A01-1A04] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon (1)recycle

Chair:Hideshi Iki(ENEOS Corp.)
9:30 AM - 10:30 AM Room-A (12A Conf. room)

[1A01] Reverse water gas shift reaction over Pt-MoO_x catalysts under electric field at low temperature

○Keidai Tomozawa[1], Tadaharu Ueda[1], Shuhei Ogo[1] (1. Kochi University)

9:30 AM - 9:45 AM

[1A02] Reverse water gas shift reaction over supported Fe catalysts under electric field at low temperature

○Masaki Yamaoka[1], Tadaharu Ueda[1], Shuhei Ogo[1] (1. Kochi University)

9:45 AM - 10:00 AM

[1A03] Pt/CeO_2 catalysts prepared by flame spray pyrolysis for reverse water-gas shift reaction

○Kakeru Fujiwara[1], Hiroshi Inoue[1] (1. Yamagata University)

10:00 AM - 10:15 AM

[1A04] Effect of crystal structure of copper-zinc catalyst for reverse water gas shift reaction

○Takayuki Furukawa[1], Shinnosuke Sekizawa[1], Akihide Yanagita[1], Keigo Tashiro[1], Shigeo Satokawa[1] (1. Seikei University)

10:15 AM - 10:30 AM

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[1A05-1A07] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon (2) recycle

Chair:Masakazu Sasaki(Toyo Engineering Corp.)
10:45 AM - 11:30 AM Room-A (12A Conf. room)

[1A05] Evaluation of the effects of applied voltage and external heating on CH_4 dry reforming using plasma-catalyst

○Kenji Kamiya[1], Nobusuke Kobayashi[2], Masanori Yumura[3], Terunobu Nakajo[3], Takashi Suzuki[3], Yoshinori Itaya[2], Akira Suami[2], Eika W. Qian[1] (1. Tokyo University of Agriculture and Technology, 2. Gifu University, 3. Dept. of Energy and Environmental Technology, Technology Research Center, Sumitomo Heavy Industries, Ltd.)

10:45 AM - 11:00 AM

[1A06] Inhibitory effect of trace impurities on the catalytic activity in autothermal reforming of methanol

○Katsutoshi Nomoto[1], Hiroki Miura[1,2,3], Tetsuya Shishido[1,2,3] (1. Tokyo Metropolitan University, 2. Research Center for Hydrogen Energy-based Society, Tokyo Metropolitan University, 3. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University)

11:00 AM - 11:15 AM

[1A07] CO_2 reforming reaction of ethanol using $CuCeO_2ZrO_2$ and $CuCeO_2TiO_2$ composite catalysts prepared by sol-gel method

○Naoya Inoue[1], Yuuki Hatooka[1], Tadanori Hashimoto[1], ATSUSHI Ishihara Ishihara[1] (1. Graduate School of Engineering, Mie University)

11:15 AM - 11:30 AM

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[1A08-1A11] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (3)

Chair:Takuma Higo(Waseda Univ.)
1:00 PM - 2:00 PM Room-A (12A Conf. room)

[1A08] Study of aromatic hydrocarbons production in direct FT synthesis reaction using sodium iron catalyst

○Chiharu Kaida Kaida[1], Osami Yamamoto[1], Kaito Nishioka[1], Hideaki Sumi[1], Ken Hanayama[1], Daishi Yasuda[1] (1. Honda R&D Co., Ltd.)

1:00 PM - 1:15 PM

[1A09] Effect of reduction conditions on the synthesis of lower olefins from CO2 over iron catalyst supported on active carbon

○Hibiki Yasumura[1], Ryosuke Oshikata[1], Kenji Asami[1] (1. The University of Kitakyushu)

1:15 PM - 1:30 PM

[1A10] Influence of carbon supports on the synthesis of lower olefins from CO_2 over iron catalyst

○Ryosuke Oshikata[1], Kenji Asami[1] (1. The University of Kitakyushu)

1:30 PM - 1:45 PM

[1A11] Investigation of reaction behavior for Al_2O_3 supported Ru catalysts in Fischer-Tropsch Synthesis

○Masatoshi Toyoda[1], Katsutoshi Sato[1], Md. Shahajahan Kutubi[1], Hiroshi Yamada[1], Katsutoshi Nagaoka[1] (1. Nagoya University)

1:45 PM - 2:00 PM

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[1A12-1A14] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (4)

2:15 PM - 3:00 PM Room-A (12A Conf. room)

[1A12] Doping effect of alkaline metal elements on Co/MgO catalyst for NH_3 synthesis (3)

○Tomoko Shibata[1], Shin-ichiro Miyahara[1], Hiroshi Yamada[1], Katsutoshi Sato[1], Katsutoshi Nagaoka[1] (1.

Nagoya University)

2:15 PM - 2:30 PM

[1A13] Development of the industrial waste supported Ru catalysts for Ammonia decomposition

○Ryousuke Narukawa[1], Naohiro Shimoda[1], Shigeru Sugiyama[1] (1. Tokushima University)

2:30 PM - 2:45 PM

[1A14] Application of non-conventional catalysis to ammonia decomposition

○Yukino Ofuchi[1], Sae Doi[1], Kenta Mitarai[2], Ken Kawabe[2], Yasushi Sekine[1] (1. Waseda Univ., 2. Yammar HD)

2:45 PM - 3:00 PM

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[1A15-1A17] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (5)

Chair:Katsutoshi Sato(Nagoya Univ.)
3:15 PM - 4:00 PM Room-A (12A Conf. room)

[1A15] Investigation of CeO_2 surface proton conduction in an H_2 atmosphere using an adsorption equilibrium model

○Yoshiki Koshizuka[1], Taku Matsuda[1], Hideaki Tsuneki[1], Norby Truls[2], Yasushi Sekine[1] (1. Waseda Univ., 2. Oslo Univ.)

3:15 PM - 3:30 PM

[1A16] Investigation on the electronic state of Ni in the methane steam reforming reaction using Ni-doped YSZ catalysts

○Jun Sasaki[1], Kaho Nagakawa[1], Hiroshi Sampei[1], Naoya Mori[2], Takashi Oyama[2], Hideto Sato[2], Yasushi Sekine[1] (1. Waseda Univ., 2. Murata Corp.)

3:30 PM - 3:45 PM

[1A17] Development of zeolite-encapsulated Ni NPs catalyst with high durability under high temperature steam atmosphere and its application to ethanol steam reforming reaction

○Tsuki Yokosawa[1], Sirintra Arayawate[1], Hiroyasu Fujitsuka[2], Kentaro Kimura[1], Teruoki Tago[1] (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Kyoto University)

3:45 PM - 4:00 PM

Room-F

Interenational sess.

[1F07] Interenational sess. (1)

Chair:Shinya Furukawa(Hokkaido Univ.)
1:00 PM - 1:30 PM Room-F (13A Conf. room)

[1F07] [Invited] Nano-metal phosphides as green sustainable hydrogenation catalysts

○Takato Mitsudome[1,2] (1. Osaka University, 2. PRESTO)

1:00 PM - 1:30 PM

Interenational sess.

[1F08-1F11] Interenational sess. (2)

Chair:Shun Nishimura(National Inst. of Advanced Industrial Science &Technology)
1:30 PM - 2:30 PM Room-F (13A Conf. room)

[1F08] Protection strategy for selective oxidative esterification of HMF-dimethylacetal to dimethylfuran-2,5-dicarboxylate with Au/CeO_2

○Nirupama Sheet[1], Jan J. Wiesfeld[1], Atsushi Fukuoka[1], Kiyotaka Nakajima[1] (1. Institute for Catalysis, Hokkaido University)

1:30 PM - 1:45 PM

[1F09] Stereospecific ring opening metathesis polymerization of cyclic olefins by vanadium-alkylidene catalysts containing N-heterocyclic carbene ligands

○Jirapa Suthala[1], Kotohiro Nomura[1] (1. Tokyo Metropolitan University)

1:45 PM - 2:00 PM

[1F10] Synthesis of bio-based network polymers by acyclic diene metathesis polymerization

○Lance O'Hari P. Go[1], Kotohiro Nomura[1] (1. Tokyo Metropolitan University)

2:00 PM - 2:15 PM

[1F11] Conversion of *N*-acetylglucosamine derived from marine biomass chitin over ion-exchanged montmorillonite

○Kiyoyuki Yamazaki[1], Norihito Hiyoshi[1], Aritomo Yamaguchi[1] (1. The National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(AIST))

2:15 PM - 2:30 PM

Interenational sess.

[1F12-1F14] Interenational sess. (3)

Chair:Yasutaka Kuwahara(Osaka Univ.)
2:45 PM - 3:45 PM Room-F (13A Conf. room)

[1F12] [Invited] Low-dimensional assembling of iron-aqua complexes for designing post-TiO_2

○Yusuke Ide[1] (1. National Institute for Materials

Science, International Center for Materials Nanoarchitectonics)

2:45 PM - 3:15 PM

[1F13] Development of thermally stable highly dispersed supported polyoxometalate cesium salts

○Takaaki Suzuki[1], Tomohiro Yabe[1], Keiju Wachi[1], Kentaro Yonesato[1], Kosuke Suzuki[1], Kazuya Yamaguchi[1] (1. the University of Tokyo)

3:15 PM - 3:30 PM

[1F14] Crystalline Zr_3SO_9 oxides with superior acid catalytic property to the conventional sulfated zirconia

○Meilin Tao[1], Satoshi Ishikawa[1], Takuji Ikeda[2], Shunsaku Yasumura[3], Yuan Jing[3], Takashi Toyao[3], Ken-ichi Shimizu[3], Hiromi Matsuhashi[4], Wataru Ueda[1] (1. Kanagawa University, 2. Research Institute for Chemical Process Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 3. Institute for Catalysis, Hokkaido University, 4. Hokkaido University of Education)

3:30 PM - 3:45 PM

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)

Room-C

Hydrogenation/dehydrogenation

[1C12-1C17] dehydrogenation

Chair:Yasunori Oumi(Gifu Univ.)
2:30 PM - 4:00 PM Room-C (12B Conf. room)

[1C12] Development of noble metal nanoparticles encapsulated ZSM-5 zeolite catalysts for highly efficient production of light olefins by low-temperature cracking of naphtha
○NODOKA NAKATANI[1], Rikako Nakatani[1], Hiroyasu Fujitsuka[2], Kentaro Kimura[1], Teruoki Tago[1] (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Kyoto University)
2:30 PM - 2:45 PM

[1C13] Synthesis of zeolite catalysts for dehydrogenation of light alkanes
○Hiroyuki Imai[1], Ryu Noguchi[1], Akihiro Oshima[1] (1. The University of Kitakyushu)
2:45 PM - 3:00 PM

[1C14] Catalytic dehydrogenations of ethane and propane in which activity improves with carbon deposition
○Shigeru Sugiyama[1], Akihiko Koizumi[1], Takahisa Iwaki[1], Naohiro Shimoda[1], Yuki Kato[2], Wataru Ninomiya[2] (1. Tokushima University, 2. Mitsubishi Chemical Co.)
3:00 PM - 3:15 PM

[1C15] Low-temperature catalytice dehydrogenation of propane under electric field
○Koki Sumiyoshi[1], Tadaharu Ueda[1], Shuhei Ogo[1] (1. Kochi University)
3:15 PM - 3:30 PM

[1C16] Development of supported Pt catalysts promoting dehydrogenation of cyclic C5 compounds to form cyclopentadiene
○Ryuichi Ukita[1], Miru Hirahara[1], Hitoshi Ogihara[1], Hideki Kurokawa[1] (1. Saitama University)
3:30 PM - 3:45 PM

[1C17] Hydrogenolysis of methylcyclopentane over Ir/silica catalysts
○Satoshi INAGAKI[1], Yuki MAEKAWA[1], Rikuto WAKATSUKI[1], Yoshihiro KUBOTA[1] (1. YOKOHAMA National University)
3:45 PM - 4:00 PM

Plastic recycle

[1C01-1C05] Plastic recycle (1)

Chair:Atsushi Ishihara(Mie Univ.)
9:30 AM - 10:45 AM Room-C (12B Conf. room)

[1C01] Alkaline earth addition to Ni catalyst for catalytic phenol refroming from pyrolysis gas
○Kazumasa Oshima[1], Akihide Yanagita[2], Keigo Tashiro[2], Masahiro Kishida[1], Shigeo Satokawa[2] (1. Kyushu University, 2. Seikei University)
9:30 AM - 9:45 AM

[1C02] Conversion of plastic pyrolysis gas over zeolite catalyst
○Masataka Sakamoto[1], Keigo Tashiro[1], Kazumasa Oshima[2], Masahiro Kishida[2], Shigeo Satokawa[1] (1. Seikei University, 2. kyushu University)
9:45 AM - 10:00 AM

[1C03] Recovery of terephthalic acid derivatives by thermal decomposition of PET with PVC
○Akihiro Yoshida[1], Takumi Motomiya[1], Shogo Kumagai[2], Yasuo Nakatsuka[3], Ryuichi Takasawa[4], Yoshiyuki Toyooka[4], Toshiaki Yoshioka[2] (1. Hirosaki University, 2. Tohoku University, 3. ENEOS Corp., 4. Japan Petroleum Energy Center)
10:00 AM - 10:15 AM

[1C04] Effects of plastic-type on the pyrolytic interactions during co-pyrolysis of vacuum residue and plastics

Shogo Kumagai[1], Ryo Kusumi[1], Borjigin Siqingaowa[1], Yuko Saito[1], Tomohito Kameda[1], Akihiro Yoshida[2], Yasuo Nakatsuka[3], Ryuichi Takasawa[4], Yoshiyuki Toyooka[4], ○Toshiaki Yoshioka[1] （1. Tohoku University, 2. Hirosaki University, 3. ENEOS, 4. Japan Petroleum Energy Center）

10:15 AM - 10:30 AM

[1C05] Recent study on reaction mechanism of co-pyrolysis of vacuum residue and mixed plastics

○Ryuichi Takasawa[1], Yoshiyuki Toyooka[1], Toshiaki Yoshioka[2], Shogo Kumagai[2], Akihiro Yoshida[3], Yasuo Nakatsuka[4] （1. JAPAN PETROLEUM ENERGY CENTER, 2. Tohoku University, 3. Hirosaki University, 4. ENEOS）

10:30 AM - 10:45 AM

Plastic recycle

[1C06-1C07] Plastic recycle (2)

Chair:Masahiko Matsukata(Waseda Univ.)
11:00 AM - 12:00 PM Room-C (12B Conf. room)

[1C06] [Invited] Life cycle thinking on the role of oil refineries in a society towards carbon neutrality

○Yasunori Kikuchi[1] （1. Institute for Future Initiatives, The University of Tokyo）

11:00 AM - 11:30 AM

[1C07] NEDO project on chemical recycling of plastics

○Masahiko Matsukata[1] （1. Waseda University）

11:30 AM - 12:00 PM

Plastic recycle

[1C08-1C11] Plastic recycle (3)

Chair:Shigetaka Fujii(Chiyoda Corp.)
1:15 PM - 2:15 PM Room-C (12B Conf. room)

[1C08] Effect of zeolite type on catalytic cracking of low-density polyethylene catalyzed by gel skeletal reinforcement silica-zeolite hierarchical catalysts

○Koudai Mizuno[1], Tadanori Hashimoto[1], ATSUSHI Ishihara Ishihara[1] （1. Graduate School of Engineering, Mie University）

1:15 PM - 1:30 PM

[1C09] Catalytic decomposition of polypropylene in *n*-cetane

○Mahiro Matsushita[1], Tohru Kamo[2], Motomu Sakai[2], Masahiko Matsukata[1,2,3] （1. Department of Applied Chemistry, Waseda university, 2. Research Organization for Nano &Life Innovation, Waseda University, 3. Advanced Research Institute for Science and Engineering, Waseda University）

1:30 PM - 1:45 PM

[1C10] Catalytic decomposition of polyethylene in *n*-cetane over zeolite catalyst

○Eri Miura[1], Tohru Kamo[2], Motomu Sakai[2], Masahiko Matsukata[1,2,3] （1. Department of Applied Chemistry, Waseda University, 2. Research Organization for Nano &Life Innovation, Waseda University, 3. Advanced Research Institute for Science and Engineering, Waseda University）

1:45 PM - 2:00 PM

[1C11] Effects of coexisting substances on the catalytic pyrolysis of polyolefins

○Hiroki Masuda[1], Yuya Kawatani[1], Satoshi Suganuma[1], Etsushi Tsuji[1], Naonobu Katada[1] （1. Tottori University）

2:00 PM - 2:15 PM

Special lecture

[1c0101-01] Special lecture

Chair:Soichiro Yamada(Mitsubishi Chemical Corp.)

Thu. Oct 27, 2022 5:00 PM - 6:00 PM 1F (Acty Hall)

[1S01] The siginificance and the potential of Japanese wine industries: considering the global situation

○Miyuki Katori[1] （1. Research Prof. of Shinshu University/Chief Director of Japan Vineyard Association）

5:00 PM - 6:00 PM

日本でワインを造る意義と可能性
～世界の動きを見据えて

（かとりみゆき）
（信州大学特任教授）○鹿取みゆき

1. 緒言

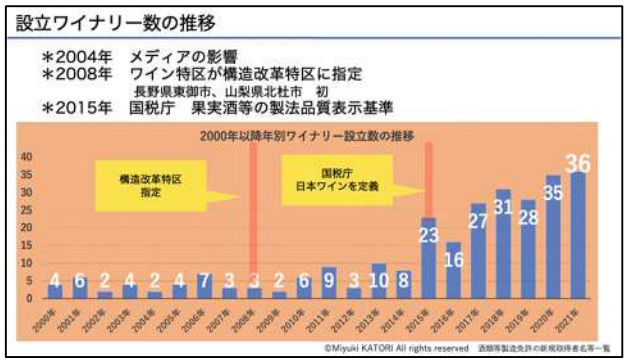
日本のワイン産業はかつてないほどの活況を呈しており、今や日本国内でワイナリーがないのは、佐賀県だけになった。ワイン造りそのものに大きな変化が生まれ、日本で生産されるワイン自体の品質が向上したことが背景にあり、産業自体の構造にも変化が生まれている。近年、大きく変化する世界の動向にワイン生産自体も影響を受けている。そうした状況の中、日本のワイン産業が今後も持続的な発展を続けるために、今すぐに取り組むべき課題を抽出し、課題解決に乗り出すことが重要である。

2. 日本ワイン産業の活性化

日本のワイン産業はここ 10 数年活況を呈している。日本全国のワイナリーの[1]数は 2014 年以降、205 軒も増加し、その数は 2021 年末時点で 440 軒に達しようとしている（グラフ1）。

全国ワイナリー数の推移：2016 年以降は国税庁の数字、それ以前は筆者の調査を元に作成。右肩あがりに増加を続けている。

根本的な背景については、後述するが、この増加に加速度がついたのには、2回の契機があった。1つは 2007 年より、2つの市がワイン特区として構造改革特区に指定されたこと、さらには 2015 年、国税庁が「果実酒等の製品品質表示基準」（通称ラベルの表示ルール）を策定し、17 年に施行したことである。年ごとに設立されたワイナリー数の推移からも、この傾向がうかがえる（グラフ2）。前者は、ワイナリー設立のハードルを下げ、後者はできたワインの販売を支援した。言い換えれば、ワイン造りのスタートとゴールの両方が制度的に支援されたことになる。



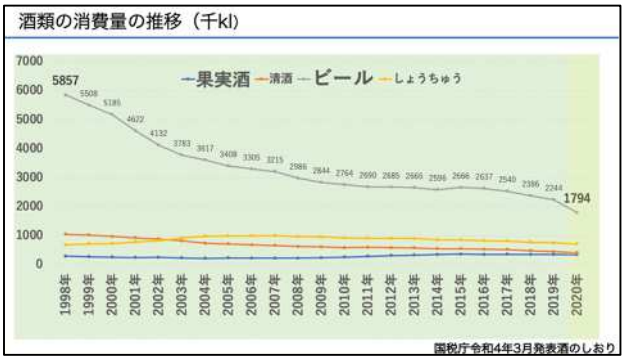
年ごとの設立ワイナリー数の推移：2008 年、2015 年を境に増加傾向に変化が見られる。2014 年以降は国税庁が発表している酒類等製造免許の新規取得者名等一覧をから推察。それ以前は筆者の調査による。

特に後者の表示基準では、「日本ワインは日本の生ブドウを日本で醸造したものを日本ワインとする」という定義が公的に定められた。また同時に日本ワインは、日本ワインであることのラベル表示が義務化された。言い換えれば、ラベルに日本ワインと記されていないものは、すべて海外原料をしようとしていることになる。国税庁によるこの制度は、日本ワイン産業に大きな変化をもたらした。当時市場では、日本ワインと国産ワインという言葉が混同して使われていた。後者は日本ワイナリー協会が独自の自主基準で定めていた言葉で、日本ワインと海外原料を使ったワインの両方を指す。裏ラベルに原料表記がされていないものも多く、大半の消費者は日本のブドウで造られたワインだと思い込み、購入していた。2015

[1] ワイナリー：国税庁では、ワイナリーを国産か否かにかかわらずブドウを原料とした果実酒を製造する免許を取得している醸造場としている。

年の国税庁の策定によって（施行は 2017 年）、日本ワインの定義は明解になり、結果的にこの制度は、国内外に日本ワインの存在をアピールし、日本のワイン産業を後押しした。また日本ワインの生産量、ワイナリー数、各都道府県別に日本ワインの生産量、使用品種などが国税庁によって、明らかにされるようになった。

日本の酒の消費量は減少の一途を辿っている。こうしたなか唯一微量ながらも上昇傾向を続けているのがワインである。[2]さらに果実酒の中でも、その比率を伸ばしているのが日本ワインである（グラフ3）。果実酒の中で日本ワインが占める割合はわずか5%と、いまだ極めてその比率は小さいが、その比率は 2014 年に比べると 3.5%から 5%に増加している。



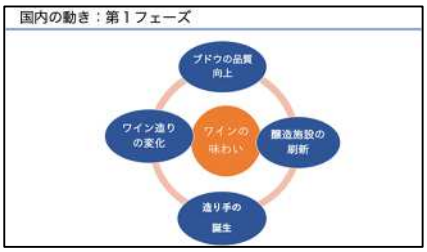
酒類の消費量推移：日本産酒類の中では、ビールや清酒の消費減少は著しい。ビールは-70%、清酒は-47%の落ち込みである。こうしたなか唯一微量ながらも上昇傾向を続けているのが果実酒である。出典：国税庁令和 4 年度酒のしおり

3. 活性化の根本的要因 ― 日本のワイン造りの変化と品質の向上

3.1. 日本ワインの品質向上

しかし、日本ワイン産業がこのように活発化したのには、こうした制度的な後押し以前に、根本的なワイン造り自体に変化があったことがある。一つには日本ワインの品質向上であり、そして、日本ワインの品質の向上する同時期に、顕在化し出していた地域におけるニーズが指摘できる。

日本ワインの品質向上の背景について記していく。まず指摘すべきは、原料となるブドウの品質の向上である。この兆しは 1980 年台に生まれていた。規格外品のブドウでワインを造るのではなく、そもそもワインを造るために、ブドウを育てるということが一部のワイナリーによって始まった。しかし実際にこうした傾向が本格化したのは 2000 年台に入ってからのことであった。半ば自己実現のために、少しでも上質な、自分の思い描くワインを造りたいという情熱を持ってワイン産業に参入する、技術者というより、日本の匠にも似ている「造り手」とも言えるクラスターが生まれ始めたのである。こうした人々の中には、海外の大学、研修機関など、インターネットなどで知識をつけ、さらには醸造技術を身につける人も多い。彼らが立ち上げた新規の極小規模ワイナリーの成功もあり、ブドウ自体を見直す動きが大手メーカーにも広がっていった。ワイン用ブドウ栽培農家も、ワインを造るためにブドウを育てるという意識を持つようになった。また同時期には、醸造施設も刷新されていった。少量のブドウを醸造するための、温度コントロール付きの小さな発酵タンク、除梗器、果汁やワインに負担をかけないポンプなど、最新の醸造機器などが普及していったのである。原料ブドウが変わり、醸造施設が変わり、醸造する人が変われば、当然の結果としてワインの品質も向上し続けている。



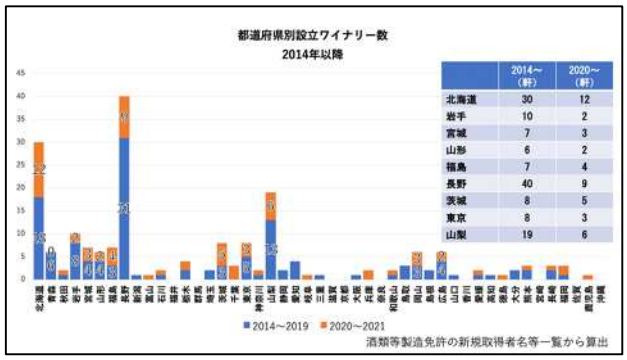
原料ブドウ自体の品質向上、醸造施設の刷新、造り手と呼ばれるクラスター誕生によりワイン造りが変化。

[2] この表は、果実酒の消費量の動向を表しているが、果実酒のほぼ大半がワインであるので、ワインの消費としている。

こうして、品質が向上した日本ワインとその造り手たちは、それまで全国では無名に近い存在だった市町村の名の知名度を上げることに貢献した。これが地方において、顕在化していたニーズとも合致した。当時、地方では、農業者の高齢化、後継者不足により、離農も進み、耕作放棄地が増加していた。耕作放棄地は、4 割が中山間地（農業がしやすい平地ではなく、山あいの傾斜地）である。ワイそのため地方行政は、ワイン用ブドウを付加価値農産物として捉えるようになり、市町村の中には、ワイン用ブドウ栽培の多面的な支援に力を入れるとことも現れた。ワイン用ブドウと言われているものは、基本的にはヨーロッパ原産のブドウになる。これらの品種は平地より、扇状地の際の傾斜地や山間の土地が適している。つまりワイン用ブドウの栽培をすることで、耕作放棄地の減少に貢献することができた。長野県高山村の農政担当者は、「ワイン用ブドウ園は観光資源となり得ることがわかりました。ワイン用ブドウの開園は、耕作放棄地の解消、人口の増加だけではない、さまざまな副産物をもたらした」と語っている。

4. 日本ワインの産業構造

日本でのワイン生産は明治時代初期に山梨県で始まったという説が主流である。そして今も、日本ワインの生産量、ワイナリー数も1位は山梨県である。しかし、日本ワイン産業の発展とともに、日本ワイン産業自体にも変化が生まれている。2000 年台の初めでは、日本のワイナリーの半分以上は山梨にあり、他の都道府県にはほとんどワイナリーが存在しなかった。しかし、冒頭で述べた特区制度、ラベルの表示ルールの策定も影響し、長野県や北海道を中心にワイナリーの増加傾向が著しくなった。特に最近では、この2道県以外でもワイナリー設立つの動きが見られ、2022 年の秋には、日本全国ワイナリーがないのは佐賀県だけになっている。



	2014～（軒）	2020～（軒）
北海道	30	12
岩手	10	2
宮城	7	3
山形	6	2
福島	7	4
長野	40	9
茨城	8	5
東京	8	3
山梨	19	6

都道府県別設立ワイナリー数（2014 年以降）：長野県と北海道が抜きんでて多い。国税庁が発表している酒類等製造免許の新規取得者名等一覧から算出した。

5. ワインに関わる世界の変化

2010 年代の後半以降、ワインに関わる世界の情勢は激動的なほど変化を遂げつつあり、ワイン造りそのものも、多大な影響を受けざるを得ない。特に大きな影響を与えていることとしては、①気候変動②SDGs の動き③消費者における健康志向の高まり④食やワインの嗜好の変化が挙げられる。

5.1. 気候変動

地球全体に深刻な影響を与えている気候変動は、世界のワイン産業を震撼させている。ワイン用ブドウの糖度は必要以上に上昇し、できるワインの味わいにも変化が見られる。多くの研究者が気候変動や地球温暖化のワイン造りへのさまざまな影響を述べ、このままの傾向が続いていくことへの警鐘を鳴らしている。気候変動、温度上昇の影響を懸念し、世界各地では、栽培品種の開発と見直し、産地の見直しが世界各地で行われている。

5.2. SDGs の流れ

またこうした変化を、少しでも緩和することも目的の一つとして SDGs の流れもワイン業界へ大きな影響を与えている。環境への負荷を少しでも減らしたワイン造りを目指そうという考えの広まりである。EU 委員会が、有機農法の比率を2030年までに 30%にしようという目標を掲げたこと（日本政府は2050年までに 30%に上げるいう目標を「みどりの食糧システム政策」で掲げている）などもこうした動きの現れである。

5.3. 消費者の健康志向の高まり

そして、消費者の健康志向の高まりも、環境に配慮したワイン造りへの動きとは無関係ではない。環境への配慮

は自然回帰への考え方にも繋がり、消費者を健康へ志向へと向かわせており、飲まれるワイン自体にも変化をもたらした。

5.4.　食とワインの嗜好の変化

最近は食の嗜好の変化の影響を受けて、白赤いずれも、低アルコールで、色合いが薄いワインが好まれる傾向がある。特に白ワインについては香り高いワインが好まれるようになっている。

6.　日本でワインを造る意義とその課題

6.1.　日本でワインを造る意義

前述のように、ワイン用ブドウは、各地での耕作放棄地の解消に役立っており、こうした傾向は今後も変わらない。ワイン用ブドウの栽培に適している土地は、まだ日本各地に点在しており、日本の農業の未来を考えると、適地を見極めた上で、耕作放棄地を開墾し、栽培に取り組み、農地に戻していくことには意義があると考える。

さらにワイン用ブドウ栽培に続く、ワイン造りも、なかなか解決策の見つからない地方経済の衰退に歯止めをかける一助となる可能性を持っている。地方に移り住み、その土地を生かそうとする、昨今のワインの造り手たちの考え方は、都会に暮らし人々に共感を呼び、造り手たちのファンが生まれている。地域によっては、その土地のワインと造り手が原動力となり、援農の新たな形を生み出し、関係人口を創出している。

狭義でも広義でも地産地消を進めることは、上記の耕作放棄地の解消とともにSDGsの観点からも、大きな意義を持っている。遠く海外から冷蔵状態でワインを持ってくるよりも、輸送距離を少しでも小さくしたほうが、二酸化炭素の排出量は軽減できるはずだ。

6.2.　日本のワイン用ブドウ栽培の抱える課題

今後の日本ワイン産業の持続的な発展を考えると、そこには大きな課題を抱えている。日本ワイン産業は、その根幹でもあるワイン用ブドウ栽培の基盤が脆弱なのである。

例えば、適地適作についても、今まではその検証が不十分であったことが指摘できる。世界のワイン産地では、気候変動に対応するために、品種の見直し、開発を進めているが、日本ではこうした取り組みがかなり遅れている。翻って日本では、品種評価は経験則に頼っており、品種特性についての科学的データの蓄積が欠如している。

加えて最も深刻なのが、植えるブドウの苗木の供給体制である。ワイン用ブドウは1万種類あるとされているが、日本の苗木商が供給できるのはわずか 66 品種に過ぎない。加えて海外で開発されている新たな品種の導入もできていない。世界では、各品種のクローンの研究も進み、ブドウを植える際には、クローンを検討するようになっているが、これも立ち遅れている。つまり適地適作を進める上での選択肢が決定的に少ないのである。

そして現在の日本では、新たなクローンや品種の輸入は、零細企業とも言える小規模の生産者が独自に行っており、輸入されたクローンを、一般的なワイン用ブドウ農家やワイナリーがアクセスすることもできない。またワイン用ブドウの栽培では、ウイルスに罹患していない苗を植えることが重要だが、今の日本ではシステマティックなウイルスチェック体制が存在していない。さらに長年にわたって、ワイン産業は醸造にばかり目を向けてきたために、ワイン用ブドウに関する知見の蓄積は少ない。

このように挙げていくと、この 20 年間ほど、急速に発展してきた日本ワイン産業の根幹は盤石とはいえず、今、その基盤を立て直す必要がある。すなわち、これらの課題に本腰を入れて取り組むことが急務である。

しかしながら、そうしたワイン用ブドウを支える基盤を確立し、栽培を最適化することができれば、日本ワインはさらなる発展を続けていくことができると考えている。

Open lecture

[1c01-1300] Public seminar

Chair:Yasushi Murakami(Shinshu Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 1:00 PM - 2:30 PM 1F (Acty Hall)

[市民講座1] Public seminar

細野　聡 （セイコーエプソン(株) 執行役員 技術開発本部副本部長）

1:00 PM - 1:30 PM

[市民講座2] Public seminar

陰山　恭男 （(株)Uホールディングス SDGs推進室長）

1:30 PM - 2:00 PM

[市民講座3] Public seminar

春日　秀之 （hide kasuga GROUP 代表）

2:00 PM - 2:30 PM

1:00 PM - 1:30 PM（Thu. Oct 27, 2022 1:00 PM - 2:30 PM 1F)

[市民講座1] Public seminar

細野　聡（セイコーエプソン(株) 執行役員 技術開発本部副本部長）

2021年に改定したセイコーエプソンの環境方針「環境ビジョン2050」の概要説明とともに，環境ビジョン2050における原油・金属などの枯渇性資源の消費ゼロに向けた弊社の取り組みを紹介します。

1:30 PM - 2:00 PM（Thu. Oct 27, 2022 1:00 PM - 2:30 PM 1F)

[市民講座2] Public seminar

陰山　恭男（(株)Uホールディングス SDGs推進室長）

森林資源循環活用と地域活性を実現する地域特性に整合させた小規模バイオマス発電計画（発電は事業目的ではなく計画理念実現の手段），および太陽光発電と水素吸蔵合金によるZEB（Net Zero Energy Building）の実績を紹介します。

2:00 PM - 2:30 PM（Thu. Oct 27, 2022 1:00 PM - 2:30 PM 1F)

[市民講座3] Public seminar

春日　秀之（hide kasuga GROUP 代表）

「人が作りだした素材は人の手で自然に還す」をテーマに，環境調和型素材をベースに産学官連携による日本の素材，技術，街，芸術，教育，再生が融合したサーキュラー・エコノミー・コンソーシアム「グリーン・コンポジット・ヒルズ by hide k 1896」をご紹介します。

JPI president remarks

[1S0] JPI president remarks

Thu. Oct 27, 2022 4:30 PM - 5:00 PM 1F (Acty Hall)

[1S0] JPI president remarks

4:55 PM - 5:00 PM

4:55 PM - 5:00 PM (Thu. Oct 27, 2022 4:30 PM - 5:00 PM 1F)

[1S0] JPI president remarks

Natural resource exploitation

[1B07-1B10] Natural resource exploitation (1)

Chair:Takaaki Uetani(INPEX Corp.)

Thu. Oct 27, 2022 1:00 PM - 2:30 PM Room-B (12C Conf. room)

[1B07] [Invited] Scales of time and space in sequence stratigraphy

○Koichi Hoyanagi[1] （1. Shinshu University）

1:00 PM - 1:45 PM

[1B08] Development of induced-seismicity prediction model using joint element - application to carbon dioxide sequestration -

○Koki Katayama[1], Kenji Furui[1], Kimikazu Tsusaka[2] （1. Waseda University, 2. INPEX Corp.）

1:45 PM - 2:00 PM

[1B09] Evaluation of Permeability for Multi-Component Packed Beds Containing Swellable Polymer Particles

○MIZUHO IDO[1], Furui Kenji[1] （1. WASEDA University ）

2:00 PM - 2:15 PM

[1B10] Modeling and flow simulation of a volcanic reservoir: Application of multiple uncertainty analysis for decision making

○Yusuke Takai[1], Shinichi Koshi[1], Takefumi Shibuya[1], Ryo Yuasa[1], Ryo Wakizono[1] （1. Japan Petroleum Exploration Co., Ltd.）

2:15 PM - 2:30 PM

シーケンス層序学における時間空間スケール

Scales of time and space in sequence stratigraphy

（信州大学）○保柳康一（ほやなぎ こういち）

はじめに

1970 年代から 1990 年代にかけて，地質学分野の中で堆積物と堆積岩を扱う堆積学，堆積地質学は大きな学問的進展をみた．それは，堆積相解析からシーケンス層序学への歩みである．

地球科学全体では 1960 年代にプレートテクトニクス理論が成立して，パラダイムの転換を果たしていた．同時期に堆積物の研究では海洋からの情報によって，深海底に堆積する砂層であるタービダイトの運搬・堆積機構が解明され，それが堆積相解析へとつながっていった．これら 2 つのパラダイム転換の端緒を作ったのは，コロンビア大学ラモント地球観測所の海洋地質学者である Heezen 博士であった．海洋の音波探査などの地球物理的情報と海洋から得られた地層そのものの研究との融合がこのパラダイム転換をつくったといえる．1968 年にグローマー・チェレンジャー号によって始まった海洋科学掘削は，プレートテクトニクスを証明し，海洋の連続的な掘削コア採取による年代層序の高精度化など 20 世紀末から 21 世紀初頭の地球科学の黄金期を作った．

震探層序学からシーケンス層序学へ

地震波を用いた震探断面は大露頭全体を覆う程度（空間的に約 10 m）の解像度であるとされる（例えば Mial, 1990）．一方，地層を肉眼で観察する際は，露頭の高さはせいぜい 10 m 程度であり，掘削によって得られるコアも 10 m 単位であることが多い．すなわち，震探断面上では露頭全体もしくは掘削されたコア全体の情報が一つの反射面として認識されていることになる．さらに，上下方向の空間的隔離は，地質学では時間となる．海底扇状地など堆積速度の速いところでも 1m/1000 年程度なので，震探断面の時間的解像度は数万年程度となる．

シーケンス層序学は，震探断面の反射面を時間面として捉えた 1970 年代のサイスミック〈震探〉層序学から発展して，1980 年代に Peter Vail や Henry Posamentier などによって成立した．1 サイクルの相対的海水準変動がつくる海退-海進-海退によって形成された上下 2 つの不整合面（シーケンス境界）とその間の地層のパッケージを堆積シーケンスとして 1 つの単位とする．このように層序単位を相対的海水準変動の 1 サイクルに対応して設定する．一方，相対的海水準変動は，テクトニックな地盤の上下変動とユースタティックな海水準変動との和からなるので，テクトニクスと汎世界的海水準変動を地層から議論することが可能になる．この考え方を用いて，三畳紀以降の汎世界的海水準変動曲線が 1987 年に発表されている（Haq et al., 1987）．しかし，この海水準変動曲線が示す海水準変動の 1 サイクルは 50 万年から数百万年で，私たちが知る氷河性海水準変動曲線（例えば，Lisiecki and Raymo, 2005）が示す数万年から 10 万年周期とは異なるものである．

海水準変動の階層性と堆積シーケンスの特徴

Vail（1991）は海水準変動には 6 の異なる周期からなるオーダーが存在するとした（表）．

表　ユースタシーのオーダーとその周期とその主な成因（保柳ほか，2006）

オーダー		周期	原因
低次	第1次	50 m. y. 以上	大陸の分裂・収束による海洋容積変化
↑	第2次	3 - 50 m.y.	プレート運動速度変化による海洋容積変化
	第3次	0.5 - 3 m.y.	気候変動による海水量の変化？ 詳細不明
	第4次	50 k.y. - 0.5 m.y.	ミランコヴィッチ・サイクルによる気候変動にともなう海水量の変動
	第5次	30 - 80 k.y.	
↓ 高次	第6次	10 - 30 k.y.	

このうち，Posamentier and Vail (1988)が示した堆積シーケンスと海水準変動は震探断面や地質図作成のための調査に基づく断面図から得られる第3次オーダーと呼ばれるものである．一方，詳細な地質調査や掘削コアを用いてシーケンス層序学解析をおこなうと第6～4次周期にあたる1～50万年周期の堆積シーケンスが見出され，氷河性海水準変動との関連を議論することが出来る．相対的海水準変動をつくっている堆積盆地のテクトニックな沈降は，基本的に一定で直線的である．したがって，数万年間に100 m以上の上昇・降下を繰り返す氷河性海水準変動に対して，堆積盆沈降速度が影響を持つことはない．例えば，シーケンス境界形成時期は，第3次オーダでは沈降速度の影響により海水準低下期になるが，4次より高次ではその影響がなく海水準の最も低い時期になる．このように，シーケンス層序学で紹介されている第3次オーダーの理論が氷河性海水準変動が成因の堆積シーケンスに適応出来ないことがある．

震探断面とコア解析の対比

氷河性海水準変動がつくる数万年周期の堆積シーケンスは，より長い周期の堆積シーケンスに内包される．露頭，コアの解析で見出された数万年周期の高次堆積シーケンスを広域的に追跡するためには，これを地質断面図や震探断面に位置づけ，第3次オーダー堆積シーケンスと対比しなければならない．掘削コアを用いた場合，震探断面は縦軸が往復走時で示されており，コア深度との対比には地層の地震波速度（Vp）による変換が必要となる．コア中にある様々な不連続面から，シーケンス境界（不整合面）や海進面を見出し，さらに震探断面の反射波列端の解析からこれらの面を識別して時間と深度の変換をおこない両者を対比することになる．しかし，両者は震探断面の解像度と深度変換の際の前提などが影響してかなり困難である．それでも，シーケンス層序学的な解析に進むかどうかにかかわらず，岩相や年代を決定するためにはコアなど地層の採取が必要で，さらにその結果の面的な広がりを知るためには，広域的な像を提供する震探断面との対比は必須である．その精度を上げるためにも，シーケンス層序学的に解釈されたコア中の不連続面と震探断面中の反射面を間違いなく対比することが重要である．異なった面との対比を避けるためにも，コアと震探断面のシーケンス層序学による解析は有用である．

まとめ

様々な解析をおこなう上で，スケールの異なる情報を総合化する必要がどの分野でも生じる．シーケンス層序学では，堆積シーケンスを形成する周期によってシーケンス境界の形成時期が異なるなど，スケールの違いによる差異が生じることも留意しなければならない．

また，シーケンス層序学は，相対的海水準変動という広域的な要因による記録が地層中に残されていることを示し，震探断面など広域的な地層イメージとコアなどとして実際に得られた地層との橋渡しを提供した．地下のより正確な理解は，資源探鉱においての基礎である．その理解のためにもシーケンス層序学の概念は重要である．

文献

Haq, et al.,1987, Science, 235, 1156-1167.
保柳ほか，2006，フィールドジオロジー 4，シーケンス層序と水中火山岩，共立出版，180p.
Lisiecki and Raymo, 2005, Paleoceanography, 20.
Mial,1990, Principles of Sedimentary Basin Analysis, Springer-Verlag, 668p.
Posamentier and Vail, 1988, SEPM, Spec. publ., 42, 155-181.
Vail et al., 1991, Cycles and Events in Stratigraphy, Springer-Verlag, 617-659.

ジョイント要素を用いた誘発地震予測モデルの開発

（早稲田大学*・株式会社 INPEX**）○片山 滉基*・古井 健二*・津坂 仁和**
（かたやま こうき　ふるい けんじ　つさか きみかず）

1. 緒言

CCS に対する懸念材料の一つとして、CO_2 地下圧入による誘発地震の発生が挙げられる。本研究では、地盤の初期地圧や断層の力学的特性を考慮した三次元有限要素法（FEM）誘発地震予測モデルを開発した。2013 年に米国 Decatur CCS プロジェクトで観測された微小振動データを解析し、モデルの妥当性を検証した。

2. 研究手法

2.1 三次元 FEM 誘発地震予測モデル

本研究では汎用の FEM モデルに 2 物体の接触/剥離/破壊を模擬することができるジョイント要素[1)]を導入し、誘発地震予測モデルを開発した。FEM モデルでは、初期地圧から岩盤の初期ひずみを算出し、圧入層の孔隙圧変化による周辺岩盤の応力変化を計算している。ジョイント要素（断層）の破壊条件はクーロンの破壊基準を使用し、ジョイントの剛性から破壊後の滑り量を計算した。また、円盤型き裂開口・滑り変位の解析解と比較することでモデルの妥当性を検証した。

2.2 Case Study（Decatur CCS プロジェクト）

Case Study では、Kaven らの先行研究[2)]を基に、FEM モデル構築に必要な貯留層性状や断層の位置や傾斜角・走向などのパラメータ、CO_2圧入量を設定した。まず、岩盤の初期応力状態における断層の安定性から断層のせん断強度を決定した。次に、CO_2圧入量から推定される貯留層の孔隙圧変化量を計算し、孔隙圧変化による荷重を岩盤に負荷し、断層の破壊判定と滑り変位計算を行った。推定されるマグニチュードの大きさは FEM モデルで算出された断層の滑り量を基に計算した。また、貯留層圧力変化が断層へ伝播する場合と、圧力変化は完全に遮断される場合の 2 つのケースを比較し、誘発地震のリスク評価を行った。

3. 結果および考察

初期応力条件での断層の安定性から断層のせん断強度を 33.75 psi と設定した。図 1 は断層面の相対変位を示すが、貯留層の孔隙圧を 400 psi 上昇させたケース（図 1a）では断層面で比較的大きな滑り変位を生じることが分かった。FEM モデルで計算された断層の相対変位から予想されるマグニチュードは Mw=-0.52 と推定された。解析対象深度の断層で報告されている微小振動の大きさは Mw=-1.13~1.26 の間[2)]であったので、本研究で開発された誘発地震予測モデルの計算結果の妥当性を確認できた。次に、貯留層の孔隙圧変化が断層へ伝播したケース（図 1b）を解析した結果、予想される地震の大きさは Mw=-0.06 と増加した。この結果より、断層へ CO_2 が流入した場合より大きな誘発地震が発生することが示唆された。

a）断層の孔隙圧変化なし　b）断層の孔隙圧変化あり

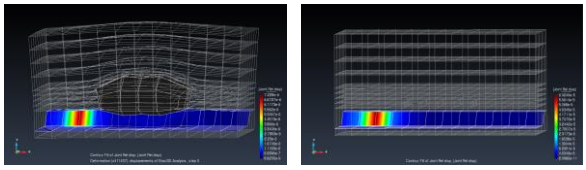


図 1 断層の相対変位

1) G. Beer. 1985. An Isoparametric Joint/Interface Element for Finite Element Analysis. International Journal for Numerical Methods in Engineering.
2) J. O. Kaven, S. H. Hickman, A. F. McGarr, and W. L. Ellsworth. 2015. Surface Monitoring of Microseismicity at the Decatur, Illinois, CO_2 Sequestration Demonstration Site. Seismological Research Letters.

膨潤性ポリマー粒子を含む多成分粒子孔隙体の浸透率評価

（早稲田大学）○井戸（いどう） 瑞歩（みずほ）・古井（ふるい） 健二（けんじ）

1. 緒言

シェール開発では、岩盤へ複数のフラクチャーを効率的に発生させるため、フラクチャーを一時的に閉塞させる Diverting Agent（DA）とよばれる粒状物質が圧入流体に添加される。近年、水溶性樹脂の一種であるブテンジオールビニルアルコールコポリマー(BVOH)が、北米 Permian 盆地などのフィールドで適用され、良好な結果が報告されている（Ikebata, 2022）。本研究では、円柱形に成形した BVOH ペレットと球形ガラスビーズを混合し、DA のフラクチャー閉塞現象における BVOH 粒子の膨潤性や吸着性の影響について評価を行った。

2. 研究手法

まず、BVOH ペレットとガラスビーズの混合試料を容器に詰め、質量を測定し、容器の容積、試料の比重から混合体の孔隙率を測定した。鈴木ら（1984）の多成分系粒子の空間率推定モデルを用いて、ペレット・ガラスビーズ混合体の孔隙率を算出した。実験で測定された孔隙率とモデルによる計算値を比較し、ペレットを含有した孔隙体にも鈴木らのモデルが適用可能であることを確認した。

次に、アクリル製変水位試験装置を用いて透水試験を行った。試験装置にペレット・ガラスビーズ混合試料を設置し、溶液が透過する様子をビデオカメラで撮影し、透過時間から浸透率を測定した。透水試験では、グアーガムの添加量を調整し粘度の異なる２種類の溶液を用意し、BVOH ペレットを含む水準では試料を溶液に浸し膨潤させた状態で透水試験を行った。

修正コゼニー・カルマンの式を用いて比表面積と孔隙率から混合体の浸透率を算出し、透水試験より測定された浸透率の値と比較し、ペレット粒子の膨潤・吸着の影響を評価した。

3. 結果および考察

透水実験で測定された浸透率は、孔隙率と正の相関関係があり、比表面積とは負の相関関係が見られることが分かり、修正コゼニー・カルマンの式から予測される結果と一致した。粘度が低い溶液では、実験値とモデルによる推定値との差が大きくなる傾向があり、データのばらつきの大きさは孔隙率と相関が見られたため、実験中の透過速度が大きくなると実験誤差の原因として表れていることが考えられる。一方で、グアーガムを添加した高粘性溶液では、透過速度は小さくなり、実験値とモデルの推定値の差は小さくなることが分かった。

DA 試料が BVOH ペレットを含有している場合、ペレットの膨潤度が大きくなると、孔隙率と浸透率はともに小さくなる結果となった。これは、ペレットに使用されている BVOH 樹脂の膨潤により、流体の流路である孔隙が閉塞されたためであると考えられる。

また、グアーガム添加の有無の水準を比較すると、グアーガムを添加した時の方が浸透率の変化率は大きい結果となり、グアーガムの存在がペレット膨潤による孔隙の閉塞に影響を与えることが明らかとなった。

1. Ikebata, K., et al. 2022. Design and Analysis of Improved Swelling and Degradable Diverting Agent for Multistage Hydraulic Fracturing. SPE Prod & Oper 37: 414–430. doi: https://doi.org/10.2118/209784-PA
2. 鈴木道隆・八木章・渡辺球夫・大島敏男、1984、３成分球形粒子ランダム充填層の空間率の推定

貯留層モデリング：追加開発意思決定のための複合的不確実性評価

(石油資源開発)○高居 勇佑, 古志 真一, 渋谷 岳史, 湯淺 亮, 脇園 遼

1. 緒言

油ガス田開発において、プロジェクト価値最大化のために、油ガス貯留層挙動の理解に基づいて作成された貯留層モデルを用いて将来予測を行い、開発計画策定を行う。貯留層モデル作成のために取得できるデータは限られるため、各パラメータの不確実性を取り入れた複数の具現像を作成し、将来予測の振れ幅を示すことが意思決定において重要となる。

当社ガス田において、近年掘削した坑井の生産挙動から貯留層の不均質性・不確実性が従来の想定よりも高いことが示唆された。そこで、これまで着目していた岩相分布の不均質性に加え、貯留層のあらゆる不確実性を取り込むことを目指し、貯留層モデル作成のワークフロー更新を実施した。

2. 適用手法

貯留層の複雑さや不確実性を考慮に入れるため、新たに複合的不確実性評価を導入した。この手法では貯留層モデルを構成する種々のパラメータの不確実性を一括して取り込み、複数の具現像を作成する。ワークフローを作成するために必要なポイントは以下である。

①貯留層イメージに基づくベースモデル作成
②各パラメータの不確実性を把握
③振れ幅に基づき網羅的・効率的にモデルを作成する
④実測値とマッチするモデルの抽出

これらのうち、③ではラテン超方格サンプリングにより各パラメータの振れ幅を網羅的にカバーしつつ、効率的に複数具現像を作成することができ、従来と比べ、モデル作成時間の短縮を実現した。④では目的関数を用いて誤差評価を行い、生産実績とモデル計算値のマッチングが良好な具現像を抽出した。

以上の手法により各パラメータの不確実性を網羅し、生産実績を再現できる貯留層モデルを複数個抽出できた。

3. 結果

従来法では岩相分布のみに着目していたのに対し、今回貯留層の複数の解釈・可能性を取り込んだことで、表現できる不確実性の幅が増え、追加開発の意思決定を合理的にすることができるようになった。従来 1 具現像を得るのに数ヶ月要していたが、新規ワークフローにより数 10 具現像を数ヶ月で作成できるようになり評価を効率的に進めることに貢献した。

謝辞

本稿の公表を許可した石油資源開発(株)に謝意を表する。

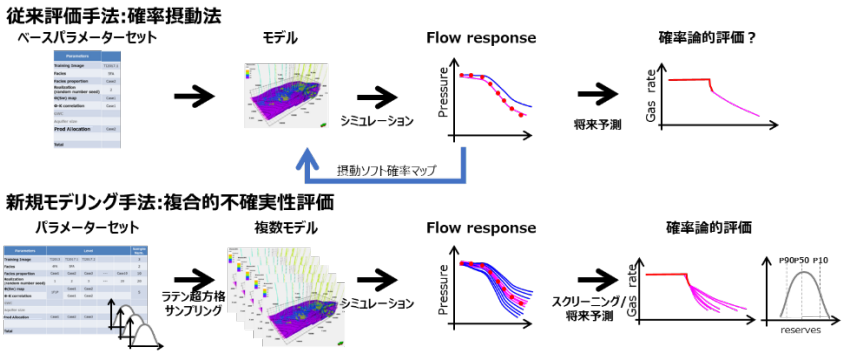


図.今回新たに作成したワークフロー概略図

Natural resource exploitation

[1B11-1B15] Natural resource exploitation (2)

Chair:Hiroyuki Nakagawa(Japan Petroleum Exploation Co., Ltd.)
Thu. Oct 27, 2022 2:45 PM - 4:00 PM Room-B (12C Conf. room)

[1B11] Evaluation of roughness due to calcite dissolution in crude oil/brine/rock system: Implications for low salinity water flooding

○Yueqi Wang[1], Xingjuan Hao[1], Yogarajah Elakneswaran[1], Takeshi Hasegawa[1] （1. Hokkaido University）

2:45 PM - 3:00 PM

[1B12] Agile uncertainty evaluation for field development with multiple high quality history matched models using cloud computing

○DAIKI WATANABE[1], YUTA TOSUJI[1], HIROTATSU YAMABE[2] （1. JX Nippon Oil &Gas Exploration Corporation, 2. Schlumberger）

3:00 PM - 3:15 PM

[1B13] Study on improvement of shale permeability by chemical

○Ryu Okamoto[1], Yuichi Sugai[1], Ronald Nguele[1], Takehiro Esaki[1] （1. Kyushu University）

3:15 PM - 3:30 PM

[1B14] Study on enhanced oil recovery using nano-emulsion

○Masakazu Hayama[1], Ronald Nguele[1], Yuichi Sugai[1], Takehiro Esaki[1] （1. Kyushu University）

3:30 PM - 3:45 PM

[1B15] Next generation MEOR (in situ Oil to Gas) Technology

○Haruo Maeda[1], Konomi Suda[1], Masayuki Ikarashi[2], Hiroki Iwama[2], Hideyuki Tamaki[1], Susumu Sakata[1], Daisuke Mayumi[1] （1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2. INPEX Corporation）

3:45 PM - 4:00 PM

Evaluation of roughness due to calcite dissolution in crude oil/brine/rock system: Implications for low salinity water flooding

(Hokkaido University*) ○Yueqi Wang* ・Xingjuan Hao* ・Takeshi Hasegawa* ・Yogarajah Elakneswaran*

1. Introduction

Low salinity water flooding (LSWF) has been considered as a cost-effective and environmentally friendly technique for enhanced oil recovery (EOR) in carbonate reservoirs. Changes in surface roughness and oil-brine-rock interactions play an important role in the contact angle and thus wettability alteration in LSWF. In this study, atomic force microscopy (AFM) was used to measure the surface roughness of calcite in high and low salinity water. Moreover, the contact angle of the calcite in the brines was measured. Finally, influence surface roughness caused by calcite dissolution in LSWF on the contact angle was evaluated.

2. Materials and methods

A high salinity (HS) water was prepared with 1 mol/L NaCl and 0.01 mol/L $CaCl_2$. A 100 times dilution of HS water was selected as a low salinity (LS) water. The calcite base was immersed in the brines and equilibrated for 24 h before the measurement of surface roughness by AFM. The same base, which was used in AFM measurement, was used to measure the contact angle in the brines in order to evaluate the roughness on contact angle. A crude oil with acid number of 1.84 mg KOH/g was used in the contact angle measurement which was recorded when there was negligible change in the measured data. PHREEQC was used to analysis the calcite dissolution in the brines.

3. Results and Discussion

The surface roughness variation due to calcite dissolution in HS and LS brines are shown in Fig. 1 and Fig. 2. The surface roughness increased significantly in LS (from 5.12 nm to 24.02 nm) as clearly seen in AFM images as well. This indicates that the calcite dissolution is higher in LS as compared to HS brine. The experimental results were confirmed by PHREEQC calculations where a twofold dissolution was obtained in LS comparing to HS. The measured contact angle of calcite surface after dissolution in the brines is shown in Fig. 3. The higher surface roughness induced by the dissolution of calcite in LS shows a lower contact angle. For example, a contact angle of 96.5° was observed in LS whereas HS gives 122.7°. This confirms that surface roughness variation due to calcite dissolution impacts the contact angle changes and thus wettability alteration in LSWF. The influence of pH and calcium concentration on surface roughness and contact angle was also evaluated.

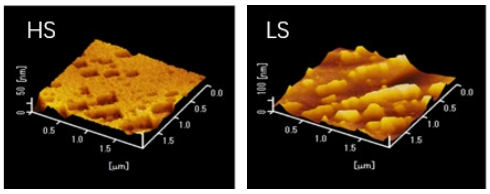


Fig.1. AFM image of calcite surface in HS and LS

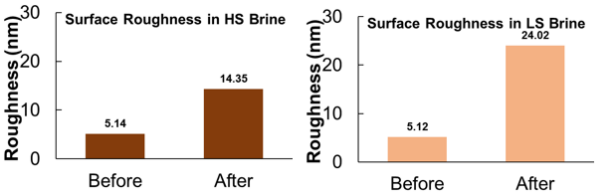


Fig.2. Change of calcite surface roughness in HS and LS

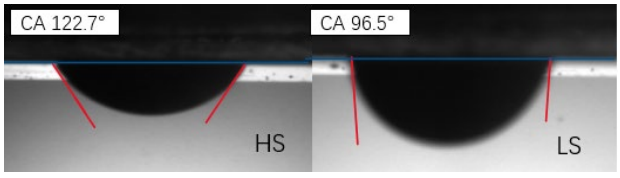


Fig.3. Contact angle in HS and LS

Cloud computing を用いた 複数のヒストリーマッチングモデルの作成と不確実性評価

（JX 石油開発*・Schlumberger**）○渡辺（わたなべ） 大輝（だいき）*・塔筋（とうすじ） 雄太（ゆうた）*・山邉（やまべ） 浩立（ひろたつ）**

1. 緒言

巨額の投資金額が伴う追加開発プロジェクトにおいて、期待される追加生産量の不確実性を定量的に評価することは、適切な意思決定を行う上で特に重要である。過去の生産履歴を再現したモデル（以下、HM モデル）による貯留層シミュレーションで生産予測することが一般的であるが、ヒストリーマッチング作業は逆解析である性質上 HM モデルは多数存在し、生産予測結果は用いる HM モデルに左右される。しかしながら、コンピューター性能やスタディ期間の制限などを背景に、数個の代表 HM モデルで生産予測をすることも多く、不確実性の評価が十分でない可能性が懸念される。この問題を解決するため、Schlumberger 社のクラウドサービス DELFI の適用を試みた。本発表では、評価ワークフローを中心に、不確実性評価スタディの概要を報告する。

2. 手法

Schlumberger 社の提供する DELFI では、クラウド上に存在する HPC（High Performance Computing）や豊富なシミュレーターライセンスを利用できる。そのため、1 ケース辺りの計算時間の短縮化、複数ケースの並行計算が可能となり、HM 作業時間の大幅な短縮が期待される。また、DELFI 上では同社が提供する様々なソフトウェアが利用できる。この特徴を最大限に活用し、以下の 3 つにより更なる作業の短縮化を図った。

（ア）INTERSECT（高性能シミュレーター）による効率的な数値計算

（イ）Petrel を用いた Preprocessing（ケース作成、不確実要素の変数化）

（ウ）MEPO（最適化ソフトウェア）を用いた自動 HM・Postprocessing（相関表、可視化）

なお、MEPO による自動 HM では進化的戦略(Evolution Strategy)を用いた。

変数は、相対浸透率曲線のエンドポイントと曲率、岩石圧縮率、OWC、帯水層の大きさ、断層の導通性などの合計 25 個を用いた。また、OOIP、ならびに、砂の連続性を変化させた 3 つの地質モデルを作成し、地質モデルの不確実性も一部考慮している。これら 3 つの地質モデルを基に HM を実施する 3 つのベース貯留層モデルを作成し、目的関数（各坑井での計算値と実績値の誤差）を最小化するように変数を調整した。自動 HM の結果、3 か月という短期間で、各地質モデルにて目的関数が十分小さい 30 個の HM モデルを得ることに成功し、最終的に合計 90 個の HM モデルを生産予測に用いた。

3. 結果

各変数の不確実性範囲について、事前分布、ならびに、HM の結果得られた事後分布を確認した。圧力挙動に大きな影響を与える変数（例えば、生産井近傍の断層の導通性）については、HM 前と比較し不確実性範囲が狭まっているのが確認できた。

また、90 個の HM モデルで、a）追加開発なし、b）追加開発実施、の 2 ケースの生産量を予測した。Fig. 1 に示すように、各ケースの生産予測結果の不確実性、ならびに、追加開発投資による増産量の不確実性が確率論的に評価された。本スタディで適用した評価手法は、クラウド技術を用いて不確実性評価が効率化された一例と捉えており、他フィールドでの評価作業にも適用可能だと考えている。

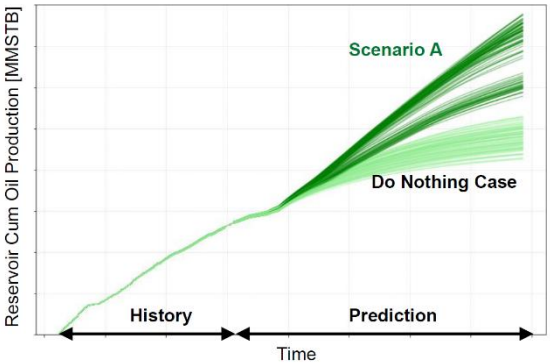


Fig. 1. Cum. Oil Production by 90 HM model

ケミカルによるシェールの浸透性改善に関する検討

（九州大学*）○岡本 隆*・菅井 裕一*・ンゲレ ロナルド*・江崎 丈裕*

1. 緒　言

近年注目を集めるシェールガスは、回収困難な超低浸透性の頁岩層中に賦存しているが、水平坑井掘削技術および水圧破砕技術の発達によりガスの回収が可能となった。しかしながら生産減退率が高く、回収率も約 20 %に留まると言われており、回収率の向上が課題である。一般に、シェールガスの生産においては、適時水圧破砕が繰り返されて頁岩層の浸透性が維持されるが、水の大量消費、化学物質による地下水の汚染、ならびに誘発地震などのリスクが指摘されている。本研究では、頁岩層の浸透性維持・向上のためのよりマイルドな方法としてケミカルの利用に着目し、化学処理による頁岩の浸透性の改善を検討した。

2. 実　験

先行研究の結果から、頁岩の溶解に有効なケミカルとしてギ酸を選定した。本研究では、宮城県石巻産の頁岩コアに対して、ギ酸による溶解前後のマトリクスとフラクチャーの浸透率の変化をそれぞれ測定した。

まず、ギ酸による頁岩マトリクスの浸透性の改善を想定して、ギ酸（1 mol/L）に浸漬した頁岩コア（φ=25.1 mm, L=60 mm）の浸漬前後の浸透率の比較実験を行なった。続いて、水圧破砕により頁岩層に形成されるフラクチャー部分の浸透性改善を想定した実験として、頁岩コア（φ=44.5 mm, L=70 mm）を流体が流れる方向に沿って切断し、切断面同士を合わせて作製した模擬フラクチャーコア内にギ酸（1 mol/L）を流通させ、その前後の浸透率の比較実験を行なった。

3. 結果及び考察

マトリクスの浸透率比較実験は、3 本のコアを対象に行なった。図 1 に、その結果を示す。

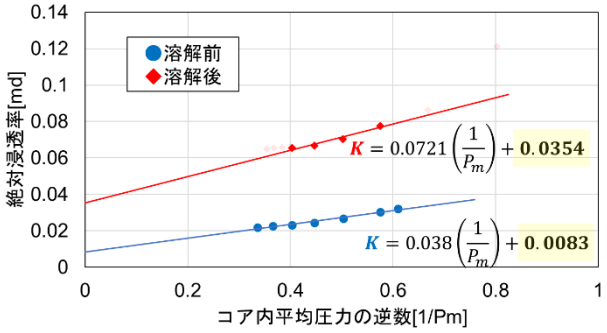


図 1 ギ酸浸漬前後の頁岩コアの絶対浸透率

本実験においては、測定に使用した空気の圧入圧力に応じてみかけの絶対浸透率が変化するため、このみかけの絶対浸透率を直線近似した際の切片にあたる Klinkenberg 浸透率を用いて比較した。図 1 のように、ギ酸浸漬後のコアの Klinkenberg 浸透率は浸漬前の約 4.4 倍に増加した。さらに、その他 2 つのコアも 3.3 倍、1.9 倍に改善され、ギ酸による溶解が頁岩マトリクスの浸透性向上に有効であることが示された。

続いて、模擬フラクチャーコアの浸透性改善実験の結果を図 2 に示す。本実験では、開口幅が異なる模擬フラクチャーコア内に水、ギ酸、水の順に流通させ、ギ酸流通前後の水圧入時の浸透率を比較した。

図のように、2 つのコアとも絶対浸透率は約 2 倍に改善されており、ギ酸による溶解がフラクチャーの浸透性改善にも有効であると示された。(1)を見ると、ギ酸圧入開始直後に浸透率が急激に低下しているが、これは、ギ酸と頁岩の反応によって発生したガスがフラクチャー内にガス相を生成したことで、見かけの浸透率が下がったためと推察された。(2)では、ギ酸から再び水の圧入に切り替えた際に浸透率が低下しているが、これはギ酸濃度の低下に伴い生じた沈殿によるものと推察された。

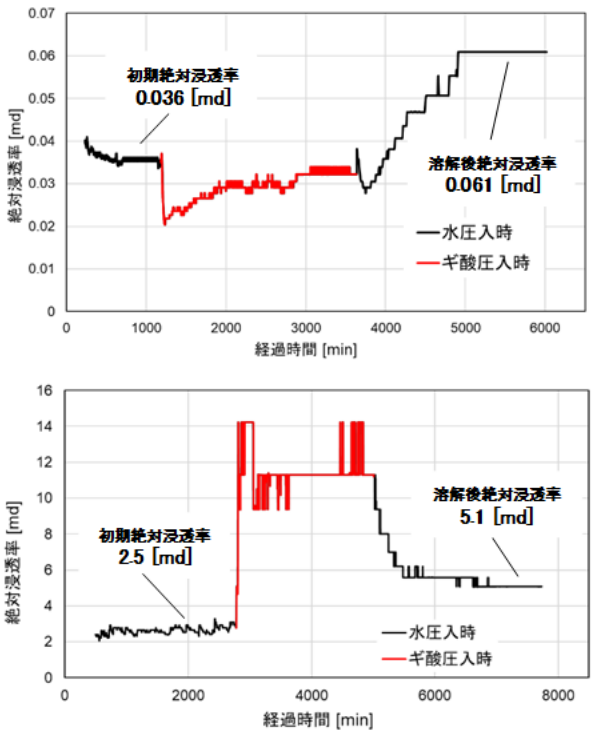


図 2 ギ酸圧入による模擬フラクチャーの絶対浸透率の変化　（上：(1)、下：(2)）

ナノエマルションを用いた石油増進回収技術に関する検討

（九州大）○葉山理一（はやまま さかず）, Nguele R, 菅井裕一（すがいゆういち）, 江崎丈裕（えさきたけひろ）

1. 背景・目的

エマルションを用いた石油増進回収（Enhanced Oil Recovery, EOR）では、水溶液中に油が微粒子状で分散しているエマルションを、優先流路が形成された油層に圧入することで採油増進を図る。エマルション中に無数に分散している油滴が油層内の優先流路を塞ぐことで浸透率の不均質性が改善され、掃攻効率が向上する。この手法では、エマルションを調製する際に界面活性剤などの化学薬剤を使用するため、経済性や油層内における安定性が課題である。これらの課題を解決するためには、界面活性剤ではなく固体微粒子のみを用いて調製したエマルションであるピッカリングエマルション（Pickering Emulsion, PE）が有効であると考えた。本研究では、イオン交換水、シリカナノ粒子、軽質鉱油を用いてPE を調製し、その EOR 適用性を実験的に検討した。

2. 実験方法

調製した PE の安定性を評価するために、PE を常温常圧下で 2 週間保管し、外観の観察および光学顕微鏡による観察を行った。また、光学顕微鏡を用いて撮影した画像データをもとに PE 中に分散している油滴の粒度分布を測定した。

次に、PE の油に対する界面特性を評価するために、3 種類の試料溶液（PE、PE を調製する際に用いたシリカナノ流体（Si-NF）、イオン交換水（DI））と重質鉱油との間の界面張力を測定した。

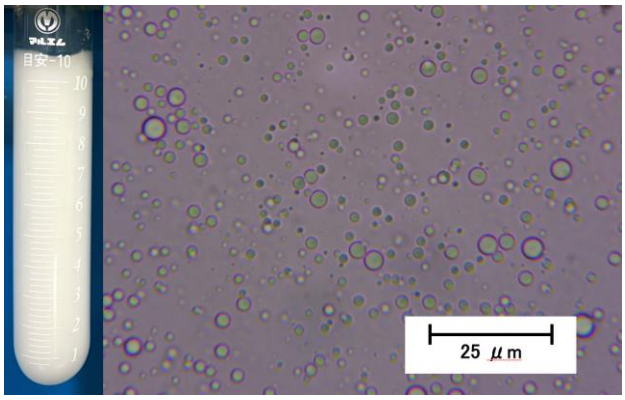


図 1. 本研究で調製した PE(写真左)と光学顕微鏡で撮影した PE(写真右)

3. 結果・考察

PE 中に分散している油滴の粒度分布の経時変化を図 2 に示す。平均粒径は調製直後では 1.33 μm、1 日経過後では 0.96 μm、7 日経過後では 0.53 μm と小さくなっており、これは PE 中に分散していた粒径の大きな油滴が時間の経過とともに密度差により生じた浮力で浮上し消失したことを意味する。この浮上により、ピーク粒径が時間の経過とともに小さな粒径側にシフトした。油層内の孔隙はおおよそ数ミクロンであるため、PE による優先流路の閉塞効果は時間の経過とともに小さくなると考えられる。

試料溶液と重質鉱油との間の界面張力の測定結果を図 3 に示す。PE に関しては調製後時間をおいて複数回測定した。PE の界面張力は時間の経過とともに少しずつ小さくなるものの、Si-NF や DI よりも大きいことがわかった。また、この値は界面活性剤を用いて調整された従来のエマルションよりも大きい値である。しかし、エマルションによる EOR の主たる採油増進機構は浸透率の不均質性の改善であるため、界面張力が改善されなかったことによる原油回収率の低下は軽微であると考えられる。

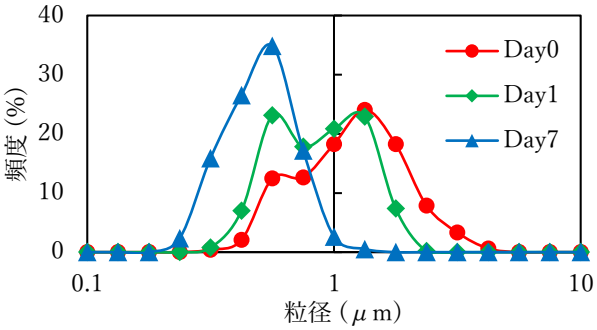


図 2. PE の粒度分布の経時変化

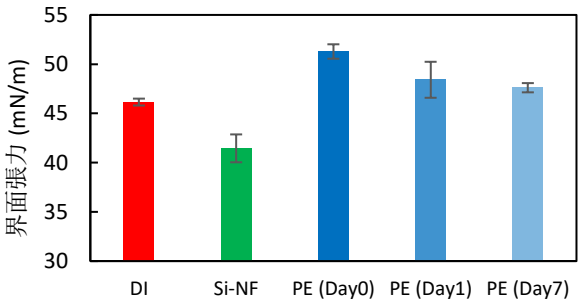


図 3. 試料溶液と重質鉱油との間の界面張力

次世代 MEOR（原位置原油分解メタン生成）技術の開発

（産総研*・INPEX**）○前田治男*・須田好*・五十嵐雅之**・岩間弘樹**・玉木秀幸*・坂田将*・眞弓大介*

1. はじめに

2050 年カーボンニュートラルの実現に向けて、石油・ガス業界には逆風が吹き荒れている。一方で、水素や再生可能エネルギー利用への完全移行に至るまでの今後数十年間は、化石燃料、その中でも石炭や石油と比べると低環境負荷の天然ガスの利用は上昇傾向（石炭、石油利用からガス利用へのシフト）となるであろうと考えられている。我々は、特に開発生産が終焉を迎えた油田の回収困難な残存原油を、地下油層で得られた微生物（メタン菌単独）と安価な栄養源を圧入することにより地下原位置にて原油を効率よく分解しメタン（天然ガスの主成分）に変換、貯蔵、生産する手法を高圧培養実験により確立したので「次世代 MEOR 技術」として紹介する。

2. 実験及び評価手法

山形県新堀油田の油層から、嫌気的に採取した流体試料（常在微生物を含む油層水）、さらには、秋田県八橋油田から、同じく嫌気的に採取した流体試料（常在微生物を含む油層水と原油）を用い、地下油層と同温度・同圧力(55℃、5MPa)条件下で砂粒充填による孔隙模擬環境を設定したシリンダー容器により、種々の条件下での培養実験を行い、メタン生成量及び原油組成さらには微生物叢の変化を調査した。さらに当該培養実験系のうちメタン生成が活性化した系では、原油分解メタン生成に関わる微生物を特定するため数代にわたる継代培養を実施し、当該系に培養集積された微生物群のメタゲノム解析、メタトランスクリプトーム解析等を行い原油分解メタン生成における代謝経路、関与微生物の評価を実施した。

3. 成果

栄養源添加培養系では、反応当初は油層水自体に含有する酢酸からのメタン生成、さらには培養後約4か月経過した時点から原油分解とみられるメタン生成が観測された。当該メタン生成は、培養後の原油組成を比較した結果、既に参考文献（1）（2）等で報告したように、トルエン分に加え、新たに長鎖の直鎖アルカンも分解され、微生物分解に由来するメタン生成と確認された。 すなわち、適切な栄養源を添加する事で、原油分解によるメタン生成反応を促進することが示された。一方、同様の実験条件で砂粒充填系と非充填系とを比較してみると、砂粒充填系のみ原油分解メタン生成が確認され、当該メタン生成反応には孔隙環境が有利な条件であることも再確認された。さらに数代にわたる継代培養系に培養集積された微生物を対象として、メタゲノム解析やメタトランスクリプトーム解析に代表されるいわゆるメタオミクス解析により、メタン生成古細菌である *Ca. Methanoliparum* が原油を分解し直接メタンを生成しているとの新たな結果を得た。すなわち原油分解メタン生成には、我々が国内小規模油田である新堀油田の油層内において採取した古細菌が、原油を分解し、直接メタンの生成に寄与していることが明らかとなった。

4. まとめ

地下高温高圧下孔隙環境を模擬した培養実験により、新堀油田から得られたメタン生成古細菌が単独で原油を分解し、メタン生成を誘起することが実証された。従来、微生物による原油分解メタン生成は原油を分解する細菌類とメタン生成古細菌の共生反応によるものと考えられており、今般、原油を分解し直接メタンを生成することが可能なメタン生成菌の存在を明らかにしたことは画期的な成果と考えられる。これにより、当該 MEOR プロジェクトにおける微生物の利用取り扱いが飛躍的に容易となり、残存原油のメタン変換によるガス回収の商業化が将来的に視野に入るものと期待される。

参考文献

(1)「Methanogenic crude oil degradation induced by an exogenous microbial community and nutrient injections」, K. Suda et al, J. Pet. Sci. Eng. 201, 108458. 1-8 (2021)
(2)「原油を分解するメタン生成菌を発見」,眞弓大介他, 日本微生物生態学会 第34回大会一般発表 (2021)
(3)「微生物原油分解 EOR フィールドパイロットに向けて」, 岩間弘樹他 石油技術協会誌 第 83 巻 第 6 号 (2018)

Refining equipment

[1D01-1D04] Refining equipment (1)

Chair:Hidetaka Kitazawa(Cosmo Oil Co., Ltd.)

Thu. Oct 27, 2022 9:25 AM - 10:30 AM Room-D (12D Conf. room)

[1a0401-04-1add] Process Eqipment Div. chief remarks

9:25 AM - 9:30 AM

[1D01] Improvement of the Safety Competency Assessment method

○Miho Nakajima[1] （1. ENEOS Corporation）

9:30 AM - 9:45 AM

[1D02] Reduction of work hours through work style reform

○Yosuke Sakuta[1] （1. Idemitsu Kosan Co.,Ltd. Inspection &Reliability Section Hokkaido Refinery）

9:45 AM - 10:00 AM

[1D03] Creation of a safety information platform applying AI analysis technology

○Mitsuru Uchida[1], Jun Akimoto[1], Hiroyuki Nakamura[1], Takao Nozaki[1] （1. Japan Petroleum Energy Center）

10:00 AM - 10:15 AM

[1D04] Advanced broad gas monitoring system

○Seiichi Tsuduki[1] （1. KONICA MINOLTA, INC.）

10:15 AM - 10:30 AM

9:25 AM - 9:30 AM (Thu. Oct 27, 2022 9:25 AM - 10:30 AM Room-D)

[1a0401-04-1add] Process Eqipment Div. chief remarks

新しい安全文化診断手法の試み

ENEOS㈱　環 境 安 全 部　安 全 管 理 グループ　中島（なかじま） 美穂（みほ）

１．はじめに

弊社では過去、第三者機関にて3年ごとに協力会社も含めた全員アンケートによる安全意識調査を受診し、安全文化発展状況の確認、強み／弱みを分析し、組織改善を図ってきた。

結果として、協力会社も含めた全員アンケートによる安全意識調査は改善傾向把握の点から有効であり、また第三者による安全診断を継続的に実施することは安全文化の醸成に有用であるとしつつも、改善策が抽象的であり具体的な改善策を必要としていた。

一方で、一部の製油所では保安力向上センター（以下、センター）による安全文化診断も受診しており、事前に選定した代表の製造系１グループに対してセンターの評価を受診し、その評価を製油所の評価として採用するため、評価対象が狭いという問題があった。

そこで今回、センターと協力して新たに学識者監修の全所向け安全意識アンケートを導入し、このアンケートを元に所の平均的な安全文化の傾向を持つグループをセンターに選定いただき、評価員によって深堀調査することで、所としての傾向をより的確にとらえられると考え、アンケートと深堀調査を併用した安全文化診断を全社的に導入した。

２．新手法での安全文化診断

新手法として、協力会社を含めた全所に対する安全文化アンケートを実施し、アンケート結果をグループ毎に点数化した。その結果から、製造系および工務系それぞれの平均的な成績のグループを製油所の代表グループとして選定し、安全文化診断として深堀り（自己評価＋センターによるインタビュー）することとした。

図１；従来の安全文化診断　イメージ

・事前に製造部門の１グループを選定して安全文化診断を実施　⇒　製油所の成績とする。
問題点；他グループの成績が不明の中、製油所にて代表となる１つの運転グループを選定していた。

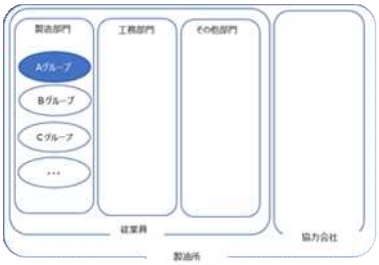
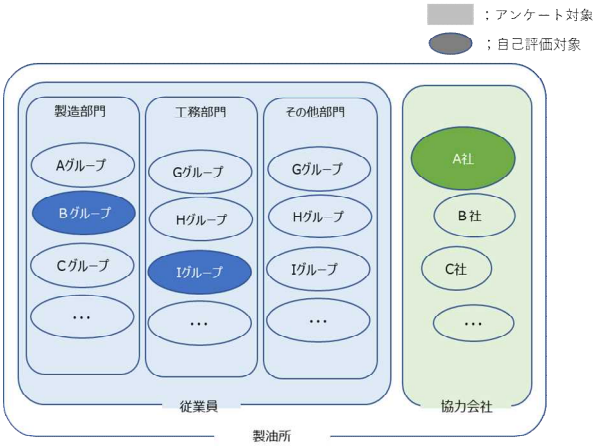


図２；新手法の安全文化診断　イメージ

・評価対象を製造から工務、協力会社へ拡大
・所内全体アンケートを実施し、グループ、各社毎の成績を評価、
従業員；アンケートの結果、平均的な成績のグループを自己評価対象としてセンターが選定

協力会社；主要元請会社を自己評価対象として選定、各社データは所の安全活動に活用



３．実績および評価結果

2020 年に中規模製油所にてトライアルを実施し、2021年に大規模製油所、小規模製造所と計3所で展開を図った。

事前アンケートを実施し平均的な成績のグループから所の評価を出すことができるようになった。また、同じ指標で社内の製油所を比較することができるようになり、社の安全文化の傾向を見ることが可能となった。さらにセンターより具体的に所の強み、弱みを提示いただくことで、改善項目が明確になった。

新たに協力会社の評価を追加した結果、協力会社の問題点を明確にすることができ、改善計画を立てやすくなった。

４．おわりに

この新手法は、製油所のような多くの部署を持つ組織の安全文化を診断する手法として効果的であったため、更なる改善要望も踏まえ、紹介する。

今後も保安力向上センターのご協力の元、社内の安全文化醸成に活用していきたい。

働き方改革による業務時間削減

(出光興産㈱北海道製油所工務課) ○作田（さくた） 陽佑（ようすけ）

1．緒言

脱炭素社会・循環型経済へのシフトが進み、石油製品の需要が経年的に減退している。一方、エネルギー安定供給の責任を今後どう果たしていくのかという課題は残っており、我々を取り巻く環境は日々、著しく変化している。

出光興産（株）は2050年のカーボンニュートラル・循環型社会の実現を目指し、「CNX 構想」（CNX：カーボンニュートラル・トランスフォーメーション）を掲げている。北海道製油所（以下、当所）においては、CNX構想実現のため、低炭素・資源循環エネルギーハブ（CNXセンター）への転換（＝事業構造改革）に向けて取り組んでいる。

その中では、業務改革を推進し、徹底的な効率化の結果、余剰となるリソースを新規事業に展開する計画である。

本報告では、特に労働時間が増加する SDM（シャットダウンメンテナンス：定期修繕工事）業務の効率化施策を紹介する。

2．当初における働き方改革概要

SDM 工事は 4 年周期で実施するため、2018 年の時間外労働時間をベンチマークとして採用し、以下の目標を設定した。

目標：時間外労働時間 2018 年対比 30%削減
（5,400hrs 以上）
時間外労働時間 45 時間/月以内

目標達成のため様々な施策に取り組んだが、ここでは2点紹介する

（1） 全所員による設備管理
（2） 保全担当課の執務場所変更

これまで、SDM 時のマンパワー不足を解消するため、弊社他事業所からの応援者や社外技術員など外部リソースで対策してきた。今回体制を見直し、現場経験が豊富な所内スタッフ課員（総務、人事、安全など）を最大活用することで、運転課員の時間外労働時間削減および外注費用削減を図った。

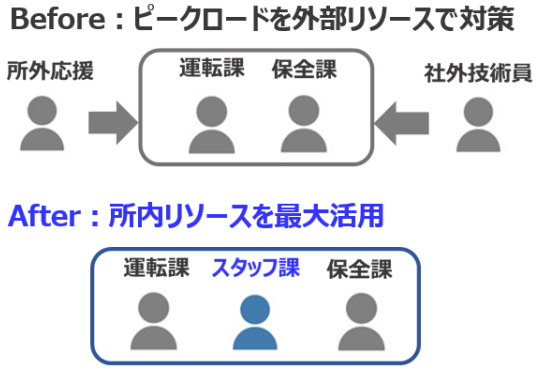


図１ 全所員による設備管理

また、これまで保全担当課はSDM期間中仮設建屋にて執務してきたが、運転課建屋での執務に変更した。そうすることで、迅速な意思決定につながるだけではなく、仮設建屋設置費用の削減も図ることができる。

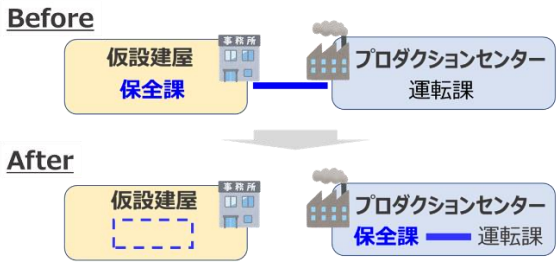


図２ 執務場所変更

3．実施結果

効率化施策の結果、以下の定量効果が得られた。

表１ 定量効果

項目	削減時間（hrs）	削減工数
時間外労働	5,400	
外注作業		660
その他		110
合計	5,400	770

（ただし１工数＝7.5 時間/人の労働時間に相当）

また、付帯的に以下の定性効果も得られた。

（1） コミュニケーションの質と量の改善
（2） 現場経験豊富なスタッフ課員の応援による業務の質的向上

4．今後の予定

2024 年には最大規模の SDM を控えており、さらなる業務効率化に取り組む。今後もCNX構想実現に向けて、事業構造改革を強く推進していく。

ＡＩ解析技術を用いた保安情報活用プラットフォーム構築

（ＪＰＥＣ）○内田 充（うちだみつる）・秋本 淳（あきもとじゅん）・中村博幸（なかむらひろゆき）・野崎隆生（のざきたかお）

１．背景と目的

我が国における石油の安定供給を確保する上で、国内製油所の安定的かつ安全な操業の確保は不可欠であり、石油各社では事故事例やヒヤリハット報告等をＤＢ化し利用している。しかしながら、それらは膨大な量のテキスト情報として蓄積されており、有効に活用するためのシステム化には至っていない。

以上の背景より、JPEC では、AI 技術を活用し、事故事例等の保安情報を有効に活用するための「保安情報活用プラットフォーム（PF）構築」について検討を進めている。

２.PF の概要

保安情報活用 PF は、収集した事故事例等のデータを蓄積する「安全情報 DB」と、そのデータを解析する「テキストデータの AI による解析」にて構成される（図１　保安情報活用 PF 概要）。

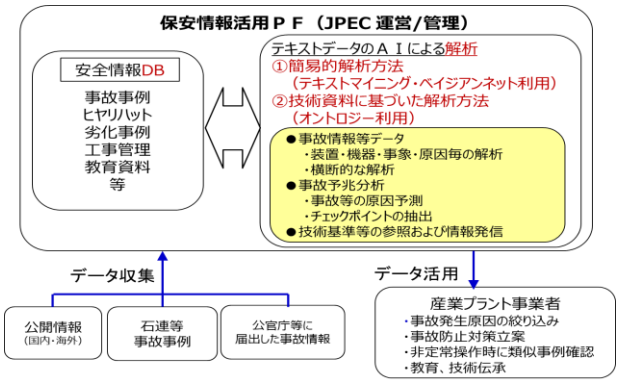


図 １　保安情報活用 PF 概要

３．テキストデータの AI による解析

保安情報の活用は、一般的に、専門家やベテランにより解析し、発生装置、原因、対策などを整理し DB 化して利用しており、設定された分類項目による統計解析を行うには有効であるが、多数の事例間の繋がり/関係性について解析することは難しい。

そこで、(1) 簡易的解析方法として「テキストマイニング」と「ベイジアンネット」を利用した手法、(2) 技術資料に基づいた解析方法として「オントロジー」を利用した手法について、トライアルを行い、解析ツールとしての有効性について確認した。

（１）簡易的解析方法

事故事例等に記載された「単語」に注目し、テキストマイニングにより解析・整理する事により主要単語を抽出し、それら単語を利用してベイジアンネットにて確率推論を行う事により、簡単に各事例の繋がり/関係性の解析が可能となる。

解析用保安情報として JPEC が有する「事故事例」「ヒヤリハット事例」「劣化事例」を利用した解析、更に KHK 事故情報、神奈川県高圧ガス事故事例、失敗知識 DB、CCPS BEACON のデータを追加して複数の DB の横断的解析も実施した。

（２）技術資料に基づいた解析方法

技術情報をオントロジーを用いて体系化し、各事例を紐づけて解析する事により、技術情報に基づいた詳細解析が可能となる。

石油精製に関わる知識の体系化や共有化に利用できる技術資料として、「石油学会維持規格 」より関連事故事例が多い「配管維持規格」を利用し、解析を実施した。

４．実用化に向けての取組

保安情報活用プラットフォームを現実のものとするためには、各解析方法について実際にユーザーが活用し、その有効性について実感してもらう事が必要である。そこで、各解析方法の実用化に向けて、ユーザーが利用する事を想定したプロトタイプの作成を実施中である。

また、解析に必要な安全情報の収集、保安情報活用プラットフォームを継続的に維持していくための運営/管理の方法についても検討を開始している。

５．今後の取組

保安情報活用 PF を構成する、「安全情報 DB」及び「テキストデータの AI による解析ツール」と、データ収集とユーザー活用を考慮した PF の全体システムについての検討を実施し、石油会社、関連団体の安全管理有識者らに試用頂き完成度を高めていき、本格運用できるシステムへと繋げていく。

なおテキストデータの AI による解析は、経済産業省　令和 2 年度及び令和 3 年度「燃料安定供給対策に関する調査事業（製油所の競争力に係わる技術動向に関する調査）」にて実施した。

また、実用化に向けての取組は、競輪の補助を受けて実施中である。

広域ガス監視システムの高度化

（コニカミノルタ(株)）○都築 斉一（つづき せいいち）

1．緒言

広域における可燃性ガスを可視化し常時監視する防爆型ガス漏えい監視システム「GMC1」について2015 年に、2019 年には可搬性を有するポータブル型ガス漏えい検知システム「GMP01」についてなど、随時、ガスの可視化技術について報告を行ってきた。

今回、可搬性を有する「GMP01」の後継機であるハンディ型ガス漏えい検知システム「GMP02」について、新機能である流量推定機能を中心に報告を行う。

2. システム概要「GMP02」

従来のポータブル型の「GMP01」では、カメラ部と画像処理を行うタブレット PC が USB ケーブルで接続される構成であった。今回、ハンディ型として可搬性を向上する為に、設計を全面的に見直し、カメラ単体で画像処理を実施し、モニターも一体化、更に重量も大幅に軽量化（4.2kg→2.5kg）、可搬性を高めた。

光学的な構成としては、従来機は長距離を監視する用途の設置タイプの物と同じであった。しかし、実際にプラント内で持ち運んで撮影を実施する経験から、点検用途に於いては、より画角を広げ一気に点検する方が作業効率を向上させることが分かった。

そこで、従来の水平画角 24°から自然な人間の視界と言われている 40°へ広角化させ、より扱いやすい見え感を達成した。また、操作の拡張性、画面の大きさの自由度を得るために、任意のタブレット端末と WiFi で通信できる機能も盛り込んだ。

図.1 ハンディ型「GMP02」およびタブレット外観

3. 特徴

従来のシステムでは、漏洩位置の推定、ガスの濃度厚み積の推定などの機能は有していた。しかし、ガスの流量に於いては推定する機能は有していなかった。しかし、見た目の漏れの激しさと言う様な定性的な情報だけではなく、何らかの漏れ量を知りたいというニーズがあったので、これに応えるべく、「GMP02」では流量推定の機能を実装した。

一方で、流量推定を実施する為には、カメラで得られる情報のほかに、対象物までの距離、対象のエリア、対象ガスの種類を入力する必要がある。軽量で取り扱いしやすいハンディ型としての性格上、入力のボタンを詰め込むことは操作性を悪化させることに繋がる。そこで、無線接続したタブレットを入力デバイスとして使用する事で、カメラとしての可搬性と、複雑な入力項目を簡単に入力できる操作性の両立を実現した。

図.2 流量推定結果の表示画面

4. 今後

現在、2022 年度末までの NEDO プロジェクトにて、ガスの漏洩源を 3D で推定する AI を開発中である。ハンディ型と設置タイプ（防爆型「GMC1」、パンチルト型「GMT1」）との映像を連携させ、ピンポイントで漏洩源の自動推定の実現を目指している。これに関しても、完成次第、報告予定である。

Refining equipment

[1D05-1D07] Refining equipment (2)

Chair:Tomoyuki Makishita(Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

Thu. Oct 27, 2022 10:45 AM - 11:30 AM Room-D (12D Conf. room)

[1D05] Rotating Equipment trial example of prediction / diagnosis / predictive maintenance solution by digital twin analysis

○Hidetaka Kitazawa[1], Suguru Tachikawa[1] （1. Cosmo Oil Co., Ltd.）

10:45 AM - 11:00 AM

[1D06] Introduction of AI-based failure prediction system for process and mechanical failures

○Takuya Ikeda[1], Shohei Imaoka[1] （1. TAIYO OIL CO.,LTD Shikoku Operations Refining Department）

11:00 AM - 11:15 AM

[1D07] Computational fluid dynamics simulation of feedstock diffusion at the inlet of a trickle bed reactor

○Shin-ya Suzuki[1], Kenta Natsuhara[1], Kazuyuki Komori[1] （1. COSMO Oil Co., Ltd.）

11:15 AM - 11:30 AM

デジタルツイン分析予知保全ソリューションの回転機トライアル事例

（コスモ石油）○北澤（きたざわ） 秀隆（ひでたか）、太刀川（たちかわ） 卓（すぐる）

1. 緒言

製油所DX計画における保全領域の10年後の目標は、設備のCBM深化、保全計画の自動化とされる。この目標達成のためには予知保全 [1]の定着が重要とされる。なかでも予備機のない大型の回転機は故障発生時の影響が大きいことから、状態を視える化し、最適、最善な予防保全の実施が要求される。そこで、DXの先行している海外の製油所を主にこの分野の市場調査をした結果、これら重要機について、良好な実績のあるデジタルツイン分析による予測・診断・予知保全ソリューションの適用が有効と考えた。導入へのトライアルとして過去の運転パラメータのビッグデータより、過去の事例について、ケーススタディーを実施したので、今後のDX計画達成のための効果と展望について報告する。

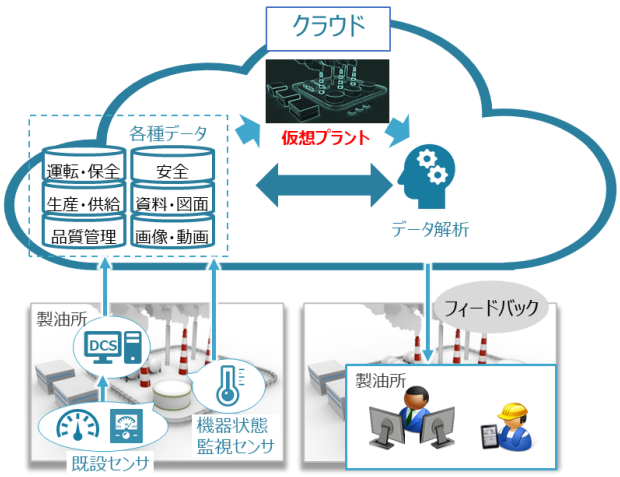


図１ デジタルツイン分析のイメージ

2. ケーススタディー内容

製油所には予備機のない影響の大きい大型回転機機として、

- 遠心圧縮機、同駆動タービン
- 自家発電用蒸気タービン、ガスタービン
- 往復動圧縮機

などがある。このうち今回は遠心圧縮機を選定し、デジタルツイン分析ソフトウェアにより予想運転パラメータを算出し、それに対する管理範囲を設定する事で既設設備よりも 早期に潜在的な不具合(故障)の検出を行うソフトウェアで検証を行った。

機器名称:Recycle Gas Compressor
型式 :横型 10 段遠心圧縮機
駆動機 :電動機(5600kW)
容量調整:無段階遊星歯車装置による回転数可変

過去に発生した 2 つの事象について運転パラメータをデジタルツイン分析し、事象の早期検出が可能であったかをケーススタディーした。

- ドライガスシール漏れ
- 軸振動増加

3. 結果

3. 1 ドライガスシール漏れ

人の監視、診断では、初期アラームで故障の兆候と判断し次回の保全機会までを監視強化としたが、デジタルツイン分析では予測データとの乖離があり、異常の兆候を検知し、早期警報検出する結果となった。

図2 ドライガスシール漏れ分析結果

3. 2 軸振動増加

装置のスタートアップ時に、軸振動が突如増加、アラームを発報した事象。人の診断では自励振動 [2]と推定し、回転数低下により軸振動値は正常値迄下がり、以降監視強化とした。デジタルツイン分析では、軸受温度,軸移動量など様々なパラメータで早期検出につなげる事が可能と判明した。特に人では気づけない因果関係への気づきを与え、事象の要因分析の深堀が可能となった。

4. まとめ

デジタルツイン分析を活用したソリューションの活用は、人に頼らない不具合に対する早期警報検出が可能となり、特に予備機のない大型の回転機の予知保全のためには有効である。今後の課題としては既存の設備ではこれらのパラメータを計測する計器がないため増設の検討、データのクラウド化対応、また、デジタルツイン分析は自ら判断しない為、得られる気づきに対しての対応を各部門と協議して決定して行く必要があるということより、今後も人の技術向上は必要不可欠である。

---

1) 設備の劣化傾向を診断技術などによって管理し、故障に至る前の最適な時期に最善の対策を行う予防保全の方法。状態基準保全ともいう。JIS Z 8141
2) 外力から作用する強制振動が固有振動数の一つに近いと共振現象を生じ、定常的に継続する振動の形態。機械工学便覧、α02-09 章

AI を活用したプロセス・メカニカル異常検知システムの導入

（太陽石油）○池田拓也（いけだたくや）・今岡翔平（いまおかしょうへい）

1. 緒言

過去に経験したトラブルは再発する可能性があり、二度と起きないように対策を講じる必要がある。異常の発生により設備を緊急運転停止させることは 2 次災害にも繋がりリスクが転移してしまう。また、主要設備の場合は、緊急運転停止のインパクトは当社にとって大きい。そこで、AI に過去の運転データと実際に発生したトラブル状態を学習させ、故障の前兆である状態変化や異常発生をリアルタイムで検知する異常予兆診断システムを重要装置に導入した。

2. システムコンセプト

トラブルを最小限に抑えるためには、不具合の兆候をいち早く察知する必要があるが、DCS によるトレンド監視によって人が全てを把握することは限界がある。そこで、AI を活用したシステムに運転状態を監視してもらい、人が察知するよりも先に異常であることを知らせるようにしたいと考えた。

当社は、1999 年より PI システムに運転データを蓄積しており、2022 年の現在に至るまでそのデータ量は莫大なものとなっている。蓄積したデータを AI に学習させ解析することで、PI システムの活用の場が広がり、相乗効果を得られると考えた。

以上の事から、当社が求める性能を以下に絞り、マッチする性能を持つ異常検知システムを模索した。

(1) PI システムからクラウドサーバーへ逐次データを取得し、リアルタイムに異常予兆を監視できる。
(2)異常検知時に、不具合要因を判定し、関係部署へメールで通知できる。
(3)システム導入後、自社でモデル作成やチューニングができる。

3. システムの有効性検証(PoC)

異常検知システムは、過去のデータを元にクラスター分析を行い、運転データにおける正常状態の基準範囲を定義し、通常と異なるプロセス状態の挙動が見られたときに、アラートで知らせるシステムである。しかし、複雑なプロセスの中で本当に異常が検知できるか、システムを導入する前に検証する必要がある。そこで、過去に発生したトラブルのうち、リサイクルガスコンプレッサーのオイルシール不良や残油流動接触分解装置の触媒飛散、連続触媒再生装置(CCR) 再生塔のスクリーン閉塞について PoC を実施した。3 件ともに、実際に当社の装置稼働に大きく影響を与えたものであり、これらのトラブルを未然に防ぐことができれば当社としても導入するメリットがあると考えた。

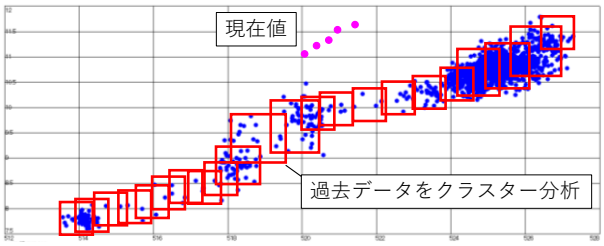


図 1. クラスター分析イメージ図

例として、2019 年に発生した CCR 再生塔のスクリーン閉塞トラブルを挙げる。PoC の結果、DCS のトレンド監視では気付かないような不具合を、異常検知システムで検知できることが分かった。ダストコレクター周りの通常運転状態を AI に学習させ検証した結果、2018 年 SDM から不具合発生まで、ダスト捕集量が予測と比較して少ないことが示唆される解析結果となった。捕集できなかったダストが再生塔へ触媒とともに流入し、スクリーンを閉塞させたと考えられる。

他の 2 件についてもシステムの有効性が示されたことから、異常検知システムの本導入を決定した。

4. まとめ

本導入では PoC の結果を拡張して、それぞれの装置を 20 のポイントに細分化し、ポイント毎に過去データの機械学習を行った。今後は異常検知だけでなく要因分析まで自動的に行われ、トラブルシューティングに要する時間を削減することができるシステム開発を目指す。

同時に、品質や環境に直接関わる箇所の異常検知を行うなど、水平展開を計画していく。

数値流体解析によるトリクルベッドリアクター入口における液拡散シミュレーション

（コスモ石油）○鈴木（すずき） 伸也（しんや）・夏原（なつはら） 健太（けんた）・小森（こもり） 一幸（かずゆき）

１．緒言

商業装置のような大規模なトリクルベッドリアクターにおいて、偏流は触媒の性能発揮を妨げ、また差圧上昇や異常発熱等の原因となる。このことから、偏流の防止は安定運転における大きな課題である。

偏流には様々な要因が存在するが、特にリアクター入口時点でFeedの流れに偏りがある場合の影響は顕著である。この偏りは、入口配管のエルボ部によって生じやすい。

そこで本検討では、入口配管形状に起因する偏流の緩和を目的とし、数値流体解析によって、リアクター入口の構造物やディフューザーの形状がFeedの液拡散に与える影響のシミュレーション評価を行った。

２．検討

シミュレーションにおいては、トリクルベッドリアクターにて一般的な入口構造のモデル化を行った(図1a)。

作成したモデルについて、流体解析ソフトFluent 2022R1(Ansys社)を用い、有限体積法にて気液混相流解析を実施した。なお、Feedの液拡散性はリアクターの触媒層に達する手前で評価することとし、触媒層の直上に評価断面を設けた。

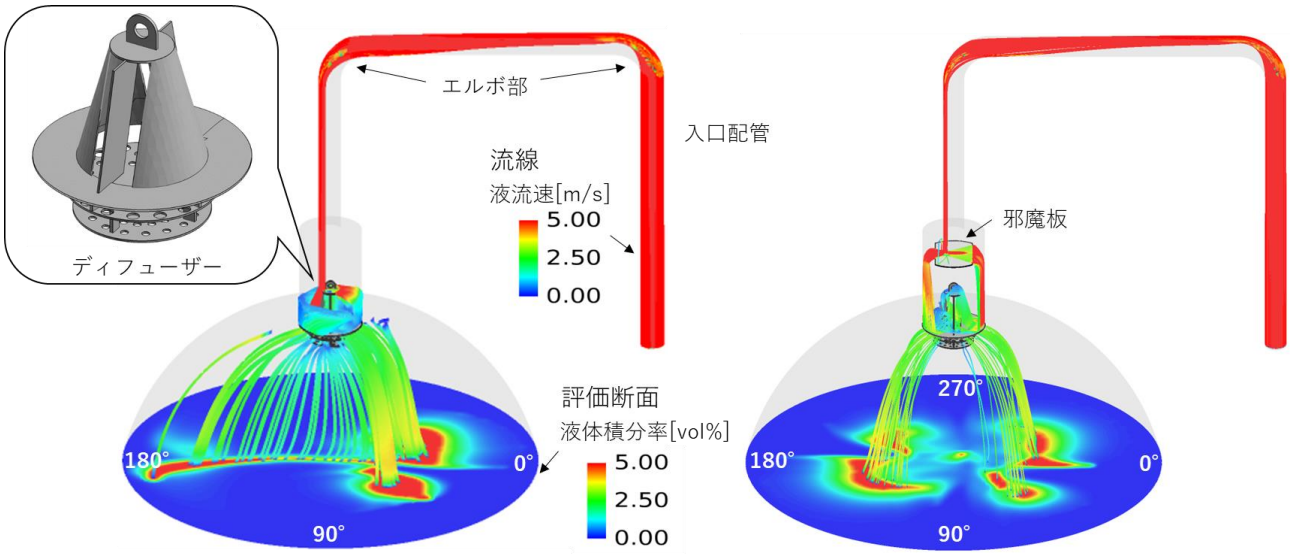
３．結果および考察

シミュレーション結果の流線より、入口配管のエルボ部にてFeed液相に偏りが生じ、そのままディフューザーへ達する流れが確認された(図1a)。これに伴い、ディフューザーから流出する流線の数は、リアクター0°側へ大きく偏っている。さらに、評価断面における液相の体積分率より、0°側と比較して、180°側では液通過面積が小さくなった。このような偏った液拡散は、触媒層における偏流に繋がると推測される。

そこで、ディフューザーからの液拡散を均一に近づけるため、ディフューザー直上に邪魔板を設けたケースについて、同様にシミュレーションを行った。

結果として、エルボ部にて偏った流れは邪魔板によって分配され、0°および180°側へ流出する流線の数の差は大きく緩和された(図1b)。また、ディフューザー開口部への液流入角度が変化することにより、180°側の液通過面積も大きく拡大した。触媒層直上での液拡散が均一に近づくことにより、触媒層における偏流の緩和が期待される。

本検討により、既存のトリクルベッドリアクターの入口に構造物を設置することによって、Feed液相の拡散性を向上させ、触媒層での偏流を緩和できる可能性が確かめられた。同様のシミュレーションにおいて、ディフューザー形状の変更にも効果が確認されており、これらの組み合わせによって、偏流をさらに抑制することができると考えられる。



(a)ベース形状　(b)邪魔板設置ケース

図 1. モデル形状および液拡散シミュレーション結果

Refining equipment

[1D08-1D13] Refining equipment (3)

Chair:Toshiaki Mashiko(ENEOS Corp.)

Thu. Oct 27, 2022 1:00 PM - 2:30 PM Room-D (12D Conf. room)

[1D08] Case study on creep damage in welded part of boiler super heater tubes

○Nagata Yohei[1] （1. Cosmo Oil Co., Ltd. Chiba Refinery Asset Inspection Section）

1:00 PM - 1:15 PM

[1D09] Effectiveness of pipe screening tests using drones

kazutoshi inagaki[1], ○Hirotoshi Fujigaki[2] （1. Cosmo Oil Co.,Ltd Yokkaichi Refinery, 2. Non-Destructive Inspection Company Ltd. (NDIC)）

1:15 PM - 1:30 PM

[1D10] Utilization of data mining technology for planning of CUI inspection

○Shota Murakami[1], Keisuke Fujimoto[2] （1. Marifu Refinery, ENEOS Corp., 2. Central Technical Reserch Laboratory, ENEOS Corp.）

1:30 PM - 1:45 PM

[1D11] A case study; Localized external corrosion atmospheric tank bottom plate and application of inspection methods

○Mitsuru Nakamura[1], Hiroki Tsuruoka[1] （1. Idemitsu Kosan Co.,Ltd. Chiba Complex Inspection &Reliability Section）

1:45 PM - 2:00 PM

[1D12] Immersion UT technology for heat exchangers and boiler tubes (FREND system)

○Satoru FUJITA[1], Masashi KOBATAKE[1] （1. RAIZNEXT Corp.）

2:00 PM - 2:15 PM

[1D13] Utilizing API standards for inspection to improve reliability of equipment

○Hiroki Ishikawa[1], Yoichi Ishizaki[1] （1. Idemitsu Kosan, Co., Ltd.）

2:15 PM - 2:30 PM

ボイラー過熱器管溶接部のクリープ損傷による開孔事例

Case study on creep damage in welded part of boiler super heater tubes

（コスモ石油（株）千葉製油所*）　○永田（ながた）　陽平（ようへい）*

1.　発生概要

2021 年 12 月 22 日、当社千葉製油所の 2 号ボイラー（定格：104t/h）において、定期整備後の水圧テスト時に、二次過熱器管（※1）に溶接されているスペーサーラグ（隣接管との接触を防止する治具）の溶接線から漏洩を認めた。漏洩箇所の詳細検査の結果、クリープボイドを認めており、また溶接形状不良である鋭角部を認めたことから、応力集中によるクリープ損傷が原因と推定する。（※1 汽胴から発生した蒸気をさらに加熱し、過熱蒸気を発生させることを目的とした管）

2.　二次過熱器管仕様

仕様：外径 50.8 mm，公称肉厚 4.0 mm

材質：　STBA24

設計温度：445℃（内部流体）

スキン温度：485℃

最高使用圧力：9.212MPa

3.　開孔した二次過熱器管への検査

(1) PT 検査

漏洩箇所の抜管および半割後、PT 検査を行った結果、当該チューブのスペーサーラグ溶接部の裏面に線状指示を認めた（図 1 参照）。

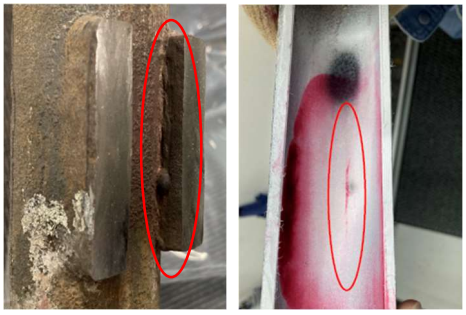


図 1　過熱器管の開孔部の内外面の状況

(2) 目視検査

スペーサーラグ溶接部の目視検査の結果、内側に溶接ビードを認めた（図 1 参照）。当該箇所の設計では外側のみの隅肉溶接であったが、内側まで溶接ビードが発生していたこと（図 2-③参照）から、溶接形状不良が生じていたと推定する。

(3) 電子顕微鏡による断面観察

開孔部の断面観察の結果、スペーサーラグ溶接部内側に鋭角部（図 2-④参照）を認めており、そこから割れの進展及び割れ先端にクリープボイドの形成を認めた。

4.　推定原因

詳細検査の結果、割れ先端にボイドの形成を認めたことから、クリープ損傷が原因と推定する。金属組織観察において溶接形状不良以外の箇所ではボイドが認められていないことと、管内面に水蒸気酸化スケール付着が認められていないため金属表面温度は最大 485℃であることから、クリープ寿命消費率は 1%程度であるが、開孔箇所はスペーサーラグ溶接部内側に応力が集中しやすい鋭角部を認めており、母管よりも高い応力が加わる応力集中部に高温域（450℃以上）で一定荷重がかかった状態であったため、ボイドの形成および割れ進展に至ったと推定する。

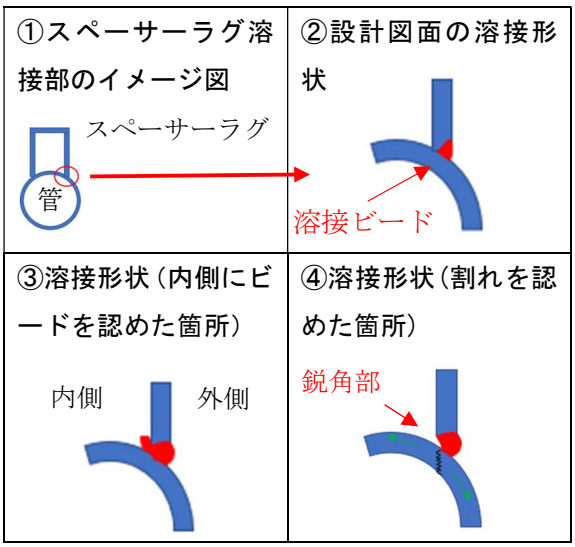


図 2　スペーサーラグ溶接部の溶接形状イメージ図

5.　対応処置

管外表面の溶接施工箇所に対して目視検査を実施し、溶接形状不良を認めた箇所については部分取替を実施した。また、溶接施工時には通常行う PT 検査だけでなく、RT 検査および目視検査も追加し、異常な溶接形状の有無を確認した。

ドローンを活用した配管スクリーニング検査の有効性について

（コスモ石油株式会社*・非破壊検査株式会社**）稲垣（いながき） 和寿（かずとし）*・○藤垣（ふじがき） 博敏（ひろとし）**

１．はじめに

プラント内には膨大な量の配管があり、効率的な検査方法の確立が望ましい。そこでドローンを活用した配管スクリーニング検査の有効性を検討するため、製油所構内でドローン飛行及び検証試験を行った。実施内容と今後の課題について報告する。

２．実施内容

２．１ 撮影画像の識別性検証

図１に撮影画像の識別性検証の状況を示す。スケールまでの距離を 5m～30m の範囲で変化させて撮影し検証した。表１に撮影画像による識別可能サイズを示す。この検証により、対象物までの距離と識別可能サイズの関係を整理できた。

２．２ 狭隘部の飛行検証

製油所構内では複数の配管や機器等が近接して配置されていることが多く、狭所でも点検できることが望ましい。そこで、休止設備エリア内の配管や機器が配置された狭所において、Skydio2（Skydio 社製）によるドローンの飛行検証をおこなった。図 2 に狭隘部の飛行検証の状況を示す。その結果、隣り合う配管の約 1.2m の隙間を飛行させることが可能であった。

２．３ 高所配管の目視点検

ドローンを活用し、実際に運用されている高所配管の点検を実施した。図３に MATRICE300RTK（DJI 社製）による撮影画像例を示す。この結果、地上からは見えない視点で点検が可能であり、保温配管の板金不良部を検出することができた。

３．まとめ

ドローンを活用した配管スクリーニング検査について種々の検証を実施した。その結果、ドローンを活用することによって、可視範囲においては足場の設置が無くても高所からの視点により配管点検する有効性が示された。

課題としては、「ドローンで不可な部位への対応」と「膨大な撮影データへの対応」があり、非破壊検査技術の併用やデータの処理方法等に関して、検討を進めていく予定である。

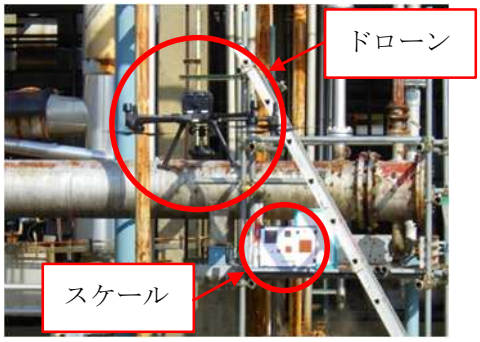


図１　撮影画像の識別性検証の状況

表１　撮影画像による識別可能サイズ

カメラ種類	スケールまでの距離			
	5m	10m	15m	30m
DJI H20T ズームカメラ（倍率:2倍）	□5.0mm	□12.5mm	□25.0mm	□50.0mm
Skydio2 付属カメラ	□12.5mm	□25.0mm	□50.0mm	□100mm

図２　狭隘部の飛行検証の状況

図３　高所配管の目視点検の画像例

保温材下腐食(CUI)検査計画立案への データマイニング技術の活用

(ENEOS 株式会社 麻里布製油所 設備検査グループ*/中央技術研究所 燃料・化学品研究所 デジタル化技術グループ**)○村上(むらかみ) 翔太(しょうた)*・藤本(ふじもと) 佳介(けいすけ)**

1. 緒言

保温材下腐食(CUI)による不具合は増加傾向にあり、弊事業所も例外ではない。膨大な保温損傷箇所に対してリソースを有効活用するため、点検計画に優先順位をつける必要がある。従来は、運転温度や保温状況などに配点を設定し、合計点の高い方から検査を計画していた。この精度を向上させるため、過去の検査結果をデータマイニング技術へ活用し、配点設定を見直して点検優先度の精度向上を行ない、検査計画の適正化を図った。

※データマイニングとは、膨大な量の情報（データの山)の中から､未知の法則を発掘(マイニング)することを指す言葉である。

2. 解析内容とその結果

解析ソフトウェアはIBM社のSPSS Modelerを使用し、アルゴリズムは「決定木解析」を採用した。データは、保温の損傷状況やその部位の実際の減肉状況が分かっている約5,300箇所分のデータを用いた。夫々のデータにはFig.1に示すデータならびに実際の板厚のデータが含まれている。各データ項目について、Fig.2 に示すように小項目ごと配点している。

運転温度	保温不良部状態	種別	使用年数	腐れ代
150°C以下	シール不良	本管	~5年	~1.5
150°C超え	板金不良	本管保温端部	6～10年	1.5~2.0
60°C～100°C	座布団	計装導圧管	11～15年	2.0~2.5
Cyclic	ガラスクロス巻き	スタンドパイプ	16～20年	2.5~3.0
	構造要因 (Elbow/Tee)	シューサポート横	21～30年	3.0~3.5
		トレース出入口	31年以上	3.5~
		小口径デッド		
		バイパス配管		
		ダミーサポート		
		大口径デッド		
		不使用配管		
		シューサポート縦		
		機器		
		機器ノズル		
		吊りサポート		

→ 大項目
小項目

配点の例

使用年数	点数
~5年	-20
6～10年	0
11～15年	+20
16～20年	+40
21～30年	+50
31年以上	+60

Fig.1(左) 保温の損傷状況などのデータ項目
Fig.2(右) 小項目の配点の例

解析の流れとしては、下記2 Stepで実施した。

Step-1: 大項目配点割合(重要度)の妥当性確認
Step-2: 小項目の配点の妥当性確認

Step-1 の結果、Fig.3 のような結果が得られたため､大項目の配点割合は Table 1 のようになった。

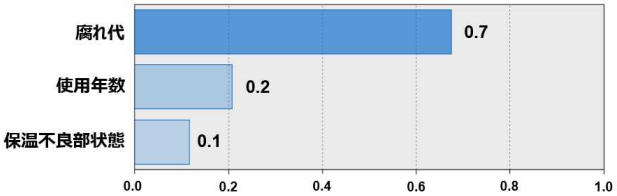


Fig.3 減肉に対する大項目配点割合(重要度)

Table 1 大項目の配点割合の見直し結果

	(A) 運転温度	(B) 保温状態	(C) 損傷種別	(D) 使用年数	(E) 腐れ代
従来	1	2	1	4	2
結果	0	1	0	2	7

Table 1 に示す通り、従来の経験則とは異なる結果が得られた。使用年数ならびに腐れ代以外の項目の有意差は認められず、小項目の項目数やその配点などに改善の余地があると推測された。そこで、Step-2 として、合計点数と減肉検出率の相関精度が向上するよう、大項目の配点割合の補正(Table2)ならびに小項目の配点を補正したところ、優先順位付けの精度が向上した(Fig.4)。

Table 2 大項目の配点割合補正

	(A) 運転温度	(B) 保温状態	(C) 損傷種別	(D) 使用年数	(E) 腐れ代
従来	1	2	1	4	2
結果	0	1	0	2	7
補正	0	1	1	2	6

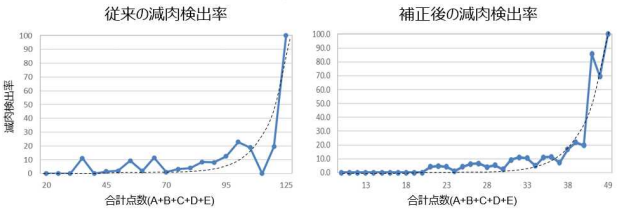


Fig.4 見直し前後の点数と減肉検出率の相関

3. 今後の検討事項

今後は、解析データの増量や小項目数の細分化などデータの品質を向上させる他、CUI以外の検査計画についても同様に精度向上を目指す。

タンク底板中央部の腐食事例と検査手法の検証

（出光興産株式会社　千葉事業所　工務課）○中村充（なかむらみつる）・鶴岡寛樹（つるおかひろき）

１．緒言

出光興産千葉事業所において、平底円筒胴タンク底板中央部での裏面腐食による減肉開口を確認した。開口部直下には、建設時に底板下部アスファルトサンドの勾配形成の目印として使用したと思われる木杭が残存していた。

本報告では、底板中央部で裏面腐食が発生した原因追及と、残存していた木杭と裏面腐食の関係性について報告する。また、底板中央部の水平展開検査において、直接板厚測定できない場合に、NDI（MS-UT）の適用による検証も実施しているため、併せて報告する。

２．腐食原因の分析結果

減肉は開口部近傍のみであり、腐食部のスケール分析結果、Cl の存在を確認した。

底板下の木杭・アスファルトサンド・基礎砂の分析を実施した結果、木杭に高い Cl を認めた。

３．損傷原因の考察

３．１　底板中央部の減肉原因

アスファルトサンドの勾配を形成する為の木杭が残存しており、木杭がアスファルトサンドを貫通した状態で底板と接触していたため、局部的に湿潤環境となり、裏面腐食が発生した。

３．２　塩化物の存在による腐食速度の上昇

所内のタンク底板外周部に発生する裏面腐食速度平均値と比較し、当該開口部は高い腐食速度を示していた。木杭に含まれる塩化物の存在が腐食速度を上昇させていると推測する。

４．　水平展開検査と検査手法検証

４．１　水平展開検査方針

平底円筒タンク底板中央部を対象に肉厚測定を実施する。中央部に保護板（屋根支柱用）が設置されているタンクは、MS-UT にて検査を実施するが、保護板サイズが 1m を超えるものは MS-UT の有効検査長外の為、保護板を取外して直接板厚測定する。

４．２　検査結果

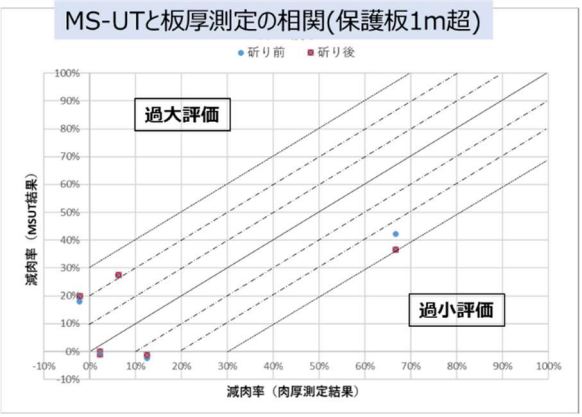
現在も検査継続中であるが、顕著な減肉を認めた 1 基のタンクについて底板を撤去した結果、当該事例と同様に木杭の残存を確認した。

４．３　保護板サイズ 1m 超箇所の MS-UT 適用検証

保護板サイズが 1m を超える箇所において、MS-UT 適用検証を実施した。結果は下記表１の通り。直接板厚測定値との精度差はあるものの、スクリーニング検査として活用できる可能性はある。

尚、実証試験は今後も継続し、精度確認および判断閾値等の検討を実施していく。

表１．MS-UT 結果と板厚測定結果の相関



熱交換器・ボイラーチューブの水浸 UT 検査技術（FREND）の取組について

（レイズネクスト） ○藤田 覚・小畠 雅史

1. 緒言

各種プラントにおける熱交換器伝熱管は、その材質の多くが鋼に代表される磁性管であり、その腐食減肉に対する定期修理期間中の検査手法は 1980 年代より超音波探傷試験の一種である「水浸 UT 法」が主流となっている。特に、管内部にセンサーを挿入し、先端に配置したミラーを水流によって回転させながら引き抜き走査をして全周全長の計測する「内挿回転方式」が広く採用されている。非磁性管で採用される渦電流探傷試験ほどの検査本数は熟せないものの、それと比較すると定量的な評価が可能である点が水浸 UT の長所である。但し、計測されるデータの読み取りにはスケールや電気ノイズ、超音波の特性及び実機の腐食形状などの影響を考慮し人の目で判断する工程が必要であり、特に自然腐食においては人工欠陥とは異なる多様な形状を呈するため、実際の腐食状況に対する測定結果の誤差は、各社装置仕様上の誤差を上回ってしまうこともあり得る。本報では、当社が保有する水浸 UT 技術である FREND は上記のような課題点をどのように克服しているかについて紹介し、それによる工程の短縮や時短への貢献状況について述べる。

2. FREND システムの概要

当社の FREND は熱交換器伝熱管水浸 UT の計測及び解析を行うシステムであり、走査範囲全長を電子データとして収録し、その中から最大の内面孔食深さを容易に抽出できるようにプログラミングしている。内面孔食を検出するために計測するデータは、一般に伝熱管の水浸 UT で用いられている肉厚データ (S_1-B_1) ではなく水距離データ (T-S_1) である。センサーの偏心により生じる水距離の変動は正弦波を描いており、これを数理解析処理によりミラーの回転数を認識し、健全部の水距離を算出する (基本波形法)。想定した健全部の推移と実測値の差が内面孔食の候補であり、これを数値毎に仕分けて確認する。

また、FREND は 1988 年の(株)アイ・ディー・シー (当時。旧日本鉱業 100%子会社) 設立以来の実績を有しており、過去の豊富な計測データと抜管結果との対照により、それまで人の目で行っていた腐食とノイズの判定の大部分を、人工知能 (AI) 的に判定する機能を備えている。これにより毎秒 4,800~9,600 点、チューブ 1 本当たり最大 2 百万点の膨大なデータの中から腐食を見落とさず検出しつつ、省力化することに成功している。

なお、計測値はすべて電子データで保存するため、後日より詳細な解析・データ提出を行うことも可能である。

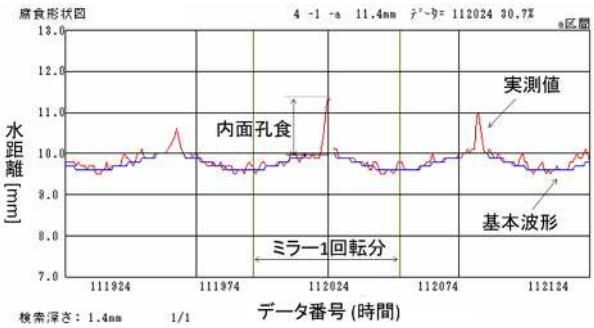


図 1 腐食形状図

3. 工程の短縮や時短への貢献

FREND の長所は開発当初の目標であった内面孔食の検出性能であることから、冷却水を内面流体とする多管式熱交換器 (シェルアンドチューブ) や、空冷式熱交換器 (エアフィンクーラー) などの検査に最適である。1 日当たりの検査本数は、詳細な条件に依るものの 6,000L 管の熱交換器 1 基であれば 1 班で 150 本程度が可能である (100~150 mm/sec 程度)。なお、水浸 UT は全数検査が基本の渦電流探傷試験とは異なり抜き取り検査となることが多いが、FREND では極値解析手法によりチューブバンドル全体の最大孔食深さを推定することも実施している。

また、近年では石炭火力発電所排煙脱硫装置の GGH 熱交換器や廃棄物処理施設のボイラーなどの外面腐食を生じる機器に対して曲がり管を通過するセンサーの開発も行っており、これら新たな手法も組み合わせながら、FREND は工程の短縮や突発的な追加検査対応、労働時間の短縮などに貢献している。

4. 結言

当社保有の FREND による熱交換器・ボイラー等チューブの検査技術に係る課題への取り組みについて紹介した。従来ご採用頂いている各社担当者様方へはご感謝申し上げると共に、安心・安定的な設備装置の運転に向け、今後も更なる検査技術の発展に取り組んでいきたい。

設備検査へのAPI基準導入による信頼性改善事例

（出光興産）○石川 博規（いしかわひろき）・石崎 陽一（いしざきよういち）

1. 緒言

既存設備が事故故障などによる計画外停止することなく連続操業を達成することは、可燃性物質を大量に扱う事業所として当然の社会的責務であるとともに、設備の高い市場競争力を達成することにもつながる。このことから、当社では2030年までに世界トップクラスの設備信頼性を達成することを目標として技術的な注力ポイントとして取り組んでいる。

中でも各技術基盤要素について、整合性と連続性のある技術知識体系としていくことは信頼性確保の上で極めて重要である。基盤要素の例としては①損傷要因の網羅体系的な整理把握、②損傷要因に対応した適切な検査、③抜けの無い目視検査のポイントの事前整理と損傷シナリオの理論的な理解把握、④検査結果に対するリスク評価と供用適性評価、⑤技術的に正しい補修方法等が挙げられる。

装置の高度な信頼性はこれらの技術的総合力の結実として初めて達成できるものであり、何れかの要素だけが優れていても、或いは欠落していても達成はできるものではない。各技術要素をバランスよく体系的に活用するエンジニアリング能力がカギとなる。

2. 当社の取り組み

当社においては社内の生産技術を統合所掌する生産技術センターを設置し、各専門技術分野の高度化と連携、各事業所に対する技術支援を強化している[1]。

ASME、API といった網羅的に連携された海外標準をベースに、前項で挙げた各基盤要素を紐づけ、相互補完することで信頼性を確保することを今後の設備維持管理の絵姿としている。この考えをスイスチーズモデル（多層保護）としてFig.1にて図示した。単一の保護層で維持管理を完結させるのではなく、各要素を損傷シナリオと緩和策、その結果の類似箇所への展開/改良保全並びに PDCA の形で繋がりを明確にすることで多重の防護層が機能し、総合的な信頼性を発揮できる。加えて、当社では設計条件や機器情報データを始めとした設備維持管理の業務基盤整備にも注力し、各保護層が誤った前提条件で作成され保護層の機能不全を防ぐ取り組みも行っている。

本発表ではこれらの手法による設備信頼性の改善例を紹介する。

1) Yoichi, I., *Pressure engineering*: journal of Japan High Pressure Institute, **56**, 1 (2018)

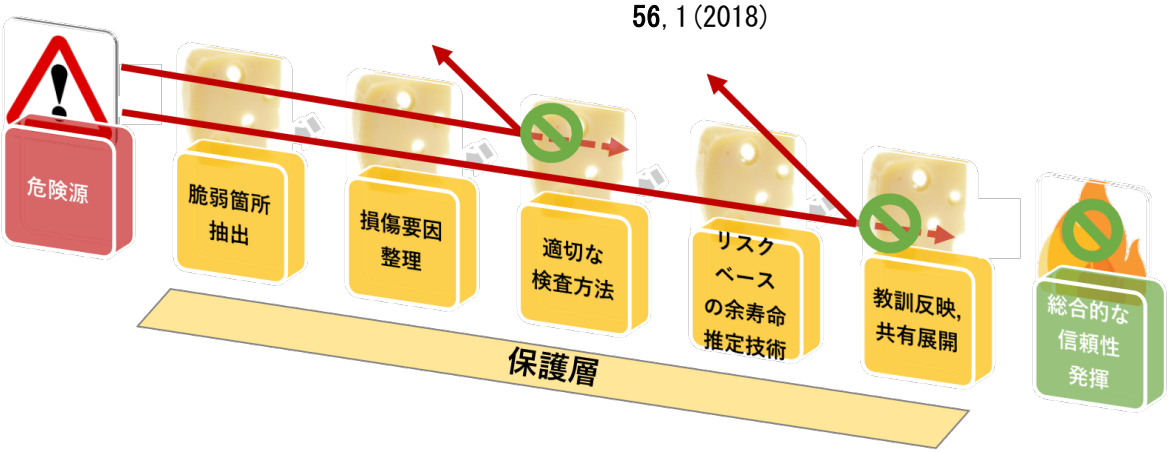


Fig.1 スイスチーズモデル（多層保護）

Refining equipment

[1D14-1D18] Refining equipment (4)

Chair:Akira Kamagaya(Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

Thu. Oct 27, 2022 2:45 PM - 4:00 PM Room-D (12D Conf. room)

[1D14] Effect of flow on the wall thinning of the reactor effluent piping of hydrodesulfurization equipment

○Kenta Natsuhara[1], Shinya Suzuki[1], Kazuyuki Komori[1] （1. Cosmo Oil Co., Ltd.）

2:45 PM - 3:00 PM

[1D15] Outline of needle coke

○Takashi Oyama[1] （1. ENEOS Co. Refining &Manufacturing Dept）

3:00 PM - 3:15 PM

[1D16] Introduction of TMEIC Self Commutated rectifier

Kazuo ikarashi[1], ○Tohru FUKIAGE[1] （1. ToshibaMitsubishi-electric industrial systems corp.,）

3:15 PM - 3:30 PM

[1D17] Carbon neutralization of energy by fuel ammonia

○Toshiyuki Suda[1] （1. IHI Corporation）

3:30 PM - 3:45 PM

[1D18] New energy-saving challenges using new materials

○Kaori Matsumoto[1] （1. Emertging Development Dept. Group 2, ENEOS Corp. ）

3:45 PM - 4:00 PM

水素化脱硫装置のリアクターエフルエント
配管減肉に対する流動状況の影響

（コスモ石油）○夏原（なつはら） 健太（けんた）・鈴木（すずき） 伸也（しんや）・小森（こもり） 一幸（かずゆき）

１．緒言

水素化脱硫装置のリアクターエフルエント（反応塔下流）配管は、硫黄および窒素化合物の存在により、腐食環境となりやすい。腐食環境で壁面せん断応力が大きくなると、防食被膜である硫化鉄被膜が剥離と修復を繰り返し、急な減肉が進行しやすくなる。

壁面せん断応力は、内部流体物性、流動状況（流体相、温度、圧力、流れ）、配管形状に大きく影響されることがわかっている[1) 2)]。

そこで本検討では、過去に減肉による開孔が生じた水素化脱硫装置のリアクターエフルエント空冷式熱交換器出口以降におけるエルボ配管(図 1)を対象に、急な減肉が進行した当時の内部流体の流れと配管の減肉について、流動解析により相関の確認を行った。

２．解析

対象配管内部は、空冷式熱交換器でガスが一部凝縮されるため、気相(H_2S、軽質分、水蒸気)および液相(水、油分、溶存 H_2S)からなる二相流となる。解析条件は、実際に減肉による開孔が生じた際の運転条件とした。エルボ配管モデルを作成し、流体解析ソフト Fluent(Ansys 社)を用いて有限体積法による気液混相流解析を実施した。

３．結果および考察

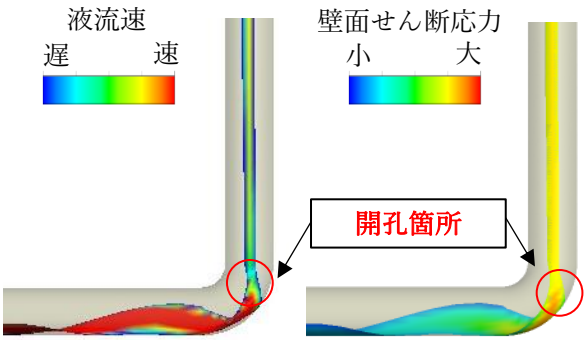
壁面せん断応力は、流体の粘度、密度、流速から算出される指標であり、減肉リスクを評価することができる。

解析結果より、液相が垂直下降管からエルボ部へ流入する際、エルボ部背側で最も速度が速くなり、壁面せん断応力も大きくなった（図 2）。

実機でもエルボ部背側で減肉が進行していたことから、当該配管の減肉および開孔においても、内部流体の流れ様式が大きく関わっていると推定される。

垂直下降管での液相の加速や偏りがエルボ部背側への液集中や高流速での衝突の要因と推察されることから、これを緩和するような運転条件や気液比率等を流動解析によって求めることが有用と考える。また、解析結果より、肉厚検査箇所の見逃し防止といった保全業務への支援も期待される。

図 1. エルボ配管開孔部



（a）液流速　　（b）壁面せん断応力

図２．解析結果

1)　石油学会，石油学会規格　配管維持規格，2018.
2)　鳥羽和宏ら，NH4HS環境での腐食におよぼす流れの影響，材料と環境，61，56-63，2012.

ニードルコークスの概要

ENEOS ㈱　製造部　プロセス技術グループ　大山（おおおやま）　隆（たかし）

1. ニードルコークスとは

世界的にカーボンニュートラルが促進される中、重質油を用いたニードルコークスの生産が注目されている。具体的には、重質油を分解しながら電気自動車や大型蓄電池用のリチウムイオン電池炭素材と電気製鋼用電極原料などの高機能炭素材を生産することである。（図１）

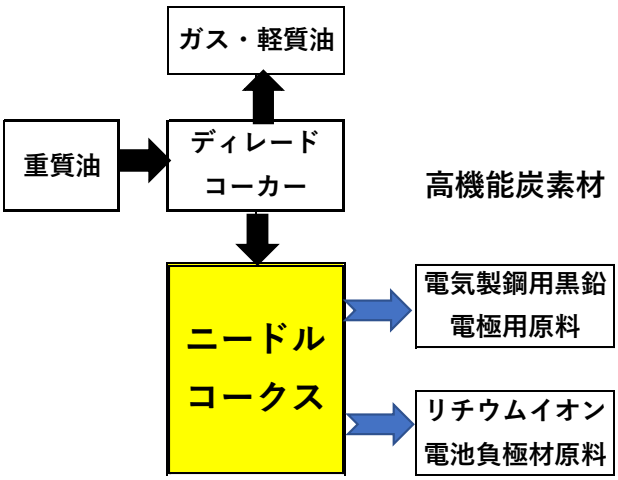


図１ コーカーの役割

２．ニードルコークスの特徴

重質油を加熱すると熱分解と同時に重縮合反応が起こり，液晶の一種であるメソフェース球晶が発現し，バルクメソフェースへと成長する。その後，適度なガス流により一軸配向したニードルコークスが得られる。このガス流は，分解ガスに起因し，原料の選択と反応条件の設定が重要である。

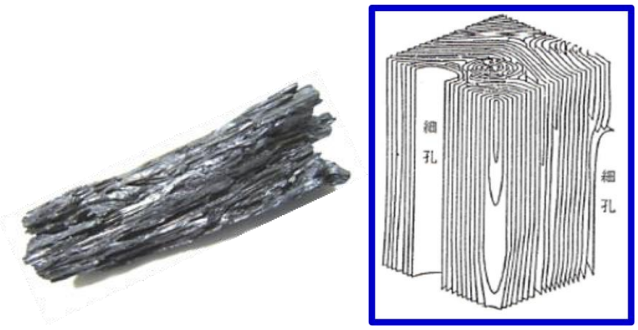


図２ニードルコークスの外観とモデル図

リチウムイオン電池用炭素材と電気製鋼用電極の炭素材は、コーカーで生産したコークスを3,000℃で処理したものが使用されている。

黒鉛は，熱に強く，高強度で熱膨張が小さい。さらに結晶構造から熱伝導性と電気伝導性が良いため電気製鋼用の電極として使用されている。また、同一平面上に発達した芳香族環シートの集合体であるため、リチウムイオン二次電池の負極材として使用される。電池内のリチウムイオンの移動は黒鉛シート内で行われるので、芳香族環シートの配列と多寡が、充放電特性に大きく影響する。重質油の化学構造からニードルコークスを経て黒鉛結晶の状態まで一貫した品質コントロールを行う事で品質が安定した炭素材が生産されている。

３．今後のニードルコークスの役割

今後、カーボンニュートラル促進により、石油製品、特に重質油の需要が減少すると推測されている。

一方で、製造業の中で最も CO_2 排出が多い鉄鋼業において高炉法から電炉法へのシフトが起こる。さらには、自動車は EV 化が促進され、電力の平準化のために大型蓄電池の増加が期待される。また、携帯電話の高機能化により、リチウムイオン電池の性能向上が期待され、今後はニードルコークスの需要が大きく増加すると推測されている。

このような状況の中で重質油を用いたニードルコークスの生産は、世の中の変化にミートした“燃料油から素材への転換方法”の一つの方法と言われている。

参考文献

1）Mochida, I. Fujimoto, K. Oyama, T. “Chemistry and Physics of Carbon”, vol. 24, 111 (1994) Marcel Dekker.
2）Mochida I Fei, Y. Q. Oyama T., *Oil & Gas Journal*, **86**, (18), 73 (1988).
3）田野保，中西和久，大山隆，炭素, **239**, 180 (2009).
4）Kawachi H. Oyama T. Extended Abstract, Carbon2015, 205 (2015).

カーボンニュートラルへの取組と水素用水電解整流器の紹介

東芝三菱電機産業システム株式会社　ERS プロジェクト
プロジェクトマネージャー　吹上　哲（ふきあげ　とおる）

はじめに

弊社はお客様の「ものづくり」と「環境マネジメント」に貢献するソリューションエンジニアリングと、それを実現するための高品質な製品・システムを提供することをビジネスモデルとしています。コアコンピタンスとしてパワーエレクトロニクス（以後パワエレ）技術・回転機技術・プラントなどに提供するシステムソリューションを位置づけ事業を推進しています。

弊社のカーボンニュートラルへの取組

弊社のお客様である産業分野（石油化学、食品、薬品、鉄鋼、紙パ、港湾、半導体製造、再生可能エネルギー等）の生産および電源設備に対しご要望に沿うソリューションを提供してまいりました。

弊社にはお客様のご要望を達成できる内在技術があり、2050 年のカーボンニュートラル実現に向け社会が動き出す中、新たに生まれる様々なご要望に迅速に対応するプロジェクトを発足いたしました。

Energy Resource Solutions project（ERS）は事業部横断の全社活動で、パワエレ技術とソリューションの融合により新たな価値を創造し、お客様のご要望にお応えするプロジェクトです。

水素製造用整流器

カーボンニュートラル実現に向け水素に関心が集まっていますが、中でも製造過程で二酸化炭素を排出しないグリーン水素に大きな期待が寄せられています。

グリーン水素製造には整流器が必要です。弊社は東芝・三菱電機時代より化学産業や製鉄産業向けに整流器を製造・販売して参りましたが、これからのカーボンニュートラル時代に大量に使用される整流器に要求される機能を検討し、グリーン水素製造に必要となる整流器を新たに開発しました。

本整流器は、直流出力は脈流が少なく負荷側のストレスを減らし、交流入力には高調波を出さず更には無効電力を調整する機能を持っています。よって電源系統の安定に寄与します。

水素ビジネス

弊社は整流器のみならず、水素を圧縮する過程に必要なモータ＆ドライブやプラントの受変電設備、再生可能エネルギーやバッテリの電力を変換する PCS、プラント全体を制御する EMS などの製品を揃え、お客様の水素プラントをトータルにサポートいたします。

以上

燃料アンモニアによるエネルギーのカーボンニュートラル化

（株式会社 IHI）　須田俊之（すだとしゆき）

１．初めに

アンモニアは可燃性ガスであること，分子中に炭素を含まず燃焼時に CO_2 を発生させないこと，輸送・貯蔵が容易なことから，火力発電所・船舶・工業用等の燃料として利用することが注目されている。2014～2018 年度の戦略的イノベーション創造プログラム「エネルギーキャリア」の成功を皮切りに利用側の技術開発が進み，近年は製造から利用を含めたチェーン全体の構築が課題となっている。本報では，燃料アンモニアバリューチェーン全体の構築に対する IHI の取り組みを紹介する。

２．バリューチェーン全体への取り組み

図１に燃料アンモニアバリューチェーン構築に対する IHI の取り組みを示す。火力発電所での利用に伴う需要拡大に対し，受入ターミナル・タンクの準備やグリーンアンモニア製造にも取り組んでいる。

２．１　利用

アンモニアは可燃性ガスであるが，燃焼速度や火炎温度が炭化水素系燃料に比べて低く，燃焼の安定性確保や Fuel-NOx の抑制が必要である。ボイラ・ガスタービンでのアンモニア混焼・専焼技術開発に取り組んでおり，現状では 1,000MW 級商用石炭火力発電所での 20%混焼実証に取り組むとともに，2MW 級ガスタービンにおいて液体アンモニアでの直接燃焼に取り組んでいる。ガスタービンにおいては，未燃アンモニアや N_2O の発生を抑制した専焼運転に既に成功している。

２．２　貯蔵

アンモニアが燃料として用いられると，必要な貯蔵量も膨大となり，LNG 級のタンクが必要となる。タンク大型化のために必要な，アンモニアによる応力腐食割れに対応した内槽材の選択や，万が一の事故・アンモニア漏洩に対する対応，既設 LNG・LPG タンクの転用などの検討を進めている。

２．３　製造

将来的には再生可能エネルギーから製造されたグリーンアンモニアが主流となると考えられる。豪州など再生可能エネルギーの賦存量が大きいエリアでのグリーンアンモニア製造の検討を進めている。

３．終わりに

燃料アンモニアに対する注目が世界的にも急速に高まっている中，日本のリードを保つためにも，技術開発や社会実装により一層取り組む所存である。

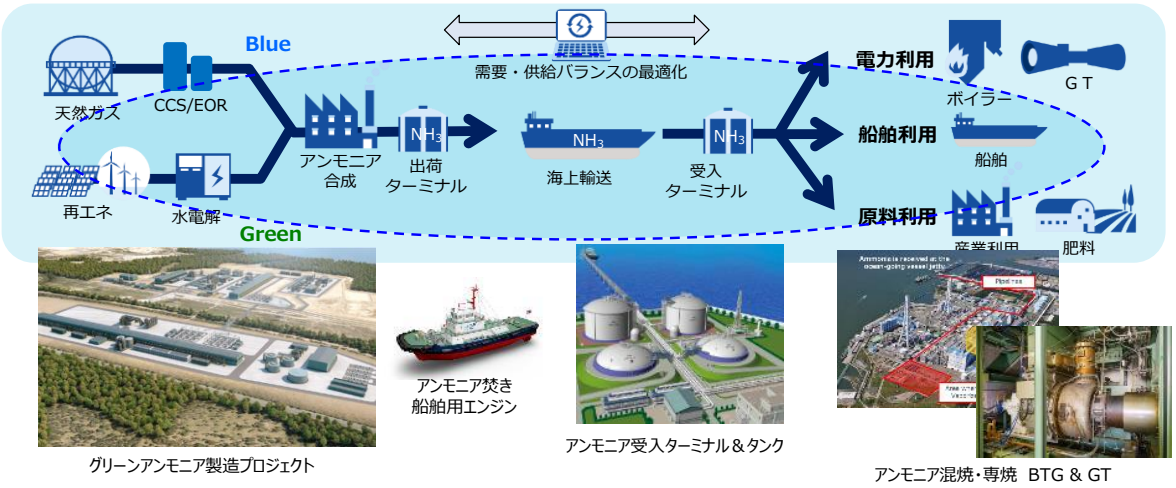


図１　燃料アンモニアバリューチェーン構築に対する IHI の取り組み

新素材を使った新たな省エネへのチャレンジ

ENEOSホールディングス㈱ 未来事業推進部 事業推進2グループ ○松本（まつもと） 佳織（かおり）

1. はじめに

ENEOS グループは環境負荷の低い事業を強化・拡大するとともに，環境対応型事業の強化，自社排出分のカーボンニュートラルの追及などを通じて，低炭素・循環型社会の形成に貢献することを目指している。その活動の一つとして，省エネルギー（空調負荷低減）及び温室効果ガスの削減に寄与するために実施した ENEOS 内製油所設備への「放射冷却素材」の導入効果事例を紹介する。

2. 取り組みの概要

これまで弊社ではさまざまな視点から低炭素社会に向けた新規事業を創出している。電力削減においては, VVVF, LED 照明の採用を推進しているが, 今般, 新たな施策に着目し, 空調電力削減を試行した。

暑熱対策技術として近年注目されている技術に, 直射日光の下でもエネルギーを用いることなく周囲より温度低下する「放射冷却素材」がある[1, 2, 3]。当素材は，熱を大気の光透過率が高い波長帯 8-13 μm（大気の窓）の熱輻射に変換して宇宙空間に放出する「放射冷却現象」を活用して日中の温度低下を実現しており, 2014 年に初めて報告された[1]。本実証試験では, この放射冷却素材を屋外キュービクル式配電盤の外表面に適用し, 空調電力削減を検討したので報告する。

3. 導入設備の特定

(1) 実証試験候補の探索

空調電力の削減量を定量把握するため，屋外設置で直射日光が当たり, 内部に空調機を設置している設備を探索した。

(2) 実証試験候補の特定

グループ企業も含めて候補を検討した結果，ENEOS 内の製油所にあるキュービクル式配電盤を選定した。(地域: 大阪地域で, 平均気温: 8 月 28.0℃)

(3) キュービクルの概略仕様

内部には熱源機器を設置しており，熱源は外部入熱（日射）の他に，内部にも発熱機器がある仕様。

- 真空遮断器 3.6kV×6 台
- モールド変圧器 3Φ3.3kV/210V 100kVA×1 台
- モールド変圧器 1Φ3.3kV/210-105V 100kVA×1 台
- 直流電源装置 2.6kVA、蓄電池 MSE 50Ah54 セル
- 空調機容量 1Φ100V 615W×3 台

4. 結果および考察

放射冷却素材としては，大阪ガス(株)が開発した SPACECOOL(株)が販売する放射冷却素材 SPACECOOL [3]を放射冷却効果の大きさと耐候性の観点から採用した。屋根，東・西・南・北壁の 5 面に貼付，放射冷却素材の有無での空調電力をモニターした。結果，晴天日では約 21%の空調電力削減効果があった。雨天・曇の日を含めた全期間でも約 20%の削減効果がみられた。

（実証期間：2022 年 7 月～9 月）

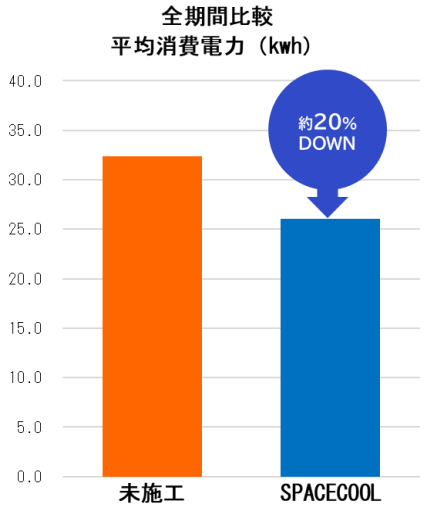


図. 施工前後の空調電力比較

今回の試行評価結果により，放射冷却素材を実機へ適用することで屋外キュービクル式配電盤での，空調電力の削減が図れることが明確になった。ENEOSグループのサプライチェーン全体のエネルギー消費が地球環境に与える影響を考慮し，効果的な省エネルギー（空調負荷低減）及び温室効果ガスの削減への効果があるものとして，今後も更なる展開を視野に入れている。

参考文献

[1] AP.Raman, et al., *Nature* **515**, 540 (2014).
[2] Y.Zhai, et al., *Science* **355**, 1062 (2017).
[3]末光 et al., 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 21a-E208-11 (2019).

Mercury removal

[1F01-1F03] Mercury removal (1)

Chair:Hiroyuki Yamaura(Ehime Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 9:30 AM - 10:30 AM Room-F (13A Conf. room)

[1F01] Development of lithium recovery process from seawater and brines

○Kazuharu Yoshizuka[1] （1. The University of Kitakyushu）

9:30 AM - 10:00 AM

[1F02] Change of the international oil market

○Ikuo Hamabayashi[1] （1. Petroleum Association of Japan）

10:00 AM - 10:15 AM

[1F03] Mercury waste management from oil and natural gas industry in Southeast Asian countries

○Hiroki Iwase[1] （1. Nomura Kohsan Co.,Ltd.）

10:15 AM - 10:30 AM

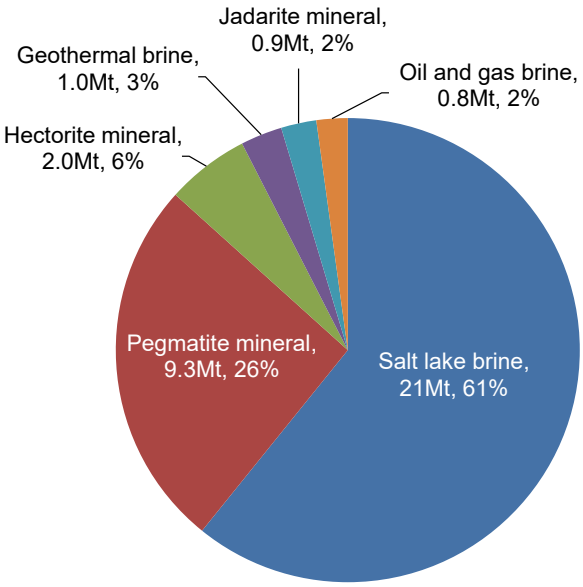
海水およびかん水からのリチウム回収プロセスの開発

（北九大・国際環境工）○吉塚（よしづか）　和治（かずはる）

1.　リチウム資源と今後の需要

リチウムは、携帯電話やパソコンなどで用いられる二次電池やガラス原料、アルミニウム軽合金の材料として用いられている。その中でもリチウムイオン電池（LIB）は、高エネルギー密度を有することから、電気自動車（EV）やプラグインハイブリッド車（PHV）に搭載されるなど、技術開発の進展とともに、リチウムの需要が急速に拡大している[1)]。

リチウム資源は主に、1 億年～6500 万年前の大陸移動と隆起に伴って陸地に形成された塩湖かん水と鉱石の 2 種類に大別される。Fig. 1 にリチウム資源量を示しているが[2)]、両者を合わせた資源量は、リチウム純分換算で 3450 万トンと試算され、その比率は 2 : 1 である。また、塩湖かん水全体の資源量 2100 万トンのうち、チリ、ボリビア及びアルゼンチンの 3 か国で 80 %を占め、鉱石資源量 1100 万トンのうち、米国が 47 %を占めている。



Estimated Amout of Lithium;
Total: 34 million tons (Mt)

Fig. 1 Lithium resources [2)]

世界のリチウム生産量[2)]としては、2016 年のリチウム生産量は前年比 111%の 35000 純分トン｛炭酸リチウム換算（LCE）として 172000 トン、リチウム純分換算の 5.3 倍に相当｝であった。アルゼンチンは新規プロジェクトの本格稼働により、前年比 158%と大きく伸び、チリも SQM や Albemarle の増産等により、前年比 114%の伸びを示した。主要生産国は豪州、チリ、アルゼンチンの 3 か国で あり、2016 年はこれら上位 3 か国で世界生産の 91%を占めている。 将来的なハイブリッド車（以下 HEV）や電気自動車（以下 EV）での LIB 向け需要の増加を見込んで行われた 主要生産国での設備増強に対して 2014 年、2015 年は実需が伸び悩んだが、2011 年～2016 年の世界生産量は、31000～35000 純分トンで推移している。リチウム化合物は塩湖のかん水からの生産のほか、スポジュメン（リチア輝石）、ペタライト（葉長石）等の 鉱石から生産される。

国内におけるリチウムの主要用途は、その特徴として、LIB 向け需要の占める割合が約 7 割と高いことが挙げられる。炭酸リチウムは、携帯電話・PC 等の小型の民生用に使われるニッケル系以外の LIB の正極材材料（コバルト系、マンガン系、三元系）と電解質材料となる。水酸化リチウムは主に EV、HEV 等の自動車向けに使われる大型のニッケル系 LIB の正極材材料に使われる。2016 年のリチウム国内需要量は 4,860 純分トン（25700 トン-LCE）である。今後の需要予測として、SQM と Albemarle では、2020 年時点での PHV・EV 用の LIB の需要は、30000～65000 トン-LCE と試算しており、その他の需要と合わせて現在開発中のプロジェクトを含めても、リチウム不足や価格の高騰が懸念されている。

2.　海水からのリチウム回収

海洋の総面積は 3 億 6000 万 km^2、海水総量は 14 億 km^3 以上、地球表面の約 70 %を占めている。このうち水は 96.5%で残りは海水に溶け込んでいる物質で占められており、実に様々な物質が溶け込んでいる。これらの鉱物資源量は大部分において、海水中の方が陸上の推定埋蔵量より大きいが、海水中に存在する元素の濃度は希薄であり、経済的にかつ高純度に回収することは極めて困難である。さらに、海洋の特殊性から陸上資源の回収技術をそのまま適応することができない。現在、実用的に回収・利用されている海水中の成分は、比較的濃度が高い塩化ナトリウム（食塩）、塩化マグネシウム（にがり）、臭素、ヨウ素などに限定されている。

海水中の元素濃度より、Fig. 2 に海水成分の回収の経済性予測を示した[3)]。海水中の元素濃度と市場価格との関係より、経済性の分岐線が存在することがわかる。今後の回収技術開発の進展や市場価格の上昇次第では、リチウム、ストロンチウム、ルビジウム、セシウム、モリブデン、ウランなどのレアメタルの回収の可能性が出てくる。特に、海水中のリ

チウム濃度は平均 0.17 mg/L と比較的濃度が高く、海水中に存在するリチウムの総量は 2300 億トンと推測されることから [3-5]、海水からのリチウム回収技術に関する研究は、我が国を中心として多くの研究者によって報告されている [4-17]。

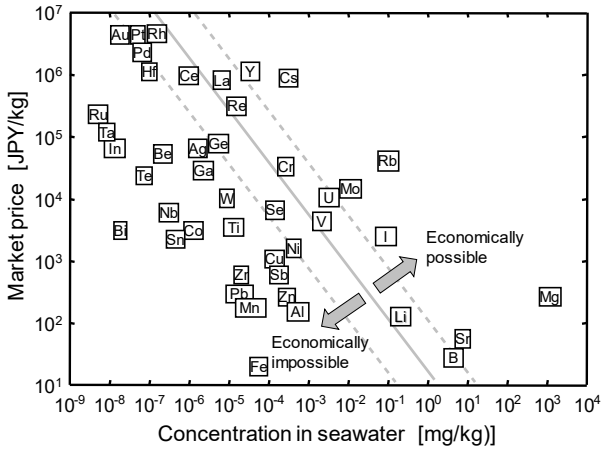


Fig. 2 Economical potential of metal recovery from seawater; Revised figure cited in ref. (3), based on current market prices of metals

吸着法は、海水中のリチウムのような希薄な資源を回収する場合、経済性、操作性、採取効率などの面から最も有望である。我々が開発したリチウム吸着剤は無機系のイオン形状記憶型吸着剤と呼ばれるものであり、酸化マンガンと水酸化リチウムを出発原料として溶融インターカレーション法を用いて、高いリチウム吸着量を有する単一相の吸着剤（λ-MnO_2）を開発した [4-9]。吸着剤の合成は、まず母体となる酸化マンガン中に水酸化リチウムを充分に混合し、加熱処理することによってリチウムイオンを挿入し、結晶化させる。その結果、イオンが通過できるトンネルあるいはイオン吸着サイトの層間距離などを制御した（鋳型構造を有した）吸着剤の前駆体を調製する。このようにして調製した前駆体を、酸性溶液中を用いてトンネル内や層間に存在する吸脱着が可能なフリーのリチウムイオンを取り除くことによって、鋳型構造を保持したまま、リチウムイオン径（0.15 nm）の欠陥を有する多孔結晶型の吸着剤が得られる。

粉末状の吸着剤（合成時の Li/Mn のモル比 = 0.75, 0.5）を用いた場合のリチウム吸着量に対する pH の影響を Fig. 3 に示した。pH の増加とともに吸着量は増大し、海水の pH である 8.1 付近では 2 mmol/g 以上と高い吸着量を示した。また、合成時の Li/Mn のモル比を高くするとリチウム吸着量を増加できることを明らかにした。また、リチウムイオンの吸着に対する海水中に共存イオンとして多く存在する、ナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオンの影響を Fig. 4 に示した。これより、リチウム吸着量は共存カチオン/リチウムイオンのモル比が 800 程度でも低下が起こらないことを明らかにした。

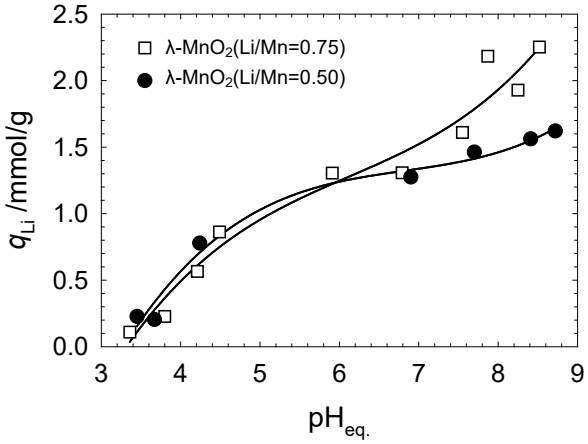


Fig. 3 Effect of pH in aqueous solution on the adsorption amount of Li^{+} [7,8]

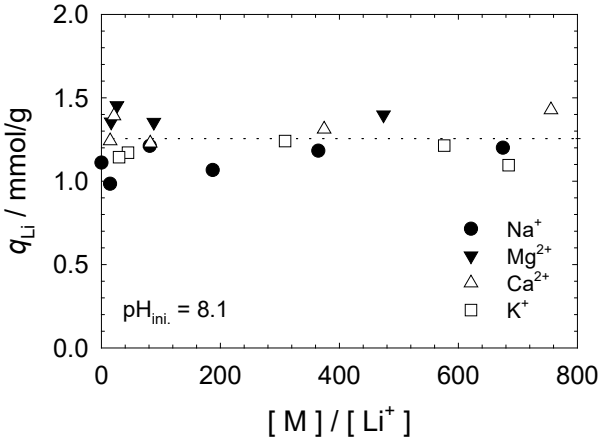
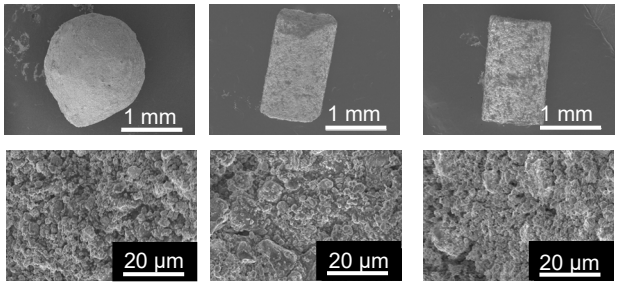


Fig. 4 Effect of co-existing cations (Na^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, and K^{+}) in the aqueous solution on the adsorption of Li^{+} [7,8]

一方で、λ-MnO_2 を粉末状で用いた場合、酸を用いたリチウムの溶出の際にマンガンが同時溶出する重大な欠点がある。マンガンの溶出を抑え吸着剤の耐久性を向上させる目的とカラム吸着操作に適用するため、数 mm 程度に造粒することによって、マンガンの溶出をかなり押さえ込むことができる。吸着剤の造粒には、有機バインダーと無機バインダーを用いる方法があるが、我々はまず、海洋甲殻類に含まれている機能性多糖類のキチンを主成分とする有機バインダーを開発した [4]。加えて、アルミナ系およびシリカ系無機バインダーを用いた造粒法の開発も行った。アルミナバインダーあるいはシリカバインダーで造粒した吸着剤は、アルミナバインダーと調製したリチウム吸着剤と少量のイオン交換水を混合

させ、押し出し成型機で直径 1 mm のペレット状にして焼成することにより調製できる。

Fig. 5 にキチンバインダー、アルミナバインダーおよびシリカバインダーにより造粒したマンガン系リチウム吸着剤の電子顕微鏡写真を示す。我々が造粒した吸着剤の粒径は 1~2 mm であり、かつ、吸着剤を硬く高密度に粒状化することができた [4-9]。



Chitin binder　Alumina binder　Silica binder

Fig. 5 SEM Images of the adsorbents granulated by various binders [7,8]

吸着法を用いて海水中のリチウムを実用的規模で回収する場合、優れた吸着剤の開発はもとより、以下のような要件が求められる。

① 海水と吸着剤との高効率な接触技術
② 操作安定性
③ 配管内の小さな流動抵抗
④ 運転に架かる少ない所要エネルギー
⑤ 安価な建設費と運転費
⑥ 容易で安価な維持費
⑦ 台風・高波などの災害に対しする安全性

これらの要件を満足する海水の供給方法や吸着剤と海水の接触方法の組み合わせとして、潮力・波力などの自然海流やポンプを利用した固定床方式、流動床・移動床方式が提案されている [10-17]。

我々は、佐賀大学海洋エネルギー研究センターに海水リチウム回収パイロットプラントを設計・建設した。このパイロットプラントを用いて、伊万里湾の海水からのリチウム回収の実証試験を行った [4-9]。

パイロットプラントのフローダイアグラムを Fig. 6 に、パイロットプラントの写真を Fig. 7 に示す。海水を精密ろ過ユニットに通して浮遊物などを取り除いた後、造粒吸着剤を 60 kg 充填したカラムに 150 日間で 816 m^3 を通液してリチウム吸着操作を行った。吸着後、工業用淡水をカラムへ 1 m^3 通液して、海水の追い出しと洗浄を行った。リチウムの溶離は 1 mol/L 塩酸を 0.4 m^3 通液して行った。溶離液は、蒸発晶析ユニットで晶析を行い、得られた沈殿物を全量回収し、さらに真空乾燥によって 792 g の蒸発乾固物を得た。この実証試験では、約 600 m^3 通液後に供給海水中のリチウム濃度と等しくなり、吸着量が飽和に達した。

Fig. 8 に蒸発晶析後の濃縮液と蒸発乾固物の写真を示す。この実証試験では、蒸発乾固物中の 24.3%（= 192 g）が塩化リチウムと計算され、海水からのリチウムの回収率は31%、リチウムの濃縮率は、8100倍に達した。高純度な塩化リチウムを選択的に回収するためには、後段に更なる高純度化プロセスを組み合わせる必要があることが明らかになった。

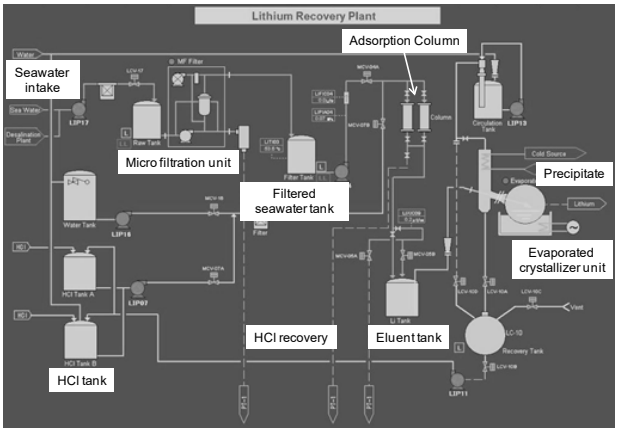


Fig. 6 Flow diagram of pilot plant of lithium recovery from seawater [5-9]

Fig. 7 Pilot plant of lithium recovery from seawater [5-9]

Fig. 8 Concentrated liquid and the dried precipitate obtained by the practical lithium recovery from seawater for 150 days run [5-9]

3. 塩湖かん水からリチウム回収技術

現状の工業的な塩湖からのリチウム回収法は、ほぼ似通った工程を経る。例として Atacama 塩湖で操業中の SQM と Albemarle でのリチウム濃縮プロセスを Fig. 9 に示しているが、塩湖からかん水を汲み上げ、広大な蒸発池（1000 万 m^3 規模）を利用し、8 か月～15 か月間をかけて天日にさらし、かん水中のリチウムを 0.2%（水色）から 6%（黄色）まで濃縮する [6]。このアタカマ地域は砂漠地帯であり、雨が全く降らないためこのような長期間の蒸発工程が可能である。

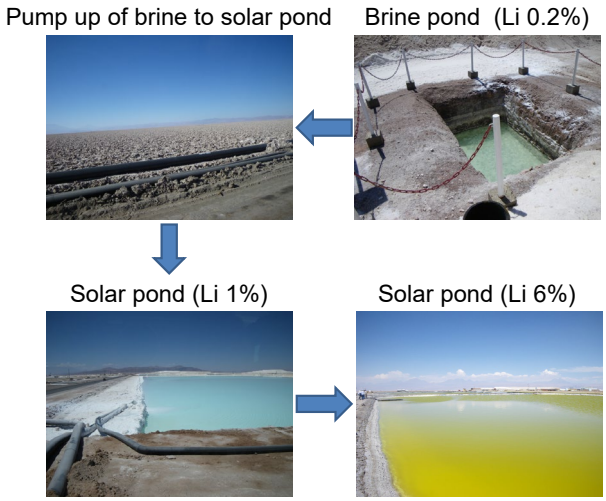


Fig. 9 Concentration process of lithium in brine by solar pond [18,19]

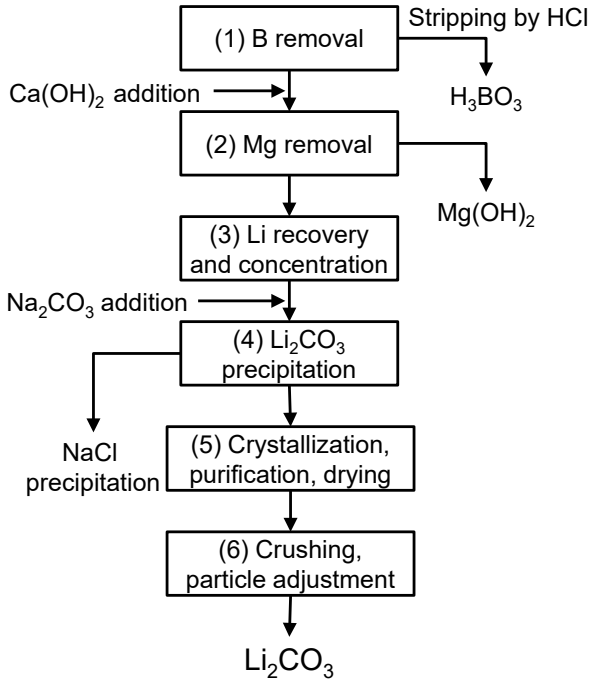


Fig. 10 Production process of lithium carbonate from concentrated brine [18,19]

濃縮かん水は、Atacama 塩湖西方 230 km の Antofagasta Carmen にあるリチウム精製プラントまでタンクローリーで運搬され、Fig. 10 で示した 6 つの工程を経て、純度 99.5%以上の炭酸リチウムが生産されている [18,19]。

現状の長期間の天日濃縮法と沈殿法を組み合わせた生産方式の場合、降雨により濃縮かん水の希釈が起こるため、砂漠地域以外での天日濃縮法の適用は難しく、加えて、リチウム生産が数年の期間と広大な蒸発池の設置が必要であることが課題となっている。このような中、短期間で、かつ、コンパクトにリチウムを選択的に濃縮する方法としてイオン交換法によるかん水からのリチウムの選択的濃縮プロセスの開発が期待されている [18,19]。

ボリビアの中央西部のアルティプラーノ高原に存在するウユニ塩湖は、標高約 3700 m にある、南北約 100 km、東西約 250 km、面積約 12000 km^2（鹿児島県の面積に匹敵）にも及ぶ世界最大の塩湖である。ウユニ塩湖の表面は、多孔質の岩塩の層から成っており、そこから湧き出るかん水中には、リチウムやカリウムが極めて豊富に含まれており、特にリチウム濃度は、南部のリオグランデ側では、0.28%に達するところもあり、推定埋蔵量は、550 万トンからさらに跳ね上がるのではないかと期待されている。ボリビア政府は、2008 年からウユニ塩湖からのリチウム回収プロジェクトを行っている。我が国は、2010 年に COMIBOL と石油天然ガス・金属鉱物資源機構（JOGMEC）の間で、「ウユニ塩湖のリチウム等の資源の産業化に向けた研究及び開発に関する覚書」を締結し [20]、2011 年～2014 年にウユニ塩湖かん水からのリチウム回収の現地試験を行い、その試験結果を踏まえて新規リチウム生産プロセスの提案を行った。

ウユニの Llipi サイトに設置されたベンチプラントの写真を Fig. 11 に示す。ベンチプラントの基本設計と性能は、海水リチウム回収パイロットプラントと同様であるが、造粒吸着剤を 2 kg｛ベッド容量（BV）＝2 L｝充填したカラムを有するコンパクトなプラントによる試験を行った。リチウム濃度 0.15 g/L のかん水を直接通液したところ、60 分、20 L で吸着飽和に達した。その後、イオン交換水をカラムへ 10 L 通液して、かん水の追い出しと洗浄を行った。リチウムの溶離は 1 mol/L 塩酸を 8 L 通液して行った。

Fig. 12 に現地試験でのリチウムの溶離曲線を示す [18,19]。溶離試験ではリチウムが 10000 mg/L でピークに達し、かん水中に共存する元素としては、マグネシウム（450 mg/L）、ナトリウム（60 mg/L）、カリウム（160 mg/L）、カルシウム（150 mg/L）が溶離される結果となった。得られた溶離液を更なるリチウムの濃縮、分離精製を行い、バッテリーグレードの純

度 99.5%の炭酸リチウムの回収に成功した。以上のように、海水からのリチウム回収技術は、塩湖かん水からのリチウム回収へ応用することが可能であり、、極めて短時間に、効率よくリチウムを分離回収できることを実証することができた。さらに、開発したリチウム回収技術は、地熱水、天然ガスかん水、石油随伴水などの未利用資源からのリチウムを回収する技術として発展することが期待されている [18,19]。

Fig. 11 Benchmark plant of lithium recovery from Salt Lake brine [18,19]

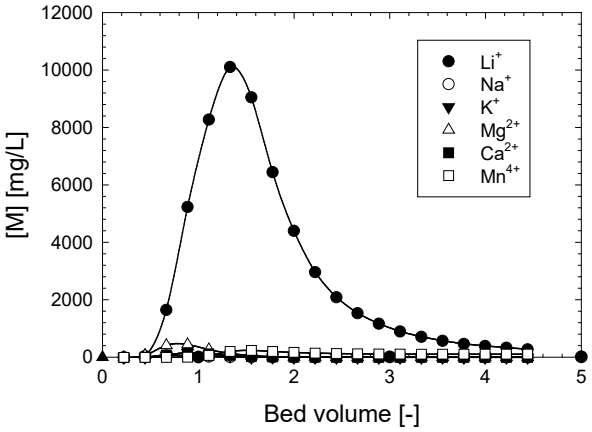


Fig. 12 Elution curves of metals from loaded adsorption column of benchmark plant by 1 mol/L HCl [18,19]

References

(1) Ministry of Economy, Trade and Industry web site: Announcement of the Next-Generation Vehicle Strategy 2010 (http://www.meti.go.jp/press/20100412002/20100412002.html).

(2) Japan Oil, Gas and Metals National Corporation web site: Material flow 2017 8. Lithium (Li) (http://mric.jogmec.go.jp/wp-content/uploads/2018/03/material_flow2017_Li.pdf).

(3) The Society of Sea Water Science, Japan, The Salt Science Research Foundation, “Sea Water, Its Property and Technology”, Tokai University Press (1994).

(4) A. Kitajou, M. Holba, T. Suzuki, S. Nishihama, K. Yoshizuka, J. Ion Exchange, **16**, 49-54 (2005).

(5) K. Yoshizuka, A. Kitajou, Eco Industry, **10**, 25-31 (2005) (in Japanese).

(6) M. Holba, A. Kitajou, K. Yoshizuka, CHEMagazin, **15**, 29-31 (2005).

(7) A. Kitajou, Y. Suzuka, S. Nishihama, T. Suzuki, K. Yoshizuka, J. Ion Exchange, **17**, 7-13 (2006) (in Japanese).

(8) S. Nishihama, K. Onishi and K. Yoshizuka, Solv. Extr. Ion Exch., 29, 421-431 (2011).

(9) Y. Suzuka, Y. Yoshioka, S. Nishihama, K. Yoshizuka, J. Ion Exchange, **18**, 514-515 (2007).

(10) Y. Miyai, H. Kanoh, R. Chitrakar, K. Ooi K, Bull. Soc. Seawater Sci., **54**: 189-195 (2000).

(11) K. Ooi, Y. Miyai, H. Kanoh, Q. Feng, J. Ion Exchange, **8**, 214-226 (1997) (in Japanese).

(12) X. Yang, W. Tang, Z. Liu, Y. Makita, K. Ooi, J. Mater. Chem., **12**, 489-495 (2002).

(13) K. Ooi, Y. Miyai, S. Katoh, Sep. Sci. Technol., **21**(8), 755-766 (1986).

(14) K. Ooi, J. Ion Exchange, **12**, 47-56 (2001) (in Japanese).

(15) H. Koyanaka, Chemical Industry, **50**, 366-371 (1999).

(16) K. Ooi, K. Sakane, Bull. Soc. Seawater Sci., **57**, 261-264 (2003) (in Japanese).

(17) A. Umeno, Y. Miyai, N. Takagi, R. Chitrakar, K. Sakane, K. Ooi, Ind. Eng. Chem. Res., **41**, 4281-4287 (2002).

(18) K. Yoshizuka, Kagaku, **65**, 52-55 (2010) (in Japanese).

(19) K. Yoshizuka, Chemistry and Chemical Industry, **64**, 771-773 (2011) (in Japanese).

(20) Japan Oil, Gas and Metals National Corporation web site: Economic Development Seminar in Bolivia was jointly held by private and public sectors of Japan; for the purpose of strengthening relationships between Bolivia and Japan, including in lithium development in the country (http://www.jogmec.go.jp/english/news/release/release0041.html).

国際石油市場の変化について

はまばやし いくお
（石油連盟広報室　浜 林　郁 郎）

1.　緒言

新型コロナウィルスの感染拡大を受けて、2020 年 4 月に初のマイナスを記録した原油価格は、その後上昇に転じた。理由としては①産油国（OPEC プラス）の大幅な減産、②経済の回復基調から来る石油需要の増加期待、③ロシアによるウクライナ侵攻、などがあり、2022 年 3 月には 130 ドルに近い水準まで上昇した。

さらにその背後には、2050 年の CO2 排出ゼロを目指す「カーボンニュートラル」宣言で化石燃料の使用削減等が求められた結果としての、いわゆる「グリーンフレーション（Greenflation）」によるエネルギー価格全体の嵩上げもあるものと考えられる。

2022 年 9 月現在、OPEC プラスの増産、世界的な景気後退懸念、欧米でのインフレ対策による金利引き上げ等から原油価格はやや落ち着きを取り戻し、ほぼロシアによるウクライナ侵攻前の水準まで下落しているが、特にロシア産エネルギーを回避する傾向が強まり、地政学的には国際石油市場に大きな変化が生じていることから、今後、価格の再上昇や、中期的には石油企業の石油調達戦略にも影響が生じるものと考えられる。

2.　石油市場の変化

国際石油市場における最大の変化は、資源開発の遅れと、ウクライナ侵攻に対してロシアに課された経済制裁である。前者は温暖化政策に伴う化石燃料に対する投資抑制方針とそれを受けた企業側の投資意欲の減退によるもので、一方後者は、主要先進国が、ロシア産原油・石油製品の取引禁止を打ち出した結果、NATO に加盟していない旧ソ連構成国やロシア制裁に組みしない中国などの親ロシア的な諸国からの石油フローと西側企業が調達する石油フローとの間に分断が生じ、1990 年以前のような旧共産圏と資本主義経済圏とに国際石油市場を二分するフローが再現される可能性がある。

3.　石油精製業の課題

石油精製業は、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、上述のように、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、コストを低減させ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、脱炭素政策は継続されるものの、石油需要が完全に消滅することはなく、さらに代替燃料の中でも水素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。

実数（百万Kl）					
	2019年	2040年	2045年	2050年	
	（IEA）	（IEA）	（OPEC）	（IEEJ）	（BP）
標準ケース	4,893（実績）	5,225	5,773	6,064	4,442
最小シナリオ		3,251	4,109	4,816	1,085
石油のシェア（%）					
	2019年	2040年	2045年	2050年	
	（IEA）	（IEA）	（OPEC）	（IEEJ）	（BP）
標準ケース	31（実績）	28	28	30	24
最小シナリオ		23	26	28	7

出所：各種需要予測

東南アジア諸国における石油天然ガス産業から排出される水銀廃棄物処理の事例紹介

（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 日に発効された。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。締約国会議はこれまでに 4 回開催された。第 4 回締約国会議（COP4）はインドネシアでの開催となったが、新型コロナウイルス感染症の影響を受け、2021 年 11 月に COP4.1 がオンラインで、2022 年 3 月に COP4.2 が対面とオンラインのハイブリット方式で開催された。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、水銀廃棄物の適正処理を行っており、水俣条約の採択、発効を契機とし、東南アジア諸国から排出された水銀廃棄物の処理にも取り組んできた。本稿では、石油天然ガス産業から排出される水銀廃棄物処理について、東南アジア諸国での事例、特に処理実績のあるタイ、インドネシアについて詳述する。

２．水銀廃棄物処理の事例

石油天然ガス産業からは、触媒や活性炭といった水銀吸着剤や水銀含有汚泥、これらの取り扱い時に着用した保護具等が発生する。水俣条約ではこれら水銀廃棄物処理に関し、条約第 11 条においてバーゼル条約の下で作成された水銀廃棄物の環境上適正な管理に関する技術ガイドラインを参照するよう求めている。東南アジアにおいてもこのような水俣条約に則った処理が求められつつある。

野村興産㈱は 2016 年にインドネシア、2019 年にタイから石油天然ガス産業から排出された水銀廃棄物を輸入し処理している。野村興産㈱では、水銀廃棄物は焙焼法により水銀を回収する処理を行っている。東南アジアでは、このような水銀を回収する処理方法を実施している企業は希少である。日本以外では、欧州にこのような水銀廃棄物処理企業があり、東南アジアからも、スイス、ドイツ等の水銀廃棄物処理企業へ輸出し、適正処理を実施している例がある。これらの企業では、加熱処理により水銀を回収し、回収した水銀は安定化処理し硫化水銀とし、硫化水銀はドイツにある地下岩塩鉱山で最終処分するという処理方法がとられている。

タイには、オランダの水銀廃棄物処理企業が進出し、現地で加熱処理による水銀回収処理を行っている例もある。

他方、現地処理企業により水銀回収までは実施されていないが国内法令に則った処理が行われている事例もある。マレーシアでは、国内の有害廃棄物処理企業が、水銀廃棄物を焼却処理し、処理残渣は自社の最終処分場で埋立処理をしている。この方法では水銀の回収処理は行われていないが、マレーシアは水俣条約を批准しておらず、マレーシアの法令には則った処理となっている。

しかしながら、野村興産㈱ではこれまでにブルネイ、ベトナム、フィリピンの石油天然ガス企業が排出した水銀廃棄物処理の入札にも参加した経験があり、東南アジアでは依然として輸出して適正処理を行うことが主流と考える。

３．今後の展開

東南アジア地域は水銀のホットスポットであり、今後も継続して水銀廃棄物の排出が見込まれる地域である。日本での処理のみならず、現地での水銀廃棄物の適正処理についても検討を進めている。

Mercury removal

[1F04-1F06] Mercury removal (2)

Chair:Ikuo Hamabayashi(Petroleum Assoc. of Japan)

Thu. Oct 27, 2022 10:45 AM - 11:30 AM Room-F (13A Conf. room)

[1F04] Influence of surface functional groups on the adsorption of mercury in petroleum

○Hiroyuki Yamaura[1], Yuki Nakanishi[1], Syuhei Yamaguchi[1], Hidenori Yahiro[1], Masataka Ikushima[2], Yoshihiro Ikushima[2] （1. Ehime University, 2. IH Technology Co., Ltd.）

10:45 AM - 11:00 AM

[1F05] Study of mercury adsorption on activated carbon in water

○Kosuke Takahashi[1], Hiroyuki Yamaura[1], Syuhei Yamaguchi[1], Hidenori Yahiro[1] （1. Ehime University）

11:00 AM - 11:15 AM

[1F06] Development of simple and highly functional GTL experimental equipment using mercury containing biomass as a raw material

○kenji ikushima[1], Hiroyuki Yamaura[2], Hidenori Yahiro Yahiro[2], Tsutomu Sato[3], Naoki Murashita[3], Kota Ito[3] （1. IH Technology Co., Ltd, 2. Ehime University, 3. GL Sciences Inc.）

11:15 AM - 11:30 AM

石油類中の水銀吸着に与える表面官能基の影響

(愛媛大*・IH テクノ**) ○山浦弘之*・中西祐樹*・山口修平*・八尋秀典*・幾島將貴**・幾島嘉浩**

1. 緒言

石油精製過程において、石油類中に残存する水銀や硫黄化合物は環境汚染物質として有害である。しかし、石油類中での水銀の吸着挙動に関する報告は、水溶液中での報告と比較し少ない。我々は、硫黄などの添着物の溶出の恐れがない無添着活性炭を用いて石油類中の水銀除去性能に及ぼす因子について検討している。前回の報告[1)]では、市販の無添着炭を用いた検討により表面酸性官能基としてカルボキシ基の存在が重要であると推定している。

本研究では、酸性官能基が水銀吸着に及ぼす影響を明確化するために、カルボキシ基を導入した有機修飾シリカの調製を行い、得られた試料を用いてヘキサン中での水銀吸着性能を評価した。

2. 実験

2.1 カルボキシ基修飾シリカの調製

トルエン中でシランカップリング剤（3-シアノプロピルトリエトキシシラン）を用いて、シリカ（触媒学会参照触媒 JRC-SIO-6）にシランカップリングを行い、ニトリル基を持つシリカ（SiO_2-CN）を調製した。得られた SiO_2-CN を 48%硫酸で還流し、洗浄・乾燥させてニトリル基を加水分解したカルボキシ基修飾シリカ（SiO_2-COOH）を得た。試料の評価は XRD、XPS、TG-DTA、BET 比表面積測定により行った。

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

シリカ 1 g に対してシランカップリング剤を 8 mmol 用いて SiO_2-COOH を調製した。XPS 測定により SiO_2-COOH の C1s スペクトルにカルボキシ基由来のピーク (288.3 eV)を確認した（図 1）。また、SiO_2-CN に現れた N1s ピークは SiO_2-COOH において消失したことからシリカのニトリル基有機修飾及び加水分解が進行したことを示していると考えられる。図 2 に異なるシランカップリング剤量で調製した SiO_2-COOH(x)及び未処理の SiO_2 を用いての水銀吸着量を測定した結果を示す。x は TG-DTA 測定を行い有機鎖の酸化反応に伴う重量減少量から見積もられたカルボキシ基量（mmol/g）である。ヘキサン中での水銀吸着量はカルボキシ基量の増加とともに単調に増加した。このことから活性炭だけてなくシリカにおいてもカルボキシ基が水銀吸着に影響していることがわかった。

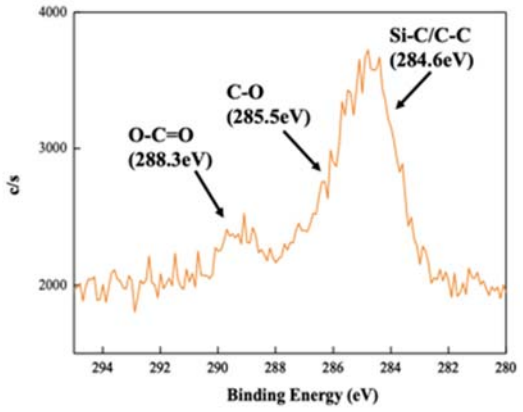


図 1 SiO_2-COOH の C 1s スペクトル

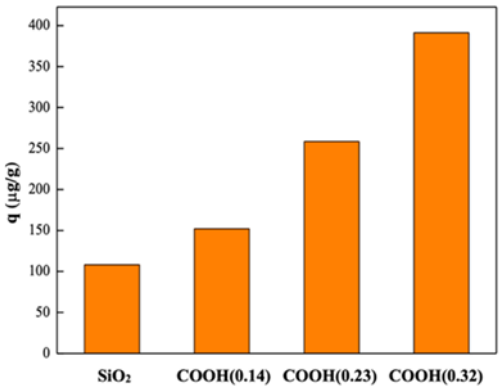


図 2 SiO_2 および SiO_2-COOH による水銀吸着結果

1) 中西祐樹，山浦弘之，高橋昂佑，山口修平，八尋秀典，幾島將貴，幾島嘉浩，第 51 回石油・石油化学討論会, 2D09 (2021)

水中における活性炭表面への水銀吸着に関する研究

（愛媛大）○高橋昂佑・山浦弘之・山口修平・八尋秀典

1. 緒言

我々は，これまでにナツメヤシを原料として調製した活性炭において，水中とヘキサン中で賦活剤の種類により 0 価の水銀吸着挙動が大きく異なることを報告した [1]．この報告ではヘキサン中での水銀吸着量の活性炭間の違いが大きかったのに比べ水中での違いは少なかった．なぜこのような違いが生じたかについて表面酸性官能基量との関係を指摘したが，その詳細は未だわかっていない．そこで本研究では，熱処理によって酸性官能基量を変化させた市販活性炭を用いて，熱処理前後での表面酸性官能基の化学特性が 0 価(Hg^0)あるいは 2 価(Hg^{2+})の水銀吸着にどのような影響を与えるのかを検討した．

2. 実験

市販活性炭(AC1，AC2，AC3)を N_2 流通雰囲気下において 900 ℃で 5 h 熱処理した活性炭(AC1-900，AC2-900，AC3-900)を用意した．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．

バッチ式吸着試験により水中の水銀吸着量測定を行った．0.5 mg/L の Hg^0 水溶液は金属水銀を水中で撹拌することで調製した．0.5 mg/L の Hg^{2+} 水溶液は市販の水銀標準液を希釈して調製した．これらの水銀含有水溶液 50 mL と吸着剤 0.01 g を三角フラスコに加え，25 ℃，3 h で吸着実験を行った反応前後の溶液の水銀濃度を原子蛍光分析装置(PE-1000，NIC)で測定し，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

本研究で用いた活性炭の比表面積と表面酸性官能基量の値を Table 1 にまとめた．表面積の熱処理による変化は一律ではなかったものの 1150～1560 m^2/g の範囲で高表面積を維持していた．一方，熱処理後の表面酸性官能基量は，いずれの活性炭も低下していることがわかった．

Table 1 Characterization of activated carbon

Sample	Surface area (m^2/g)	Amount of acidic functional groups (mmol/g)
AC1	1560	0.52
AC1-900	1270	0.48
AC2	1320	0.60
AC2-900	1350	0.30
AC3	1150	0.64
AC3-900	1250	0.40

Hg^0 水銀溶液中で熱処理前後の活性炭による水銀吸着実験を行なった結果を Fig. 1 に示す．Hg^0 吸着量は，約 2000～2200 μg/g となり，いずれの活性炭においても熱処理前後でほとんど変化しなかった．

一方，Fig. 1 と同様の測定を Hg^{2+} で行った．結果を Fig. 2 に示す．AC1 と AC3 では Hg^0 の場合と同等の約 2000～2200 μg/g の吸着性能を示したが，AC2 では吸着量が大きく低下した．熱処理後の活性炭においては 3 種類とも吸着量の増加が認められた．熱処理で表面酸性官能基量が低下したことを考え合わせると，Hg^{2+} の吸着には表面酸性官能基が何らかの阻害効果を示していると推定できる．発表では，pH との関係などについても考察する．

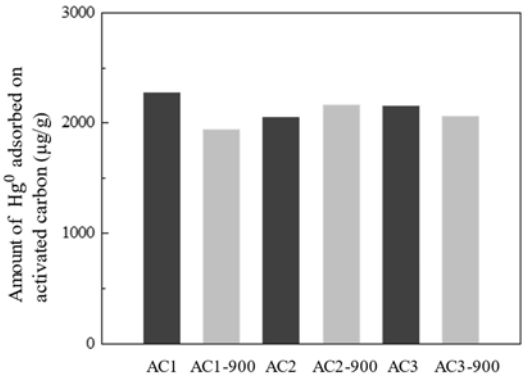


Fig. 1 Amount of Hg^0 adsorbed on activated carbon before and after heat treatment

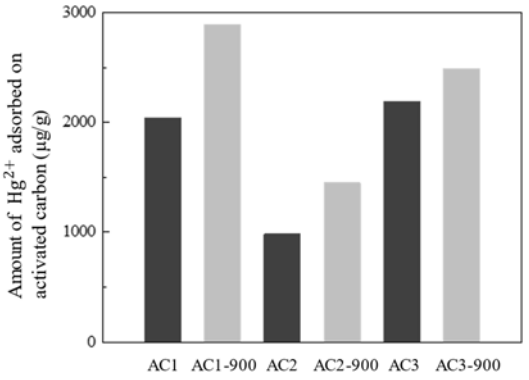


Fig. 2 Amount of Hg^{2+} adsorbed on activated carbon before and after heat treatment

1) 道上弘隆，桑田直輝，山浦弘之，八尋秀典，幾島將貴，幾島嘉浩，第 47 回石油・石油化学討論会, 1D02 (2017)

水銀含有バイオマスを原料とした合成燃料生成を行う評価実験装置の開発

(IHテクノロジー㈱*・愛媛大学**・GLサイエンス㈱***　○幾島賢治*、山浦弘之**、八尋秀典**、佐藤勉***、村下直樹***、伊藤巧太***)

１．背景

近年、環境負荷低減の切り札として、植物、廃油及び廃材等由来のバイオマスガスと二酸化炭素を原料とした合成燃料（原油由来の石油製品と分子構造類似）が注視されている[1)]。

そのため、合成燃料生成工程の合成ガス生成及びFT 合成の最適生成条件の知見を得るための実験装置の開発が要望されていた。これらバイオガスには水銀が含まれており、水銀除去が必須である[2)]。

今般、合成燃料生成工程の詳細解析が可能で簡易な実験装置を開発したので報告を行う[3)4)]。

２．実験

2.1　水銀除去の評価

既報の活性炭系の水銀除去剤を使用した[5)]。流量は100～200mL/min、水銀除去剤充填管は長さ50mm（内径4.5mm）、水銀濃度は20～24μg/L、使用ガスは窒素、プロパン及びメタンである。

2.2　評価実験装置の仕様

サソール社（南ア）、シェール社（マレーシア）及びカタール石油社（カタール）の視察、文献等を精査し、合成ガス装置は5気圧程度・700℃程度の仕様、FT合成装置は30気圧程度・200℃程度の仕様とした。

３．実験結果及び考察

3.1　水銀除去の結果

ガス別水銀吸着率は水銀濃度200μg で窒素は0.4、プロパンは0.7、メタンは0.8で、水銀濃度300μg で窒素は0.8、プロパンは0.8、メタンは0.8でほぼ同等であり、水銀吸着率は低水銀濃度ではガスの種類に関与し、高水銀濃度ではガスの種類に関与しないとの知見を得た。また、表-1の水銀吸着量は、窒素は705μg/g、プロパンは557μg/g、メタンは413μg/gであり、ガス成分が水銀除去に影響することが判った。以上より、バイオマスガス中の水銀除去は可能と思われる。

表-1 水銀吸着量の結果

種類	μg/g
窒素	705
プロパン	557
メタン	413

3.2　評価実験装置の製作

下記に概念設計図を示す。

①合成ガス実験装置（図-1）

原料ガス部はバイオマスガスとCO2の流速、流量を調整でき、反応部は温度、圧力の調整が可能である。また、反応器の入口と出口には機器分析を設置、分離部は生成物を分離回収し、成分を定量できる。

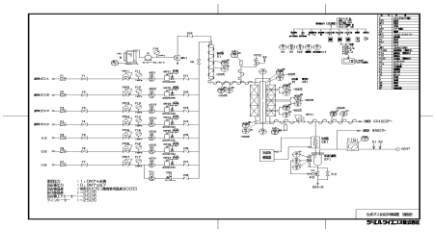


図-1 合成ガス概念設計図

②FT合成実験装置（図-2）

原料ガス部はCOとH2の混合ガスの流速、流量を調整でき、反応部は温度、圧力の調整が可能である。反応器の入口と出口には機器分析を設置、分離部は生成物を分離回収し、成分を定量できる。

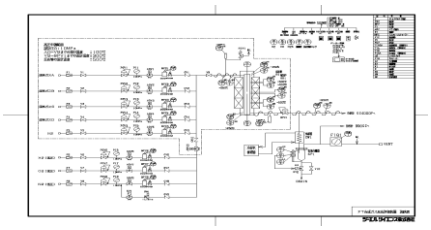


図-2 FT合成概念設計図

図-3に実験装置の全景を示す。右に分析計、中央に反応部、左に操作パネルを設置し、操作性が良く、安全性の高い構造となっている。

図-3 評価実験装置の全景

４．まとめ

バイオマスガスと二酸化炭素を原料とした合成燃料が注視されている。バイオマスガスの水銀除去は既存の方法で可能との結果を得た。更に、合成ガス生成及びFT合成の高度解析が可能で簡易な実験装置を開発した。本実験装置が、今後の合成燃料の研究開発に貢献できると期待している。

（引用文献）

1)鎌田博之, IHI技報, 59, 1, 16～20(2019)
2)秋保広幸ら, 化学工学会, 第38年会, 1315, (2006)
3)GLサイエンス㈱製品カタログ
4)はじめ科学㈱製品カタログ
5)幾島賢治ら, ペトロテック, 39, 1, 47～51(2016)

Oxidation

[1E01-1E03] Oxidation

Chair:Shoji Iguchi(Kyoto Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 9:30 AM - 10:15 AM Room-E (12E Conf. room)

[1E01] Design and catalyst characterization of Ir oxide monolayer and Ir composite oxide sub-nano particle on rutile TiO_2

○kodai watanabe[1], oda akira[1], sawabe kyoichi[1], satsuma atsushi[1] （1. Nagoya University ）

9:30 AM - 9:45 AM

[1E02] Surface-coating effects on catalyst properties of crystalline Mo_3VO_x particles

○Tomohiro Okakura[1], Kosuke Shimoda[2], Satoshi Ishikawa[1], Wataru Ueda[1] （1. Department of Material and Life Chemistry, Kanagawa University, 2. Institute for Catalysis, Hokkaido University）

9:45 AM - 10:00 AM

[1E03] Catalytic propane ammoxidation over crystalline Mo-V oxides coated with metal oxides

○Kosuke Shimoda[1], Tomohiro Okakura[2], Satoshi Ishikawa[2], Takashi Toyao[1], Ken-ichi Shimizu[1], Wataru Ueda[2] （1. Institute for Catalysis, Hokkaido University, 2. Department of Material and Life Chemistry, Kanagawa University）

10:00 AM - 10:15 AM

ルチル型 TiO_2 上での Ir 酸化物原子層・Ir 複合酸化物サブナノ粒子の設計と触媒特性評価

(名古屋大) ○渡邉航大・織田 晃・沢邊恭一・薩摩 篤

1. 緒言

数個から数十個の原子から成るサブナノ粒子は，ほぼすべての原子が表面に露出した幾何学構造，分子的な動的挙動，アモルファス構造を特徴とし，ナノ粒子や単原子とは異なるユニークな触媒性能を示す．[1] サブナノサイズ化によってナノ粒子では混ざらない元素の組み合わせから成る合金や複合酸化物の形成も可能であり、新奇な触媒特性がしばしば見出されている.[1]

酸化イリジウムは低温 C-H 酸化，脱塩化水素，電気化学的酸素発生反応などに対して優れた触媒性能を示すことが近年注目を集めている．[2-4]そのサブナノサイズ化や異種元素との複合化により,酸化イリジウム触媒の開拓が期待されるが．しかし凝集を抑制しつつ,イリジウム複合酸化物サブナノ粒子を簡便に設計する手法は確立していないため,イリジウム複合酸化物サブナノ粒子の触媒特性が研究された例はほとんどない．

我々は高表面積担体上で酸化イリジウム原子層が自発的に形成する現象に着目した．Rutile 結晶構造を有する担体表面にイリジウム前駆体を含浸し，大気焼成するのみで，イリジウムが担体表面上で高分散し，酸化イリジウムの数原子層がエピタキシャル成長する．[5]本研究では，異種金属前駆体共存下でこの酸化イリジウム原子分散現象を誘起し，種々のイリジウム複合酸化物サブナノ粒子触媒の簡易設計を目指した．

2. 実験

2. 1. 触媒調製

ルチル型 TiO_2 に 5wt%の $Ir(NO_3)_2$ と 5wt%の $M^{n+}(NO_3)_n$(M^{n+}=Mn^{2+},Fe^{3+},Co^{2+},Ni^{2+},Cu^{2+})を共含浸し，乾燥後，300℃で 4 時間大気焼成することで，r-TiO_2 表面上で 3d 遷移金属とイリジウムからなる複合酸化物サブナノ粒子の合成を試みた（以後 $IrMO_x$/r-TiO_2 と示す）.比較のため，5wt%の $Ir(NO_3)_2$ のみを含浸した触媒も得た （以後，IrO_x/r-TiO_2 と示す）.

2. 2. CO 酸化反応試験.

各触媒を O_2 フロー下，300℃で 1h 焼成した．50℃で反応ガス（0.5% CO, 20% O_2, Ar balance，計 50 mL/min）に曝し， 出口ガスを濃度から CO 酸化速度を求めた．

3. 結果および考察

Fig.1A に IrO_x/r-TiO_2 の HAADF-STEM 像を示す.IrO_2 単原子層が観測された.担体の格子縞に沿って Ir 原子が配列していることから,エピタキシャル成長層として帰属できる. Fig.1B には $Ir_5M_5O_x$/r-TiO_2 の HAADF-STEM 像を示した（スペースの都合上,M=Co のみ示した).サブナノサイズのクラスターが主に観測された.注目すべきはこれらクラスター上で原子サイズのコントラストが確認されている点である.これは Ir 原子が高分散した状態で 3d 金属酸化物とサブナノ粒子を形成したことを示している.XAFS,XPS によっても複合化を支持する構造/電子状態の平均情報が得られた．

Fig.2 に $IrMO_x$/r-TiO_2 の 50℃における全金属量に対する CO 酸化活性の TOF を示した.TOF は非金属の種類に依存し, M＝Co において最大の活性を示した. IrO_x/r-TiO_2 や CoO_x/r-TiO_2 の 50℃における CO 酸化活性は無視できるほど小さいことに加え，アナターゼ型担体を用いた $IrCoO_x$/a-TiO_2 と比較しても $IrCoO_x$/r-TiO_2 は明らかに高活性である．これはエピタキシャル成長を利用したサブナノサイズの複合化が実現したことで酸化活性が向上したことを示唆している．

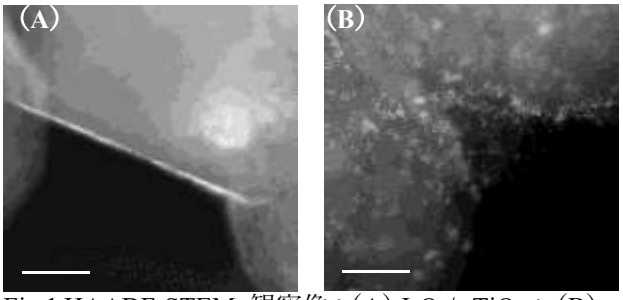


Fig.1 HAADF-STEM 観察像：(A) IrO_x/r-TiO_2,；(B) $IrCo_5Ox$/r-TiO_2.

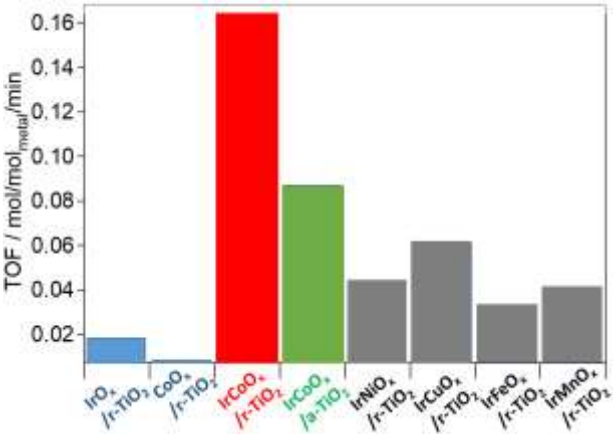


Fig.2 $IrMO_x$/r-TiO_2 及び IrO_x/r-TiO_2,CoO_x/r-TiO_2 の 50℃における CO 酸化速度.

1) K. Yamamoto et al., *Chem. Rev*. **120,** 1397 (2020).
2) Z. Liang et al., *Science* **356**, 299 (2017).
3) L. C. Seitz et al., *Science* **353**, 1011 (2016).
4) M. Ledendecker et al., *Nano Res*. **12**, 2275 (2019).
5) M. Moser et al., *ACS Catal*., **3**, 2813 (2013).

結晶性 Mo_3VO_x 複合酸化物粒子の触媒物性に対する表面被覆効果

（神奈川大*・北海道大**）○岡倉 知宏*・下田 光祐**・石川 理史*・上田 渉*

1. 緒 言

プロパンを用いたアンモ酸化によるアクリロニトリル（AN）製造には斜方晶構造の Mo-V-Te(Sb)-Nb 複合酸化物触媒（MoVTe(Sb)NbO）が用いられている．各構成元素の役割を考慮した合理的な触媒設計により，さらに高い触媒活性を実現できると思われるが，近年では AN 収率向上につながる成果は報告されていない．MoVTe(Sb)NbO は構成金属元素で構成されるアモルファスを熱処理することで形成する．熱処理による構造形成プロセスは制御が難しく，そのため現在でも構成金属元素の物質状態はクリアに解明されていない．構成金属元素の役割解明が望まれる．

本研究では結晶性 Mo_3VO_x（MoVO）が 5 員環ユニットや 6, 7 員環組織などから構成され，MoVTe(Sb)NbO と同じ骨格構造を有していることに着目した．明確な骨格構造を有する MoVO に Te や Sb，および Nb, Ta を後処理で導入し，これらの物質状態の解明を試みた．

2. 実 験

触媒調製：MoVO は既報に従い合成した[1]. MoVO への金属元素導入は①ポスト水熱処理(POST-M)および②物理混合(PG-M)により行った．

① 各種金属(M)酸化物が分散した溶液に MoVO を加え，得られた懸濁液をオートクレーブに入れ，175 °C で 20 h, 1 rpm の条件で水熱処理を行い，Post-M (M = Nb, Ta, Sb, Te)を得た．

② ①と同量の各種金属酸化物，及び MoVO を加え乳棒と乳鉢を用い 10 分間混合し，PG-M (M = Nb, Ta, Sb, Te)を得た．

POST-M および PG-M は N_2 気流下(50 mL / min), 10 °C / min で所定温度まで昇温後，同温度で 2 h 熱処理を行った．熱処理後の試料は，試料名-NT 温度(°C)と表記する．

3. 結果と考察

MoVO について，500 °C 以下の熱処理では構造は維持されたが，550 °C から α-MoO_3 の生成が観測され始め，600 °C では MoVO 構造が消失し，α-MoO_3，$Mo_{0.97}V_{0.95}O_5$ が生成した．MoVO-NT550 の HAADF-STEM 分析より，棒状結晶端から結晶構造変化が進行することが判った．一方，POST-(Nb or Ta)および PG-(Nb or Ta)では 600 °C の熱処理においても MoVO 構造を保持していた．$Mo_{0.97}V_{0.95}O_5$ はわずかに生成したものの，α-MoO_3 の生成は抑制された．POST-(Te or Sb)および PG-(Te or Sb)でも，600 °C 熱処理後も MoVO 構造は維持されていた．$Mo_{0.97}V_{0.95}O_5$ の生成は抑制され，α-MoO_3 はわずかに生成した(Figure 1)．

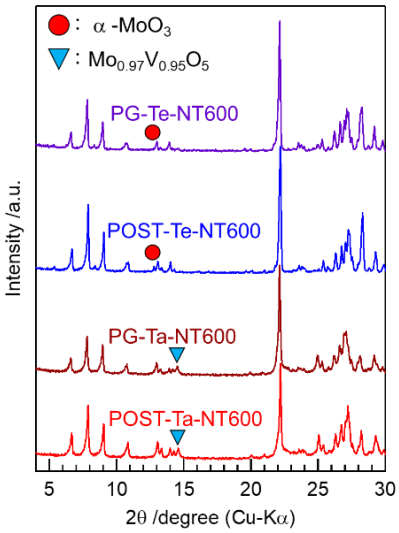


Figure 1. POST-M-NT600, PG-M-NT600 (M=Ta, Te)の XRD パターン

同時に導入した PG-TeNb では 600 °C の熱処理による不純物相の形成は観測されなかった．

これらについて HAADF-STEM および EDX 元素分析を行った．POST-Nb-NT600 では MoVO 結晶端に Nb が存在していることが観測された．POST-Ta-NT600 の場合，MoVO 結晶表面を Ta の 5 員環ユニットが被覆する様子が観測された(Figure 2 (a))．同様の現象は W を用いた際も見られた．これらはいずれも 5 員環ユニットを形成できる元素であることから，Nb, Ta, W は熱処理により 5 員環ユニットを形成し，MoVO 結晶端を均一に被覆すると結論した．POST-Te-NT600 では MoVO の 6, 7 員環に新たなコントラストが観測された(Figure 2(b))．また Sb でも Te と同様の熱処理後の生成物が観測されたため，Te と Sb は後処理で MoVO 構造内に導入出来ることが判明した．この変化は XRD 結果からも支持された．

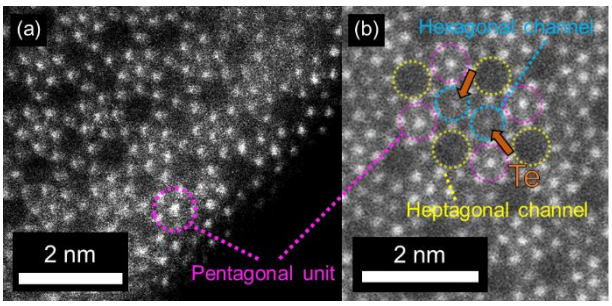


Figure 2. HAADF-STEM 像 (a)POST-Ta-NT600, (b)POST-Te-NT600

以上，MoVO への Nb, Ta, Te, Sb の導入により熱安定性向上の効果が見られた．Nb や Ta のような融点の高い金属元素が MoVO 骨格金属の表面を被覆することで MoVO 結晶の外側からの構造変化を抑制した．Sb や Te では MoVO 骨格金属の空孔に入り，MoVO 結晶内部から安定化させた．

1) S. Ishikawa, W. Ueda, et al., *ACS Catal*, **119**, 10535-10545 (2020).

金属元素被覆した結晶性 Mo-V 複合酸化物触媒によるプロパンアンモ酸化

（北海道大*・神奈川大**）○下田（しもだ） 光祐（こうすけ）*・岡倉（おかくら） 知宏（ともひろ）**・石川（いしかわ） 理史（さとし）**・鳥屋尾（とやお） 隆（たかし）*・清水（しみず） 研一（けんいち）*・上田（うえだ） 渉（わたる）**

1. 緒 言

斜方晶構造を有する Mo-V-Te-Nb 複合酸化物触媒（MoVTeNbO）はプロパンアンモ酸化によるアクリロニトリル（AN）合成の工業触媒として使用されている。この触媒は 5 員環ユニットの配列を基盤とした複雑組織を構成し、この組織上で優れた触媒作用が発現する。一方、提案されているこの触媒の結晶構造は組成・構造が不均質であり、その実態を解明できていない可能性がある。

我々の研究グループでは、MoVTeNbO と同様の骨格構造を有する斜方晶 Mo_3VO_x（MoVO）の合成に成功している（Figure 1）。最近、Nb 源を含む水溶液中で MoVO を水熱処理することで、Nb 種が MoVO 表面を被覆すること（MoVNbO）、これにより熱耐性が向上することを発見した。熱処理により、プロパンアンモ酸化における AN 選択率が大きく向上したことから、熱処理後の MoVNbO の物質状態解明には興味がもたれる。本研究では、熱処理後の MoVNbO の物性解析を行った。

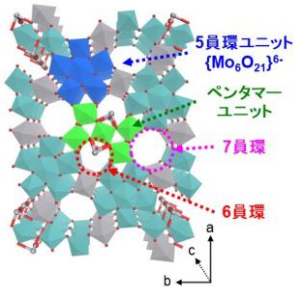


Figure 1. MoVO の構造

2. 実 験

MoVO は既報に従い合成した [1]。$Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ が分散した溶液に MoVO を加え、175 °C，1 rpm の条件で 20 h 水熱処理を行い、MoVNbO を得た。熱処理は N_2 気流下（50 mL min^{-1}）、昇温速度 10 °C min^{-1}、保持時間 2 h で行った。熱処理後の試料は、MoVNbO-x と表記する。x は熱処理温度（°C）である。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/ 8.3/ 4.4/ 34 mL min^{-1}，反応温度 440 °C で行った。

3. 結果と考察

MoVNbO-x を用いてプロパンアンモ酸化に対する触媒熱処理温度の影響を調べた。プロパン転化率 50%~60%の領域で AN 選択性を比較したところ、熱処理温度の増加と共に AN 選択率は増大し、600 °C で最大となった(Figure 2)。

熱処理温度の異なる MoVNbO を用いて詳細なキャラクタリゼーションを行った。XRD 測定において、MoVO では 550 °C の熱処理で構造崩壊が進行する。一方、MoVNbO では熱処理による MoVO 構造の変化はほとんど観測されず、550 °C 以上で微量の $V_{0.97}Mo_{0.95}O_5$ が生成するにとどまった。FT-IR 測定を行うと、550 °C 以上の熱処理によって、940 cm^{-1}、891 cm^{-1}、746 cm^{-1} に新たな吸収が観測された。また、同温度領域において、UV-vis 測定では 595 nm に $Mo^{6+/5+}$-O-$V^{4+/5+}$ の IVCT 由来の吸収が出現した。これらは $V_{0.97}Mo_{0.95}O_5$ 由来の吸収ではないため、550 °C 以上の熱処理によって MoVO 骨格構造中の化学結合状態が変化したと推察される。

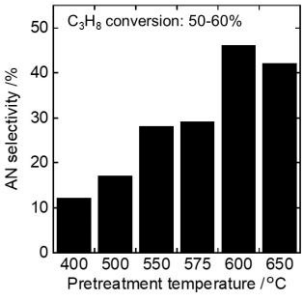


Figure 2. MoVNbO-x を用いた時の同プロパン転化率領域における AN 選択率

続いて MoVNbO および MoVNbO-600 について HAADF-STEM 測定を行った。MoVNbO ではペンタマーユニット（Figure 1 参照）を構成する構成金属にコントラスト差は見られなかった。一方で、MoVNbO-600 ではペンタマーユニットの中心金属が周りのユニット構成金属に比べ、輝度が 2 割程度減少した。ペンタマーユニット中心金属の位置変移が示唆される。

MoVO は 6 員環に 50%の占有率で V=O を有している。今回、熱処理により同部位が別離すると提案する。これにより V=O が結合していたペンタマーユニット中心金属元素が 6 員環に繰り出し、ペンタマーユニット中心金属の位置変移をもたらすと考えられる（Figure 3）。STEM-EDS 測定においても、MoVNbO の棒状結晶（V/Mo = 0.35）に比べ、MoVNbO-600 の V 比（V/Mo = 0.25）が減少していた。提案した局所構造変化により、NH_3 の燃焼や生成物の酸化分解などが抑制され、AN 選択率が向上したと考察した。

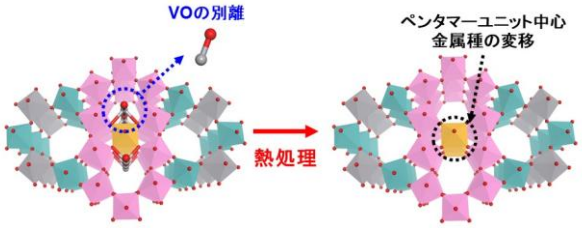


Figure 3. 熱処理中の構造変移モデル

1) S. Ishikawa, T. Murayama, W. Ueda, *Catal. Today.*, **238**, 35-40 (2014)

Environmental chemistry

[1E04-1E07] Environmental chemistry

Chair:Masaru Ogura(The Univ. of Tokyo)

Thu. Oct 27, 2022 10:30 AM - 11:30 AM Room-E (12E Conf. room)

[1E04] Mechanistic investigation of the low-temperature NO_x reduction reaction under the application of an electric field

○Chihiro Ukai[1], Ayaka Shigemoto[1], Takuma Higo[1], Yuki Narita[1], Toru Uenishi[2], Yasushi Sekine[1]
（1. Waseda Univ., 2. Toyota Motor）

10:30 AM - 10:45 AM

[1E05] Low-temperature CO oxidation observed at Ni-decorated RuO_2 epitaxial layer

○Risa Ichihashi[1], Akira Oda[1], Yuta Yamamoto[1], Kyoichi Sawabe[1], Atsushi Satsuma[1] （1. Nagoya University）

10:45 AM - 11:00 AM

[1E06] Development of platinum-base metal composite catalyst for exhaust purification under oxygen-rich conditions

○Kosuke Morijiri[1], Katsutoshi Sato[1], Hiroshi Yamada[1], Katsutoshi Nagaoka[1] （1. Nagoya University）

11:00 AM - 11:15 AM

[1E07] Gas diffusion and reaction in the catalyst pore

○Ren Kato[1], Katsutoshi Sato[1], Katsutoshi Nagaoka[1], Hiroshi Yamada[1], Yohei Kinoshita[2], Takahiro Hayashi[2] （1. Nagoya University, 2. Toyota Motor Corp.）

11:15 AM - 11:30 AM

電場印加時の低温 NO_x 還元反応のメカニズム解明

（早稲田大学*・トヨタ自動車**）○鵜飼（うかい） 千尋（ちひろ）*・重本（しげもと） 彩香（あやか）*・
比護（ひご） 拓馬（たくま）*・成田（なりた） 優希（ゆうき）*・植西（うえにし） 徹（とおる）**・関根（せきね） 泰（やすし）*

1. 緒言

三元触媒(Three-Way Catalyst: TWC)は自動車の排出ガスに含まれる有害成分 NO_x, HC, CO を無害な成分に転換する．現在普及しているモーター併用の自動車はコールドスタートを頻発し，排出ガスが低温化している [1]．しかし，低温では三元触媒は動作温度に到達せず，従来の触媒反応システムでは浄化が不十分である．そのため，低温でも三元触媒が駆動する排出ガス浄化システムの開発が求められている．

また，当研究室では電場触媒プロセスの検討を進めている．電場触媒プロセスとは，触媒層上下に挿入した電極から直流電流を印加することで電場を形成し，従来の触媒反応では実現しなかった低温反応を促進する非在来型の触媒反応である．

そこで我々は，三元触媒反応に電場触媒プロセスを適用することで低温での高活性・高選択性な NO_x 還元反応を目指し，メカニズム解明を行った．

2. 実験

担体 $Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$ はクエン酸錯体重合法により調製し，0.5wt%の Pd を蒸発乾固法により担持した．触媒活性評価は固定床常圧流通式反応器を用いて行った．触媒量は 200, 80 mg とした．全流量を 100 mL min^{-1} に設定し，前処理として 773 K において 5%O_2+Ar を 15 分間供給した後，5%H_2+Ar を 15 分間供給した．反応全流量を 200 mL min^{-1} に設定し，キャリアガスを Ar として反応ガスを Table 1 に示す組成で供給した．反応炉温度を 338–573 K の範囲で段階的に昇温させ，各温度における出口ガスを GC-TCD, GC-FID, NO_x analyzer(化学発光法)を用いて測定した．電場中で触媒活性を評価する場合には，1.5, 3.0 mA の直流電流を印加し，応答電圧をオシロスコープで測定した．次に，NO-C_3H_6 雰囲気で分圧変化試験を行った．触媒量を 80 mg とし，電場印加時は 393 K, 非印加時は 490 K に設定した．C_3H_6 を 500 ppm で一定とし，NO 濃度を 2100–300 ppm で変化させた．NO を 2500 ppm で一定とし，C_3H_6 は 100–500 ppm で変化させた．*In-situ* IR 測定では，活性試験と同様の前処理を行い，FT/IR-6200 を用いて 500 ppm C_3H_6 (Ar balance)→4500 ppm NO (Ar balance)交互供給試験を行った．触媒量は 160 mg，反応全流量は 100 mL min^{-1} とした．電場印加時は 373 K，非印加時は 448 K にセル温度を設定した．

Table 1 Gas composition in activity tests.

パターン	NO / ppm	CO / ppm	C_3H_6 / ppm	O_2 / ppm	H_2O / vol%
TWC 雰囲気	2500	3000	500	2500	7
NO-CO	2500	3000	-	250	7
NO-C_3H_6	2500	-	500	1000	7

3. 結果および考察

TWC 雰囲気下の触媒活性試験の結果，電場を印加することで低温での NO 還元活性が発現した。また，全温度域で N_2 選択率がほぼ 100%となり，CO, C_3H_6 転化率も向上した．このことから，電場印加により低温での三元触媒活性が向上したことが分かった．次に電場 TWC 反応の主反応を特定するために，NO-CO-O_2-H_2O, NO-C_3H_6-O_2-H_2O 雰囲気に TWC 雰囲気を分割した．その結果，NO 転化率と N_2 選択率について，TWC 反応と NO-C_3H_6-O_2-H_2O 反応の挙動が類似した．したがって，TWC 反応の主反応は NO-C_3H_6 反応であると分かった．

そこで，NO-C_3H_6 反応における電場印加の効果を解明するため，NO-C_3H_6 雰囲気で電場印加時と非印加時で分圧変化試験を行った．電場非印加時の NO 転化速度は NO, C_3H_6 分圧に負に依存した一方で，電場印加時は正に依存した．よって，電場印加により NO と C_3H_6 の表面反応が進行することが分かった．

NO-C_3H_6 反応のメカニズムを解明するため，*in-situ* IR 測定において C_3H_6→NO 交互供給試験を行った．C_3H_6 供給後，電場印加時にのみ 1700–1880 cm^{-1} に C=O と 2100 cm^{-1} に Pd^0-CO のピークが観察された [2]．ここで，反応雰囲気中に酸素源はなく，酸素源は触媒担体のみであった．つまり，電場印加により触媒担体の表面格子酸素が活性化され，C_3H_6 の部分酸化種 $C_xH_yO_z$ が生成したと考えられる [3]．さらに，NO 供給後，C=O と Pd^0-CO のピークが消失した．ここで，Burch らは，炭化水素の部分酸化種が NO_x 還元反応において重要な中間体であることを明らかにしている [4]．このことから，生成した $C_xH_yO_z$ が NO を還元したと考えられる．

以上より，電場印加時の NO-C_3H_6 反応のメカニズムを Figure 1 に示す．まず NO が NO_2^-/NO_3^-として，同時に C_3H_6 が触媒表面に吸着する．C_3H_6 は触媒担体の表面格子酸素により $C_xH_yO_z$ に酸化される．最後に，NO_2^-/NO_3^-と $C_xH_yO_z$ が反応して最終生成物 N_2, CO_2, H_2O を生成する．一方，電場非印加時には NO と C_3H_6 が触媒表面に吸着するのみで，NO-C_3H_6 反応は進行しない [5]．

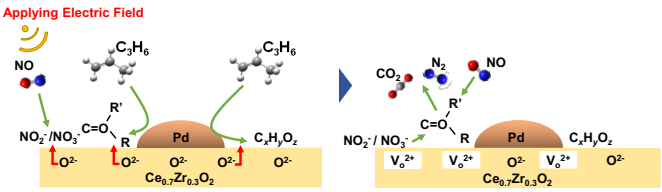


Figure 1 Predicted reaction mechanism of NO-C_3H_6 reaction on 0.5wt%Pd/$Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$.[5]

1) J. Gao *et al.*, *Appl. Thermal Eng.*, 2019, **147**, 177.
2) M. Haneda *et al.*, *J. Catal.*, 2002, **206**(1), 114.
3) K. Takise *et al.*, *Appl. Catal. A, Gen.*, 2019, **573**, 56.
4) R. Burch *et al.*, *Appl. Catal. B Environ.*, 2002, **39**, 283.
5) A. Shigemoto *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, 2022, **12**, 4450.

Ni 担持 RuO_2 エピタキシャル層上で観測される低温 CO 酸化活性

(名古屋大[*1]) ○壱橋里紗[*1]・織田 晃[*1]・山本悠太[*1], 沢邊恭一[*1]・薩摩 篤[*1]

1. 緒言

RuO_2 表面は高い酸素親和性と酸化還元活性に由来する触媒特性を示す. Rutile 型構造を有する担体上で特異に生成する RuO_2 ヘテロエピタキシャル層は, 特に, CO 酸化反応[1)]や N_2O 分解反応[2)]に対して優れた触媒性能を示し, 近年注目されている.

金属酸化物への異種金属ドープは触媒性能をチューニングする代表的手法の一つである. これまでに RuO_2 ナノ粒子やバルク構造への 3d 金属ドープにより, OER 活性が劇的に向上するなど, 注目に値するドープ効果が数多く報告されている.[3)] RuO_2 エピタキシャル層への 3d 金属ドープには, ナノ粒子やバルクへの金属ドープとは異なるユニークな効果が期待される. しかし, RuO_2 エピタキシャル層への異種金属ドープの効果は一切検討されてこなかった. 理由は 2 つある. 1) 複合酸化物エピタキシャル層の設計指針がなかった. 2) エピタキシャル成長層の原子レベルの直接観察や構造解析が極めて困難であった.

本研究では, rutile-TiO_2 へ Ru 硝酸塩と 3d 金属硝酸塩を共含浸し, 大気焼成するだけで, $RuMO_x$ 複合酸化物エピタキシャル層が自発的に形成する新現象を見出した. Ni ドープにより, Ru 触媒において既報で最も高い低温 CO 酸化活性が発現することを見出し, その要因となる構造因子を XAFS, HAADF-STEM 観察, XPS, 及び H_2-TPR により究明した.

2. 実験

触媒調製. Rutile-TiO_2 に 5 wt%の $Ru(NO_3)_2$ と 0.5 wt%の $M(NO_3)_x$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) を共含浸し, 300℃で 4 時間大気焼成を行い, 種々の共担持触媒を得た. 以後, 5Ru+0.5M/r-TiO_2 と称する. 比較触媒として 5 wt%の $Ru(NO_3)_2$ あるいは 0.5 wt%の $Ni(NO_3)_2$ のみを担持した触媒も得た. 以後, 5Ru/r-TiO_2 及び 0.5Ni/r-TiO_2 と称する.

触媒活性評価. 触媒を反応ガス (0.5% CO, 20% O_2, Ar balance) に曝した. 出口ガスを CO/CO_2 分析計によって計測し, 定常状態での CO 転化率および CO 酸化速度を算出した. TOF は CO 酸化速度を全担持金属仕込み量 (mol) で割りつけた値で定義した.

3. 実験及び考察

Fig. 1 に 5Ru+0.5M/r-TiO_2 の 50℃における TOF を示す. 3d 金属の共担持により TOF が飛躍的に向上した. 特に, 5Ru+0.5Ni/r-TiO_2 で最大 49.4 $mol/mol_{metal}/h$ が観測された. 一方, 0.5/r-TiO_2 はほとんど活性を示さなかった (< 1 $mol/mol_{metal}/h$). 従って, 5Ru+0.5Ni/r-TiO_2 の高い活性は Ru と Ni の共担持によって特異に発現する.

共担持効果の要因の理解を目的として, Ni K-edge XAFS 測定を行った. 得られたスペクトルの EXAFS 領域をウェーブレット変換し, 解析した結果, Ni–(O)–Ru 後方散乱が明瞭に観測された. これは, Ni と Ru から成る複合酸化物が r-TiO_2 上で形成したことを意味する.

Fig. 2 に 5Ru/r-TiO_2 及び 5Ru+0.5Ni/r-TiO_2 の HAADF-STEM 像を示す. どちらの触媒においても, r-TiO_2 の (110) 格子縞に沿って輝点が数層並んでいる様子が確認された. これは RuO_2 エピタキシャル層の形成を意味する (Fig. 2, 点線枠). この結果から, Ni ドープ後も RuO_2 エピタキシャル層が維持されていることが示された.

Ni 複合化が反応機構へ及ぼす影響を理解するため, 反応次数の解析, 比較を行った. Ni ドープにより, CO の反応次数にほとんど変化はなかったが, O_2 反応次数は+0.17 から+0.50 へ増加した. この結果は, 吸着酸素を利用した酸化反応機構の寄与が増加したことを示唆している. アレニウスプロットから得られた 5Ru+0.5Ni/r-TiO_2 の見かけの活性化エネルギーは 5Ru/r-TiO_2 に比べ, 22 kJ/mol 低くなっていた. 本講演では, 自発的に生じる複合化現象が触媒活性, 反応機構に及ぼす影響について詳細に議論する.

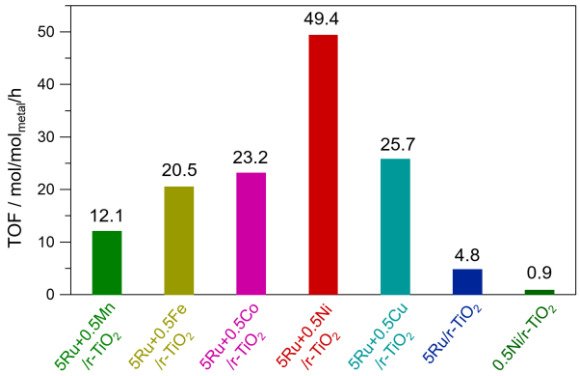


Fig. 1 5Ru+0.5M/r-TiO_2, 5Ru/r-TiO_2, 及び 0.5Ni/r-TiO_2 の 50℃における TOF.

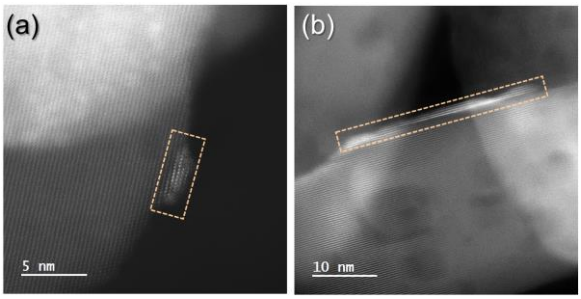


Fig. 2 (a) 5Ru/r-TiO_2 (b) 5Ru+0.5Ni/r-TiO_2 の HAADF-STEM 像.

1) Li, H. et. al., *ACS Catal.*, 8, 5526 (2018).
2) Lin, Q. et. al., *J. Matter. Chem. A.*, 2, 5178 (2014).
3) Chen, S. et. al., *ACS Catal.*, 10, 1152 (2020).

酸素過剰条件での排ガス浄化活性向上を目指した白金–汎用金属複合触媒の開発

名古屋大学 ○森尻 康介・佐藤 勝俊・山田 博史・永岡 勝俊

1. 緒言

三元触媒は自動車排ガスに含まれる有害成分である窒素酸化物（NO_x），炭化水素（HC），一酸化炭素（CO）を同時に浄化する触媒である．今後の自動車需要の推計では，ハイブリッド車の占める割合が増加することが予測されているが，ハイブリッド車は排ガスの温度が低く，また，燃費の向上のために酸素過剰条件で運転されるため，NO_x の還元にとっては不利な条件となってしまう．現状ではこの問題に対応するために触媒に多量の貴金属が使用されている．この様な背景から本研究では，低温度域で高い排ガス浄化活性を示し，かつ酸素過剰条件下で高い NO_x 還元性能をもつ，貴金属使用量を削減した自動車排ガス浄化触媒の開発を目的とした．これまでに本研究室では少量の貴金属と汎用金属の複合化に注目した検討を行っており，PtとCoを複合化することで，同担持量の Pt 触媒よりも高い触媒活性を示すことを見いだしている[1]．本研究ではさらなる活性向上を目指し，Pt と複合化させる第二金属（汎用金属）の組み合わせについて検討を行った．

2. 実験方法

活性成分の硝酸塩水溶液（$[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ もしくは Fe, Ni, Zn, Cu, Co の硝酸塩，またはその両方）に γ-Al_2O_3 を懸濁させ，撹拌した．その後，減圧により溶媒を蒸発，乾燥させ，450 °C で焼成することで目的の触媒を得た．金属担持量は Pt が 0.1 wt%，汎用金属が 1 wt%とし，一部汎用金属は担持量の異なる組成の触媒を調製した．活性測定には固定床流通式反応装置を用いた．反応ガスとして自動車排ガスを模した，NO: 500 ppm，C_3H_6: 400 ppm，CO: 5000 ppm，O_2: 1900~6200 ppm を含む He 混合ガス（総流量 200 cc/min）を流通させた．酸素濃度の指標として $\lambda = ([NO]+2[O_2])/([CO]+9[C_3H_6])$を用いた．$\lambda = 1$（$O_2$: 4050 ppm）において，50 °C から 600 °C まで 10 °C/min で昇温する測定（λ 一定条件）と，$\lambda = 1$ で 50°C から 400°C まで 10 °C/min で昇温したのち，400°C で λ を 0.5 から 1.5 の範囲で変化させる測定（λ 変化条件）を行った．

3. 結果および考察

λ 一定条件における NO 転化率の測定結果を Fig. 1 に示す．Zn 以外の汎用金属と複合化させることで Pt モノメタルよりも高い NO 還元活性が発現した．特に CuPt が他の複合触媒に比べて高い NO の還元活性を示した．これは Cu 自体のもつ優れた NO 還元特性が反映されたためと考えられる．

Fig. 2 に λ 変化条件（$0.5 \leqq \lambda \leqq 1.5$）における NO 転化率の測定結果を示す．酸素過剰時（$\lambda > 1$）に注目すると，汎用金属によって NO 還元活性は大きく異なり，特に CoPt が高い NO 転化活性を示すことが分かった．CoPt 触媒において，Co と Pt は合金構造を形成していることがわかっており[1]，この合金構造が酸素過剰条件下での NO 還元に対しても有用である可能性が示された．

当日の発表では，上記実験結果から有望だと考えられる汎用金属の担持量を変化させ，その影響について検討した結果についても報告する．

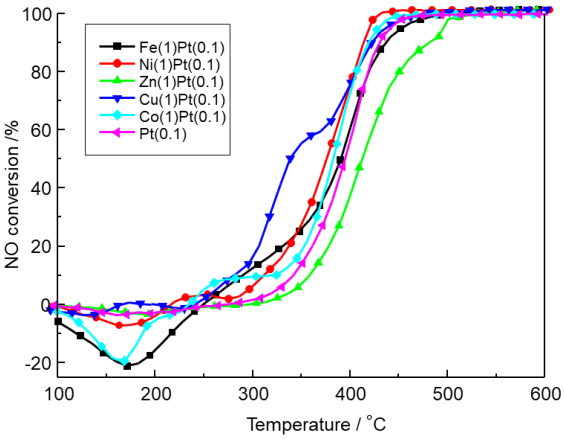


Fig. 1. λ 一定条件における NO_x 転化率.

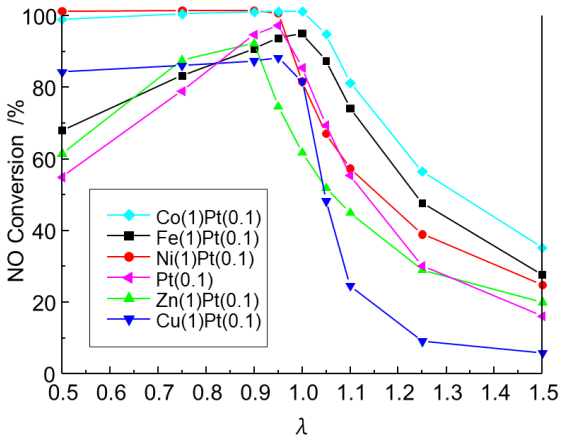


Fig. 2. λ 変化条件における NO_x 転化率.

【参考文献】

[1] Sato, K. et al., *ChemPlusChem* **2019**, 447– 456

触媒担体の細孔構造がガスの拡散と反応に与える影響

（名古屋大*・トヨタ自動車**）○加藤廉*・佐藤勝俊*・永岡勝俊*・山田博史*
木下洋平**・林 高弘**

1.緒言

触媒内のガスの拡散現象を解明することで，触媒貴金属を適切な位置に適切な量を担持することができ，担持量の削減に繋がる．触媒担体にはメソ孔である一次細孔とマクロ孔である二次細孔が存在する．一次細孔内の拡散は反応する活性点までの拡散である．二次細孔内の拡散は一次細孔入口までの拡散である．そのため，一次細孔と二次細孔の比率によって，ガスの拡散量と反応量の関係が変化すると考えられる．本発表では二次細孔の空隙率がガスの拡散と反応に与える影響を検討した．

2.実験

Pd を担持したセリアジルコニア(Pd/CZ)粉末をディスク状に圧力成形し，一次細孔のみのサンプルを作成した．反応が生じないサンプルとして CZ 粉末のみを圧力成形したサンプルも作成した．また加熱すると熱分解を起こす細孔形成剤を一定量混ぜ合わせることで，一次細孔と二次細孔を両方含むサンプルを作成した．細孔形成剤の量のみを変化させることで，各サンプルの触媒量を固定し，二次細孔空隙率を変化させた．作成したサンプルを Fig. 1 のように Wicke-Kallenbach 型セル内に接着剤を用いて固定した．実験ではサンプルによって区切られた二つの部屋にそれぞれ目的成分ガスである CO とスイープガス O_2 を供給した．温度は 200 °C とし，CO の酸化反応を検討した．サンプルの部屋 1 と部屋 2 における CO と CO_2 の濃度を測定した．部屋 2 の濃度と出口流量とサンプル面積から透過量[mol/s・m2]を算出し，二次細孔空隙率と比較した．

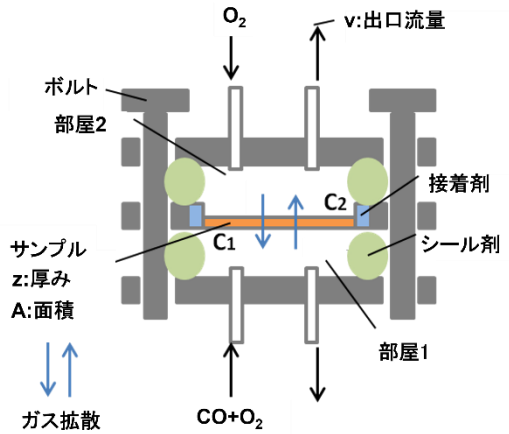


Fig. 1. Wicke-Kallenbach 型セル．

3.実験結果および考察

二次細孔空隙率 0%,13%,29%,37%に対する透過量のグラフを Fig. 2 に示す．Fig. 2 には CZ サンプルにおける CO の透過量と，Pd/CZ サンプルにおける CO+CO_2 の透過量を示している．CZ サンプルと Pd/CZ サンプルの両方の場合において，二次細孔が形成されたときに，ガスの透過量は増加した．これはガスのサンプル内の拡散性が向上したためだと考えられる．また．CZ サンプルと Pd/CZ サンプルでは透過量に大きな差はみられなかった．

同様に二次細孔空隙率に対する反応率のグラフを Fig. 3 に示す． Fig. 3 には透過した CO，CO_2 から算出される反応率として CO_2/(CO+CO_2)の値を載せている．Fig. 3 より，反応率は二次細孔空隙率が 0%における値が一番大きくなった．これは一次細孔量比率が大きくなったことにより，一次細孔近傍を透過するガス量が増えたため，反応量が増えたと考えられる．二次細孔空隙率 13%,29%の場合は，0%の場合と比べて反応率は低下した．これは二次細孔が生じることで，ガスが二次細孔内を積極的に透過し，反応の活性点に至るガス量が少なくなるからだと考えられる．二次細孔空隙率 13%,29%では反応率に大きな変化はなかったが，37%の場合は反応率が増加した．そのため空隙率 29%と 37%の間では，拡散量と反応量の変化点がある可能性がある．そこで COMSOL Multiphysics を使用し，モデル化と解析を進めていこうと考えている．

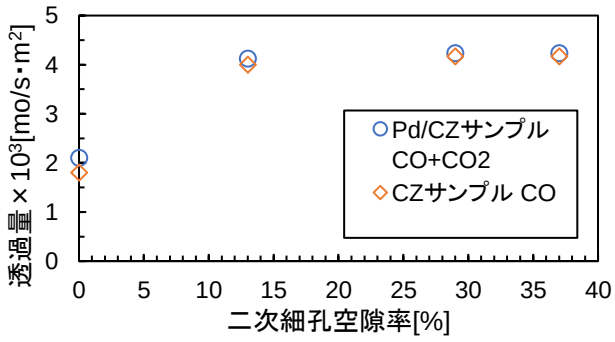


Fig. 2. 二次細孔空隙率と透過量．

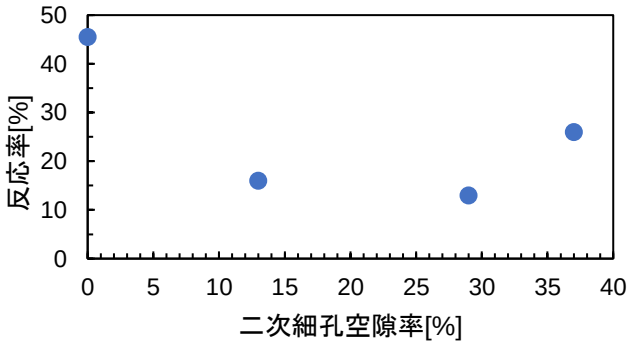


Fig. 3. 二次細孔空隙率と反応率．

Functional materials

[1E08-1E11] Functional materials (1)

Chair:Ryota Osuga(Tohoku Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 1:00 PM - 2:00 PM Room-E (12E Conf. room)

[1E08] Theoretical chemical investigation of the proton adsorption properties of Keggin-type polyacids and their governing factors

○Hiromu Akiyama[1], Hiroshi Sampei[1], Masahiro Yamaguchi[1], Chinami Takashima[1], Hiromi Nakai[1], Shuhei Ogo[2], Tadaharu Ueda[2], Yasushi Sekine[1] （1. Waseda Univ., 2. Kochi Univ.）

1:00 PM - 1:15 PM

[1E09] Investigation on degradation mechanism of amine on SiO_2 support during CO_2 adsorption-desorption process.

○Kodai Tanaka[1], Hajime Hojyo[1], Hisahiro Einaga[1] （1. Kyushu university）

1:15 PM - 1:30 PM

[1E10] Formation of spherical zirconia particles via thermal treatment of zirconium alkoxides in 1,4-butanediol

○Shinji Iwamoto[1], Hitomi Igarashi[1], Tetsuya Kojima[1], Fuya Sugiyama[1] （1. Gunma University）

1:30 PM - 1:45 PM

[1E11] Synthesis of MFI zeolite-encapsulated metal NPs by dry gel conversion method and its application for catalytic reactions

○Misaki Endoh[1], Nodoka Nakatani[1], Ye Jianan, Kentaro Kimura[1], Hiroyasu Fujitsuka[2], Teruoki Tago[1] （1. Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2. Department of Chemical Engineering, Kyoto University）

1:45 PM - 2:00 PM

ケギン型ポリオキソメタレートへのプロトン吸着における支配因子の理論化学的検討

（早稲田大学*・高知大学**）○秋山 広夢*・三瓶 大志*・山口 正浩*・髙島 千波*・中井 浩巳*・小河 脩平**・上田 忠治**・関根 泰*

1. 緒言

ポリオキソメタレート(POM)は，アニオン性の無機酸化物クラスター種であり，その構造と組成の変化により化学的性質を容易に制御できることが知られている．POM の中で，ケギン型構造の POM が最も詳細に研究されている。それは，1 個のヘテロ原子 X，12 個のアデンダ金属 M，40 個の酸素 O から構成され，$[XM_{12}O_{40}]^{z-}(XM_{12})$と表される．ケギン型 POM は，その組成を制御するだけで，多電子酸化還元特性および酸性度を容易に制御でき，低級アルカンの酸化反応やクラッキング反応などで幅広く用いられている[1]. また, 液相反応におけるケギン型 POM の酸化還元特性は，溶媒中のカチオンの種類（特にプロトン）や量により変化することが知られている[2]．そのため，ケギン型 POM へのプロトンの吸着特性は，様々な分野における基礎研究から応用研究にわたって, ミクロな現象の理解のために重要である．そこで本研究ではケギン型 POM の構造異性体のうち，最安定な α-体及び， 次に安定で α-体よりも高い反応性を持つ β-体のプロトン吸着特性とその支配因子を検討した．

2. 実験

本研究では Gaussian09 を用いて DFT 計算を行った．交換相関汎関数は M06，基底関数は Lanl2dz を用い, 溶媒としてのアセトニトリルの表現は ε=36.64 とした PCM 法で行った．構造最適化と共に振動数計算を行い，すべての検討構造がエネルギー極小点であることを確認するとともにエントロピーとギブズ自由エネルギーを算出した．また，プロトンの吸着は α, β-体のケギン型 POM の対称性を考慮して非等価な酸素上のみを検討した．プロトン吸着エネルギーは以下のように算出した．

$$E(H_{ad}) = E(H[XM_{12}O_{40}]^{(z-1)} - E([XM_{12}O_{40}]^{z-}) \quad (1)$$

このとき，$E(H_{ad})$, $E(H[XM_{12}O_{40}]^{(z-1)}$, $E([XM_{12}O_{40}]^{z-})$はそれぞれプロトン吸着エネルギー，プロトン吸着後の系のエネルギー，プロトン吸着前の系のエネルギーである．

3. 結果及び考察

まず，最安定なプロトン吸着位置の支配因子を検討した．結果から，α-体では組成によらず単一の吸着位置が安定であったが，β-体では組成により α-体の時の吸着位置から変化することがわかった．しかし，これらの吸着位置の変化はアデンダ金属の種類や価数により整理可能であった．

次に，式(1)により算出したプロトン吸着エネルギーの大小を支配する因子を検討した. ケギン型 POM と電子の親和性は, 四面体構造中の O-M 結合の結合次数 s と価数 z により説明できると知られている[3]. そこで，ケギン型 POM とプロトンの親和性を同様に結合次数 s，価数 z により整理することを志向し，α-体におけるこれらの値を用いて，α-体及び β-体へのプロトン吸着エネルギーの回帰を行った(Fig. 1). このとき，結合次数は経験式により結合距離から算出した値を用いた[4]．結果からこれらのプロトン吸着エネルギーは α-体における s と z により支配されることがわかった．このパラメータは取得が比較的容易であるにもかかわらず, α-体だけではなく, β-体の吸着エネルギーでさえも α-体のパラメータから高精度に予測が可能であった．

以上よりケギン型 POM のプロトン吸着特性は，アデンダ金属の種類や価数, α-体での結合距離など，測定可能なパラメータにより，予測できることがわかった．

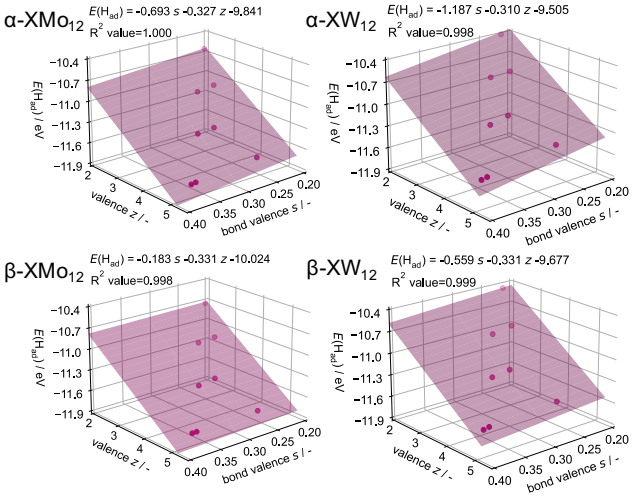


Fig. 1 α, β-XM_{12} プロトン吸着エネルギーの回帰結果

Reference

1) S. S. Wang and G. Y. Yang, *Chem. Rev.*, **115**, 4893 (2015)
2) S. Himeno *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **485**, 49 (2000).
3) K. Nakajima *et al.*, *Inorg. Chem.*, **49**, 5212 (2010).
4) I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Cryst.*, **B41**, 244 (1985).

CO_2吸脱着過程におけるSiO_2担体上のアミン酸化劣化機構の解明

（九州大）○田中（たなか）　滉大（こうだい）・北條（ほうじょう）　元（はじめ）・永長（えいなが）　久寛（ひさひろ）

1. 緒 言

温室効果ガス削減に向けた排ガス中のCO_2分離回収法として、排ガスからCO_2を直接回収する技術（Direct Air Capture：DAC）が注目されている。本研究は、CO_2吸収能があるアミンを多孔質材料に固定した固体吸収剤に着目した。固体吸収剤を利用したプロセスは従来の化学吸収液法と比べ、低エネルギーでアミン再生が可能であり、省エネ・低コスト化が見込まれる。一方で、酸素などの不純物が原因となるアミン劣化が生じ、CO_2吸着量の低下が報告されている。[1)]そこで本研究では赤外分光法や熱重量分析法を用いて、より化学的安定性の高い新規のアミン開発を目指し、アミン酸化劣化機構の解明を行った。

2. 実 験

<u>試料調製</u>　多孔質担体として SiO_2、アミンは$(CH_3O)_3SiC_3H_6NHC_2H_4NH_2$を用いた。
SiO_2：アミン：水＝1：0.7：0.35 の重量比で秤量し、含侵法によりアミノシラン修飾吸着剤を調製した。また空気流通下で TG-DTA を行い、吸着剤の熱安定性を評価した。
<u>FTIR 測定</u>　吸着剤を 20 φのディスクに成形、日本分光 FTIR により FTIR 測定（透過法）を行った。ガスの流速はすべて 15 mL/min とした。

3. 結果と考察

25 ℃におけるCO_2吸着等温線より、調製した吸着剤がCO_2吸着能を示すことを確認した。図 1 にCO_2流通下 25 ℃における同試料の *in situ* FTIR スペクトルを示す。吸着剤にCO_2を接触させると、NH_2種に帰属される FTIR バンド（$\bar{\nu}$＝1600 cm^{-1}）が消失し、COO^-種に帰属されるバンド（$\bar{\nu}$＝1580 cm^{-1}）が観測されており、アミン基へのCO_2吸着が確認された。また、TG-DTA より、空気中 200 ℃付近でSiO_2上のアミノシランが酸化分解すること、さらに、CO_2/H_2O/Air 流通下で 60-150 ℃に加熱しても、アミノシランが分解しないことが *in situ* FTIR 測定より明らかとなった。

図 2 に Air/CO_2/H_2O 流通下、吸着剤を 80 ℃下に加熱した際の *in situ* FTIR スペクトルを示す。処理時間が数日間経つと、C=O または C=N 種に帰属されるバンド（$\bar{\nu}$＝1670 cm^{-1}）が出現し、時間とともに強度が増大しており、吸着剤の経時的な酸化劣化が観測された。

純酸素流通下で同様に *in situ* FTIR 測定を行ったところ、上記と同様なスペクトル変化が見られた。さらに水蒸気を共存させると、前述の二つの条件と比べ、C=O/C=N 種のバンド強度の生成速度が増加した。以上の結果より、吸着剤は酸素により酸化され、水蒸気により酸化劣化が促進されることが示された。

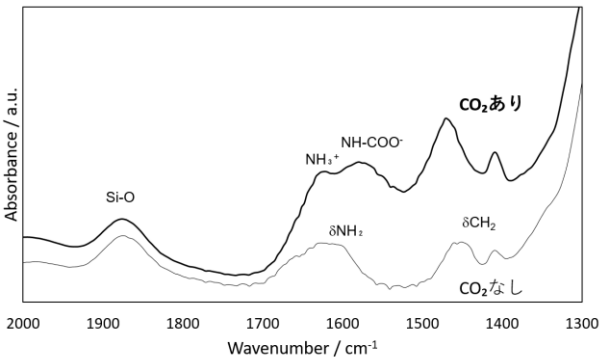


図 1 CO_2吸着前後の FTIR スペクトル

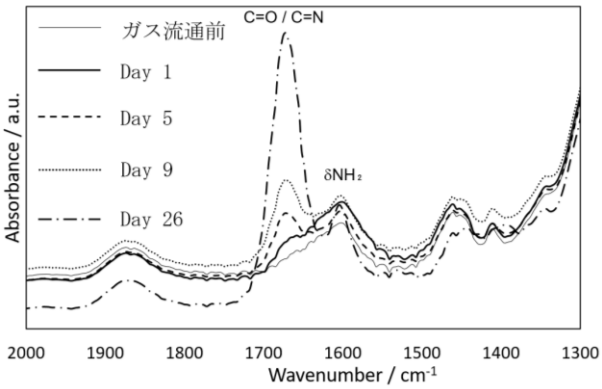


図 2 Air/CO_2/H_2O 流通下の FTIR スペクトル

1) A. Heydari-Gorge., Y. Belmabkhout., A. Syari., Microporous and Mesoporous Materials. 2011, 145, p.146-149

ジルコニウムアルコキシドの 1,4-ブタンジオール中での加熱処理による球状ジルコニア粒子の生成

（群馬大理工）○岩本伸司・五十嵐 瞳・小島徹也・杉山歩哉

1. 緒 言

ジルコニウムテトラ-*n*-プロポキシド（ZNP）を 1,4-ブタンジオール（1,4-BG）中，300 °C で 2 h 加熱することで，ナノ結晶が凝集したメソ孔をもつ真球状の粒子を得られることが見出されている[1,2]。本研究では様々な条件で得られた生成物の物性測定を行い，球状粒子の生成過程の解明を試みた。

2. 実 験

ZNP を 1,4-BG に加え，オートクレーブ中，2.5 °C/min で所定温度（250–300 °C）まで昇温し，その後，その温度で 0–2 h 保持した。放冷後に得られた生成物をアセトンで洗浄，風乾したのち，種々の物性測定を行った。

3. 結果と考察

図 1 には生成物の XRD 測定結果および SEM 像を示す。250 °C で 2 h 加熱して得られた生成物では低角度域にシャープなピークがみられたが，ZrO_2 結晶のピークはみられなかった。これに対し，270 °C で 2 h，300 °C で 0 h または 2 h 加熱して得られた試料ではいずれも正方晶系ジルコニアのピークがみられた。一方，SEM 観察では，300 °C で 2 h 加熱した試料では球状粒子がみられたが，270 °C で 2 h あるいは 300 °C で 0 h 加熱した試料では，大部分が不定形であった。これらの結果から，ジルコニアの結晶化は 250～270 °C でおこり，その後 300 °C での加熱により徐々に球状粒子が形成されることが示唆された。図 2 にはこれらの試料の TG 測定結果を示す。いずれの試料でも有機物の分解・燃焼によると考えられる重量減少が確認されたが，これらの重量減少量は，加熱温度が高く，また加熱保持時間が長いほど小さくなった。IR 測定では，270 °C で 2 h，あるいは 300 °C で 0 h 保持して得られた生成物では CH 種および OH のピークがみられたが，300 °C で 2 h 加熱後の試料ではこれらのピークが小さくなった。これはジルコニアの結晶化がおこった初期の段階では ZNP や 1,4-BG 由来の C_3，C_4 の化学種が ZrO_2 表面に結合していたが，このうち 1,4-BG 由来の化学種が 300 °C での加熱により脱離したためと考えられる。加熱後，得られた生成物の液体中の成分を調べたところ，300 °C で 0 h 加熱後の試料では 1,4-BG が残存していたが，300 °C で 2 h 加熱後では 1,4-BG はほとんどみられず，かわりに THF と水が生成した。また，プロパノール，3-ブテン-1-オール，さらに C_7 炭化水素が認められた。C_7 炭化水素は 300 °C での保持時間が長くなると生成量が増大し，液相中では疎水性-親水性の液-液界面が形成されると考えられる。一方，300 °C での保持時間が長くなると ZrO_2 ナノ結晶の 1,4-BG 由来の表面化学種が減少し，表面特性は次第に疎水性に変化すると考えられる。このような表面が疎水性のナノ結晶が疎水性の液相中で凝集することで多孔性の球状粒子が形成されると考えられる。

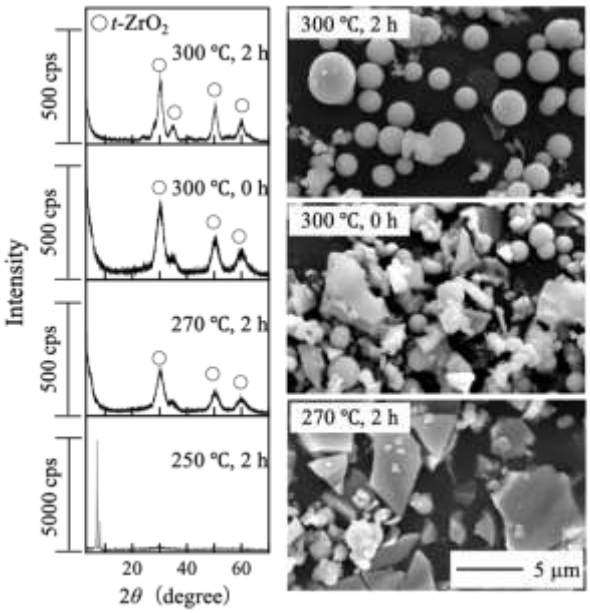


図 1　生成物の XRD 測定結果および SEM 像.

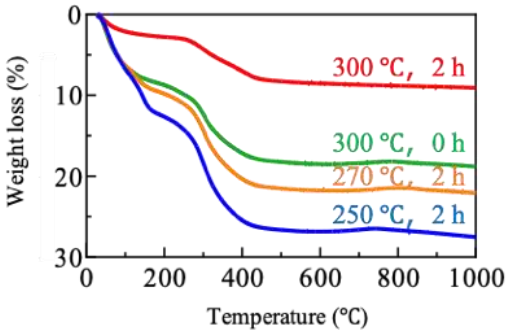


図 2　生成物の TG 測定結果.

1) S. Kongwudthiti, P. Praserthdam, P. Silverston, M. Inoue, *Ceram. Intern.*, **29**, 807 (2003).
2) F. Sugiyama, S. Iwamoto, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **128**, 410 (2020).

固相転換法による MFI ゼオライト内包金属微粒子触媒の開発と触媒反応への応用

(東工大*・京大**)○遠藤海咲*・中谷のどか*・叶家楠・木村健太郎*・藤墳大裕**・多湖輝興*

1. 緒言

金属微粒子担持ゼオライト触媒は、金属触媒能に加えてゼオライト由来の固体酸触媒能と分子ふるい能を有するため、様々な触媒反応に用いられている。一方、従来の含浸法で調製した金属担持ゼオライト触媒は、金属微粒子が主にゼオライト結晶外表面近傍に固定化されるため、金属成分に対する分子ふるい能が十分に機能しない。さらに、金属微粒子は熱によりシンタリングしやすく、活性が低下する。これらの問題点を解決する方法として、当研究室では金属微粒子をゼオライト粒子内に固定化したゼオライト内包金属微粒子触媒に着目している。同触媒は、内包構造による分子ふるい能の賦与、および金属微粒子の耐熱安定性の向上が期待される [1,2]。これまでに、油中水滴型エマルションを利用した内包構造触媒の調製を報告してきたが、より簡便で汎用性が高い調製法として、本研究では固相転換法によるゼオライト内包金属微粒子触媒の調製を実施した。同法より調製した MFI ゼオライト内包 Pt 微粒子触媒について、内包 Pt 微粒子に対する分子ふるい能と耐熱安定性を報告する。

2. 実験

固相転換法による、MFI ゼオライト内包 Pt 微粒子触媒(Pt@MFI)の調製では、まず、市販 MFI (HSZ-840NHA) に Pt 溶液を含浸担持した Pt/MFI を作製した。次いで、Pt/MFI を 3-アミノプロピルトリメトキシシラン(APTMS)水溶液に添加し、2.5h 攪拌した。同溶液にケイ酸溶液 (Si 源) とアルミン酸ナトリウム溶液 (Al 源) を滴下・混合し、APTMS を修飾した Pt/MFI の表面にアモルファス SiO_2-Al_2O_3 層を形成させた (Pt/MFI@SiO_2-Al_2O_3)。滴下した溶液中の Si/Al 比は、ゼオライトの Si/Al 比と同じである。得られた Pt/MFI@SiO_2-Al_2O_3 を回収・乾燥させた後、粉末状の Pt/MFI@SiO_2-Al_2O_3 に構造規定剤(テトラプロピルアンモニウムヒドロキシ TPAOH)水溶液と NaOH からなる混合溶液を含浸させ、乾燥処理によりドライゲルを得た。その後、オートクレーブを用いてドライゲルのゼオライト転換 (453 K, 12 h) を行い、洗浄、焼成により Pt@MFI を得た。得られた試料の結晶性は粉末 X 線回折法 (XRD) と窒素吸着法により評価し、MFI ゼオライトの形態観察と Pt 粒子径測定は、走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) と透過型電子顕微鏡 (TEM) により実施した。Pt 微粒子の固定化場所の評価は、分子サイズの異なる芳香族 (1,3,5-トリメチルベンゼン TMB、トルエン TOL) の水素化反応により実施した。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 に、基材 MFI、Pt 担持 (Pt/MFI) 、アモルファス層形成 (Pt/MFI@SiO_2-Al_2O_3) およびゼオライト転換 (Pt@MFI) の各段階における窒素吸脱着等温線、BET 比表面積とミクロ孔容積を示す。アモルファス SiO_2-Al_2O_3 層の形成により窒素吸着量と比表面積が大きく減少したことから、一部の細孔の閉塞が示唆された。固相転換処理により窒素吸着量と比表面積が向上したことから、同アモルファス層が MFI ゼオライトへ転換されたと考えられる。TEM の観察結果より (Fig.2) 、熱処理 (600℃, 2h) 後の Pt@MFI の Pt 平均粒子径は約 5 nm であるのに対し、同様の処理を行った Pt/MFI 上の Pt 平均粒子径 は約 9 nm であることがわかった。この結果より、Pt@MFI の内包構造が Pt の熱凝集を物理的に抑制していることが示唆された。

Pt 微粒子の固定化場所を検証するため、分子サイズの異なる芳香族の水素化反応を実施した。水素化反応の結果を Table 1 に示す。分子サイズが MFI 細孔径より小さい TOL の水素化反応では、Pt/MFI と Pt@MFI は同程度の水素化活性を示した。一方、分子サイズが細孔径より大きい TMB の水素化反応では、Pt/MFI と比較し、Pt@MFI の水素化活性は著しく低い。これは、TMB が MFI の細孔径より大きく金属へのアクセスが困難であったことに起因し、Pt@MFI の Pt 微粒子がゼオライト粒子内へ固定化されていることを示す。以上より、含浸法と固相転換法を組み合わせた簡便な方法により、耐シンタリング性と分子ふるい能に優れたゼオライト内包金属微粒子内包触媒の調製に成功した。

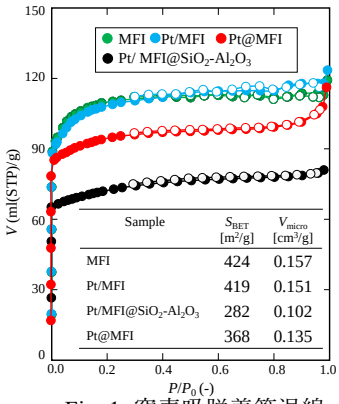


Fig. 1 窒素吸脱着等温線

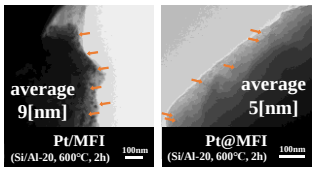


Fig. 2 TEM 像

Table 1 水素化反応結果

Sample	原料	水素化生成物収率[mol%]
Pt@MFI	(TOL)	2.27
Pt/MFI	(TOL)	3.15
Pt@MFI	(TMB)	**0.16**
Pt/MFI	(TMB)	**5.51**

本研究の一部は科研費、および戦略的国際共同研究プログラム (JST, SICORP) の支援にて実施した。

[1] Kobayashi, T., et al., Chem. Eng. J., 377, 120203 (2019).
[2] Fujitsuka H., et al., Catal. Today, 375, 360 (2021).

Functional materials

[1a0512-16] Functional materials (2)

Chair:Satoshi Inagaki(Yokohama National Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 2:15 PM - 3:30 PM Room-E (12E Conf. room)

[1E12] Direct synthesis of Ru-containing MFI zeolite and its catalytic activity for methane oxidative conversion

○Muyuan Yu[1], Shuhei Yasuda[2], Toshiki Kaseguma[1], Takeshi Matsumoto[2], Junko N Kondo[2], Toshiyuki Yokoi[2] （1. School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, 2. Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology）

2:15 PM - 2:30 PM

[1E13] Synthesis of Cr-containing MFI zeolite and its catalytic activity

○Toshiki Kaseguma[1], Shuhei Yasuda[1], Muyuan Yu[1], Junko N. Kondo[1], Toshiyuki Yokoi[1] （1. Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology）

2:30 PM - 2:45 PM

[1E14] Synthesis of zeolites with Al pair sites and evaluation of ion-exchange properties for Sr^{2+} cations

○Yoshiyasu Imanishi[1], Mizuho Yabushita[1], Ryota Osuga[1], Sachiko Maki[1], Kiyoshi Kanie[1], Toshiyuki Yokoi[2], Atsushi Muramatsu[1] （1. Tohoku university, 2. Tokyo Institute of Technology）

2:45 PM - 3:00 PM

[1E15] Impact of acid treatment on titanosilicate with different preparation methods and its catalytic properties

○Shunsuke Yamada[1], Shuhei Yasuda[1], Takeshi Matsumoto[1], Junko N Kondo[1], Yoshihiro Kon[2], Toshiyuki Yokoi[1] （1. Tokyo Institute of Technology, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(AIST)）

3:00 PM - 3:15 PM

[1E16] Investigation on the surfactant effect on the syntheses and properties of various 8-membered ring zeolites

○Masafumi Kamidate[1], Yuuta Iga[1], Masato Sawada[1], Takeshi Matsumoto[1], Shuhei Yasuda[1], Junko N. Kondo[1], Toshiyuki Yokoi[1] （1. Tokyo Institute of Technology ）

3:15 PM - 3:30 PM

Ru 含有ゼオライトの直接合成および酸化的メタン転換活性

（東京工業大）○于（う） 牧遠（ぼくえん）・保田（やすだ） 修平（しゅうへい）・仲熊（かせぐま） 俊紀（としき）・松本（まつもと） 剛（たけし）・野村（のむら） 淳子（じゅんこ）・横井（よこい） 俊之（としゆき）

1. 緒 言

貴金属ナノ粒子触媒は，バルク金属触媒と比較して，高い比表面積，豊富な触媒活性点，およびユニークな電子構造を有しており，高性能な触媒材料として期待されている．しかし，それらは熱力学的に不安定であり，高温反応条件下でのシンタリングにより触媒活性点が大幅に減少し，触媒性能が低下する等の課題が存在する．そこで，化学的安定性と構造設計の自由度に優れた有望な触媒材料であるゼオライト等の多孔性材料の細孔構造をカプセルとして活用し,金属ナノ粒子を内包させる研究が注目されている．

本研究では，ゼオライト合成機構に着目し，金属塩とキレート添加剤から成る金属種のゼオライト合成ゲルへの導入効果，および触媒調製過程における焼成条件効果が，金属種の微粒子化およびシンタリング耐性に及ぼす影響について検討した．さらに，モデル反応としてメタン部分酸化反応を行い，調製した各試料の酸化的メタン転換活性能についても検討した．

2. 実 験

MFI 型ゼオライトである ZSM-5（Si/Al=30）に対し，導入金属量が 1wt%になる様にヘキサアンミンルテニウム(Ⅲ)クロリドを用い，含浸担持または直接合成法により前駆体を調製した．乾燥に続く空気または Ar 雰囲気下での焼成を経て，種々の金属含有ゼオライト触媒を調製した（Ru_ZSM-5_as-made, Ru_ZSM-5_Ar-cal, Ru_ZSM-5_air-cal）．さらに，前述の直接合成法と同様の手順を用いて、キレート添加剤としてエチレンジアミン(EDA)を添加した合成ゲルを用いた触媒（Ru_ZSM-5_EDA_as-made, Ru_ZSM-5_EDA_Ar-cal, Ru_ZSM-5_EDA_air-cal）を調製した．触媒のキャラクタリゼーションは，XRD, XRF, TG-DTA, CHN 分析，SEM, STEM, 元素マッピング法を用いて行った．

メタン転換反応は，常圧固定床流通式反応装置を用いて行った．触媒(20 mg)を反応管に詰め，アルゴン流通下 600 ℃で 1 時間前処理を行った後，反応温度 600 ℃にて CH_4, O_2, Ar 混合ガス（CH_4 0.06, O_2 0.03, Ar 0.91 atm）を 25 ml min^{-1} で供給し，反応を行った．生成ガスは GC-FID および GC-TCD により分析した．

3. 結果と考察

全ての触媒において，単相での MFI 型構造の形成を示す粉末 X 線回折パターンが得られ，調製手法の違いが骨格構造の形成・維持に影響を及ぼさないことを確認した．また，焼成後の試料において Ru 種に由来する回折線が観察され，バルク Ru 種の形成が示唆された．

調製した各触媒を用いてメタン部分酸化反応を行った（Fig. 1）．含浸担持により調製した Ru/ZSM-5 は 84 %程度の高いメタン転化率を示し，直接合成により調製した試料（Ru_ZSM-5_as-made, Ru_ZSM-5_Ar-cal, Ru_ZSM-5_air-cal）を上回った．EDA キレート添加剤を用いて調製した触媒の as-made 体（Ru_ZSM-5_EDA_as-made）をそのまま反応に用いたところ，88 %程度の高いメタン転化率を示し，Ru/ZSM-5 のそれ（84%）を上回る高い CO および H_2 収率を示した．一方，焼成後の試料（Ru_ZSM-5_EDA_Ar-cal, Ru_ZSM-5_EDA_air-cal）はいずれも非常に低いメタン転化率（10%, 18%）を示し，焼成条件の違いに関わらず著しい触媒性能の劣化が見られた．Ru_ZSM-5_as-made（81%）および Ru_ZSM-5_Ar-cal（68%）, Ru_ZSM-5_air-cal（68%）のメタン転化率の比較でも同様の傾向が見られ，as-made 体をそのまま反応に用いることによる触媒性能の向上が確認された．また，いずれの試料においても H_2/CO が量論比の 2 を上回ったことから，水蒸気改質もしくは水性ガスシフト反応の進行が示唆された．

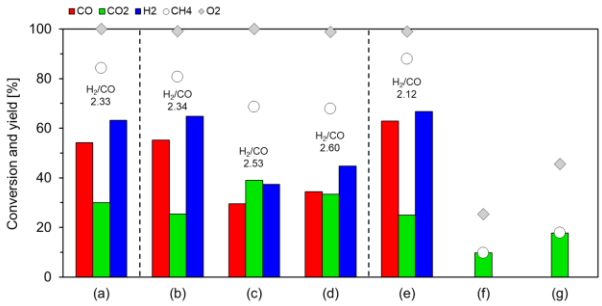


Fig. 1 Catalytic conversion of CH_4 over (a) Ru/ZSM-5, (b) Ru_ZSM-5_as-made, (c) Ru_ZSM-5_Ar-cal, (d) Ru_ZSM-5_air-cal, (e) Ru_ZSM-5_EDA_as-made, (f) Ru_ZSM-5_EDA_Ar-cal, and (g) Ru_ZSM-5_EDA_air-cal catalysts.

1) M. Choi, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **26**, 132, 9129-9137 (2010).
2) L. Liu, *et al.*, *Nat. Mater.*, **18**, 866-873 (2019).

ゼオライト上に導入した Cr 種の状態とその触媒特性評価

(東工大*)○杵熊（かせぐま） 俊紀（としき）*・保田（やすだ） 修平（しゅうへい）*・于（う） 牧遠（ぼくえん）*・野村（のむら） 淳子（じゅんこ）*・横井（よこい） 俊之（としゆき）*

1. 緒言

プロピレンは付加価値製品へと加工できる最も重要な基礎化学製品の 1 つである．近年は，安価に手に入るプロパンを多く含むシュールガスからプロピレンに変換するプロパン脱水素(PDH)反応が非常に注目されている．これまでに様々な触媒材料・触媒反応条件の探索が盛んに検討されている [1]．数ある触媒材料の中でも，化学的安定性と構造設計性の自由度に優れたゼオライト材料は有望な候補の一つであり，将来の PDH 反応の大規模な実用化への大きな可能性があると期待されている．

アルミノシリケート型ゼオライトは，細孔内にイオン交換サイトを有し，そこへ金属カチオンを配位させることにより，金属イオンまたは金属粒子の触媒特性を制御・変調することが可能である．当研究室ではこれまでに，ゼオライトに遷移金属を含浸担持することにより，金属を超微粒子として導入し得ることを見出し，さらに CH_4 酸化反応に対する金属粒子サイズ効果を明らかにしている [2,3]．しかし，金属の原子価に与える影響についてはいまだに明らかになっておらず、不安定な原子価を安定化させることができれば，新たな触媒開発の設計に寄与できると期待する．そこで，本研究ではゼオライトベースで Cr 原子価を制御する手法を見出し，それらのプロパン脱水素反応に対する C-H 結合活性について検討した．

2. 実験

MFI 型ゼオライト（Silicalite-1，ZSM-5 (Si/Al=30, 50, 100)）は，Tetrapropylammonium hydroxide（TPAOH）を有機構造規定剤として含む合成ゲルを水熱合成することにより調製した．種々のゼオライトを，$Cr(NO_3)_3$ の水溶液中に含浸し，乾燥と焼成を経て，金属含有ゼオライト触媒を得た．また、Silicalite-1 を $Cr_2(SO_4)_3$, $CrCl_3$，$Cr(acac)_3$，$Cr(OAc)_3$ の水溶液中に乾燥と焼成を経て，金属含有ゼオライト触媒を得た．(Cr/Silicalite-1, Cr 担持量：0.1–30wt%）．

PDH 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+H_2 流通下 550 °C で前処理し，550 °C で反応ガス(C_3H_8/N_2 = 1.0/4.0mL 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 GC-FID を用いて分析した．

3. 実験結果および考察

すべてのゼオライト試料の粉末 X 線回折測定において，**MFI** 型構造に特徴的な回折パターンが確認され，Cr 種の含浸導入後も骨格構造を維持していることが確認された．UV-vis 測定により導入した Cr 種の状態を解析した結果，含有 Al 量に関わらず，Cr^{6+}および Cr^{3+}種に帰属されるピークが観測された．注目すべきことに，Cr 担持量に依存して Cr 種の原子価が変化し，比較的高い Cr 担持量の場合には Cr^{3+} を含む Cr_2O_3 に特徴的な緑色を呈する粉末が得られることを確認した．一方，Cr 担持量の低下に伴い試料は淡黄色-白色へと連続的に変化し，これは導入した Cr 種が Cr^{6+}として存在する割合が向上することが考えられる．つまり,ゼオライト表面に接する Cr 種の原子価は+6 価である一方，Cr 種の凝集もしくは Cr 種上へのさらなる担持・積層を経て形成したゼオライトに接触しない Cr 種は+3 価の原子価で存在すると考えられる．

異なる前駆体では，すべてのサンプルにおいて 300–500 °C に水素消費ピークが確認された．注目すべきことに $Cr(acac)_3$ は最も低温側に消費ピークが確認された．また，$Cr_2(SO_4)_3$,$CrCl_3$ では 500-700 °C に新たに孤立した Cr^{6+}の還元に由来する水素消費ピークが確認された [4]．この結果から Cr の状態が異なっていることが示唆された．硝酸クロム(Ⅲ)，酢酸クロム(Ⅲ)を用いた Cr 担持金属触媒の PDH 反応活性評価の結果を Fig. 1a,b に示す．硝酸クロム(Ⅲ)を担持したサンプルでは、初期活性の転換率 28%、C3=(プロピレン)の収率 26%を示した．酢酸クロム(Ⅲ)では，初期活性の転換率 18%、C3=(プロピレン)の収率 18%を示した．このことから前駆体の違いにより,Cr の状態が異なることで反応活性に違いが生じていると考えられる．

Cr 原子価により C-H 結合活性が大きく異なることを見出した．

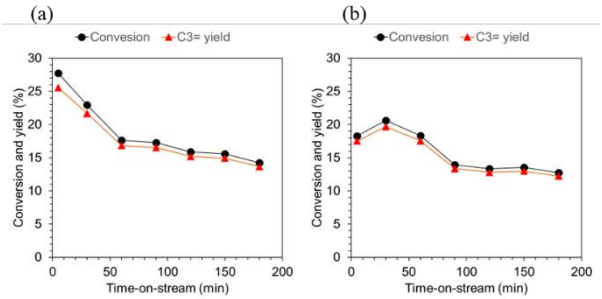


Fig. 1 Catalytic performance of 1 wt% metal-supported (a) $Cr(NO_3)_3$/Silicalite-1 in PDH reaction.. (b) $Cr(OAc)_3$/Silicalite-1 in PDH reaction.

1) Z. Qu, *et al.*, *Inorg. Chem. Front* **9**, 3096 (2022).
2) T. Yokoi, *et al., Chem. Commun*. **56**, 5913 (2020).
3) T. Yokoi, *et al.*, *Commun. Chem.,* **3**, 129 (2020)
4) D. He, *et al.*, *ChemCatChem.,* **10**, 5434 (2018).

Al ペアサイトを有するゼオライトの合成と Sr^{2+}イオン交換特性評価

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

1. 緒言

ゼオライト骨格内の Si 原子を Al 原子で置換することで電荷の不均衡が生じ、イオン交換能が発現する。したがって、骨格内の Al 原子位置を制御することは、イオン交換サイトの位置を制御することを意味する。図 1 に示すような $Q^4(2Al)$構造 ($Q^4(nAl) = Si(OSi)_{4-n}(OAl)_n$) は、Al 原子が対になった構造であり、2 価カチオンの交換に効果的な部分構造である。しかし、ゼオライト骨格内の Al 原子は静電的な相互作用により、互いに離れるようにして配置される傾向があるため [1]、ゼオライト骨格内への $Q^4(2Al)$構造の構築は困難である。本研究では、ゼオライトの水熱合成時に用いる原料の局所構造がゼオライト骨格中に転写されることに着目し [2]、$Q^4(2Al)$構造の構築を試みた。具体的には、錯体重合法により $Q^4(2Al)$構造を多く含む非晶質シリカ-アルミナ(SA)を調製した後、この前駆体を原料として水熱合成することで、$Q^4(2Al)$構造を多く含むゼオライトが合成可能であるかどうか検討した。

2. 実験

非晶質 SA (Si/Al = 2.5) は、既報の論文に沿って合成した [3,4]。**CHA** 型ゼオライトは、まず脱イオン水、NaOH 水溶液、*N,N,N*-トリメチル-1-アダマンチルアンモニウムヒドロキシド、SiO_2 (Carplex) の混合物を t_1 時間撹拌し、その後、非晶質 SA を加え、さらに t_2 (= 48 – t_1) 時間撹拌させたのち、このゲルを 170 °C で 5 日間水熱処理することで得た [4]。以降は、得られた試料を CHA-t_2 (t_2 = 0, 3, 6, 9, 12, 24) と表記する。さらに、$SrCl_2$ 水溶液でイオン交換した後、ICP-AES により Sr^{2+}交換量を測定することで、CHA-t_2 のイオン交換特性を評価した。

3. 結果および考察

XRD パターンから、CHA-t_2 はすべて **CHA** 型ゼオライトであると同定した。また、ICP-AES 測定により算出した各試料の Si/Al 比は、5.7–5.8 でほぼ一定であった。図 2 に、CHA-t_2 の ^{29}Si MAS NMR スペクトルのピーク面積比から求めた、各試料の $Q^4(2Al)$と $Q^4(1Al)$の割合を示す。$Q^4(2Al)$の割合は t_2 = 0 から t_2 = 9 まで増加するに伴い 14% から 23%まで増加したが、t_2 = 12, 24 では減少し、15%となった。本研究では、t_2 を変化させることで合成ゲル中の $Q^4(2Al)$構造の保持状態を最適化し、ゼオライト骨格内への $Q^4(2Al)$構造の構築を試みた。$t_2 \leq 9$ では t_2 を増加させるに従い液相中への $Q^4(2Al)$種の供給量が増加することで、ゼオライト骨格内に導入される $Q^4(2Al)$種の割合が増加したが、$t_2 > 9$ では液相中に供給された $Q^4(2Al)$種の分解が進行したことでゼオライト骨格内への導入量が減少したと考えられる。2 価カチオンに対するイオン交換能を評価するため、各試料に対し Sr^{2+}イオン交換処理を行ったところ、最も $Q^4(2Al)$の割合が高かった CHA-9 は、最も高い Sr^{2+}交換量を示した (50 mg g_{CHA}^{-1})。以上から、合成ゲル中の $Q^4(2Al)$構造の保持状態の制御により、ゼオライト骨格内に含まれる $Q^4(2Al)$構造の比率および Sr^{2+}交換能の制御が可能であることが明らかとなった。発表では、本手法により **MOR** 型ゼオライトを合成した結果についても報告する。

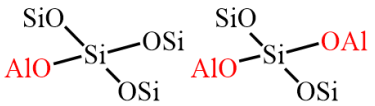


図 1. $Q^4(1Al)$構造（左）および $Q^4(2Al)$構造（右）

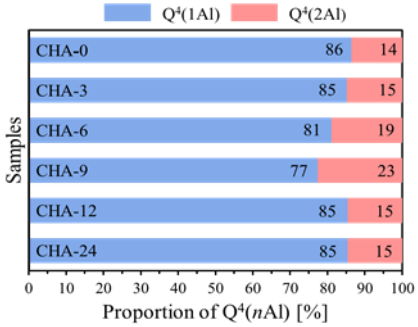


図 2. 各試料中の $Q^4(1Al)$と $Q^4(2Al)$の比率

1) E. Dempsey, G. H. Kuehl, D. H. Olson, *J. Phys. Chem.*, 1969, **73**, 387–390.
2) T. Nishitoba, N. Yoshida, J. N. Kondo, T. Yokoi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018, **57**, 3914–3922.
3) T. Xiao, M. Yabushita, T. Nishitoba, R. Osuga, M. Yoshida, M. Matsubara, S. Maki, K. Kanie, T. Yokoi, W. Cao, A. Muramatsu, *ACS Omega*, 2021, **6**, 5176–5182.
4) M. Yabushita, Y. Imanishi, T. Xiao, R. Osuga, T. Nishitoba, S. Maki, K. Kanie, W. Cao, T. Yokoi, A. Muramatsu, *Chem. Commun.*, 2021, **57**, 13301–13304.

調製法の異なるチタノシリケートに対する酸処理の触媒反応への影響

（東京工大*・産総研**）○山田（やまだ） 駿介（しゅんすけ）*・保田（やすだ） 修平（しゅうへい）*・松本（まつもと） 剛（たけし）*
・野村（のむら） 淳子（じゅんこ）*・今（こん） 喜裕（よしひろ）**・横井（よこい） 俊之（としゆき）*

1. 緒 言

MFI 型チタノシリケート（TS-1）は、過酸化水素によるクリーンな酸化反応プロセスの触媒として盛んに応用されている[1)]。TS-1 は、酸処理によって、ゼオライト骨格に組み込まれなかった Ti 種を除去でき、触媒性能を向上させることができる[2)]。

TS-1 への酸処理に関する検討はこれまで種々なされており、ノウハウ的な手法で実施されていることが多い。過酷な条件であればあるほど骨格内 Ti 種も除去されてしまうばかりか、結晶性も低下させてしまう。酸化反応に有効な Ti 種を残し，悪影響を及ぼす Ti 種のみを効率的に除去する手法の開発が求められている。本研究では、Si/Ti 比を変化させた以外は条件を同一にして各種 TS-1 を作成し、酸処理によってその構造及び1-ヘキセンのエポキシ化反応に与える影響を検証した。

2. 実 験

2.1 TS-1 の合成

TS-1 の合成原料としてテトラエトキシシラン(TEOS)、テトラブトキシチタン(TBOT)、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）を使用した。原料モル比を 1 TEOS : x TBOT : 0.12 TPAOH : 16 H_2O (x = 0.010, 0.012, 0.014, 0.020, 0.033) とし、170 °C、5 日間水熱合成のち焼成により合成した（仕込み Si/Ti モル比としては 30, 50, 70, 85, 100、各々Entry 1 ～5 と表記 Table 1)。酸処理として 6 M HNO_3 aq を TS-1 に加え、20 時間還流した。

2.2 1-ヘキセンのエポキシ化反応

各 TS-1 (10 mg)、1-ヘキセン (1 mmol)、H_2O_2 (1 mmol)、アセトニトリル (2 mL)を加え、30 ℃で反応させ、反応初期における Ti 1 モル辺りのエポキシの生成モル量を単位時間で割った TOF (h^{-1})を用いて反応性を比較した。

3. 結果と考察

X 線回折パターンより、得られた各試料は MFI 構造を有していた。また、酸処理前後の ICP-AES による Si/Ti 比の測定結果を Table1 に示した。Si/Ti=30-85 の Entries 1-4 に関しては、酸処理前後で Si/Ti 比が同等程度であったのに対し、Entry5 では、Ti が大幅に除去されたことがわかった。Entries 1-5 の各 TS-1 酸処理前後での 1-ヘキセンのエポキシ化反応結果を Figure 1 に示した。酸処理前の Entry 2 が最も反応活性が高く、TOF は 53 を示した。UV スペクトルより、Entry 2 の酸処理前試料は 250nm にブロードなピークが観測された。このピークは八面体配位の Ti 種に起因するとされており、この Ti の構造がエポキシ化反応をアシストしている可能性が示唆された[3)]。

Table 1 Si/Ti molar ratio of the TS-1 before and after the acid treatment.

Entry	Si/Ti[a] preparation	Si/Ti[a] before	Si/Ti[a] after
1	30	41	51
2	50	45	45
3	70	58	63
4	85	71	71
5	100	88	339

[a] Determined by ICP-AES

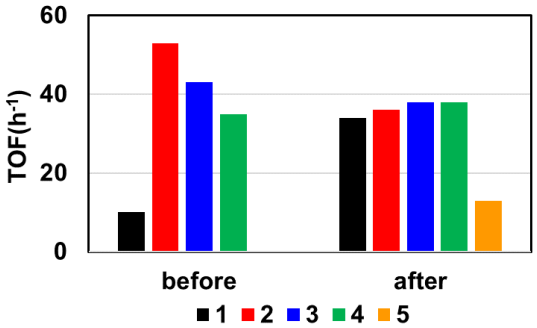


Figure 1. Catalytic performances of the TS-1 samples before and after acid treatment.

一方、Entry 5 では酸処理前ではほとんど反応活性がなく、TOF は 0.3 であった。酸処理により Ti 量が大幅に減少したが、TOF は 13 に向上した。Ti 量は非常に少ないが、エポキシ化反応の活性点となる Ti 種が TS-1 中に残存していることがわかった。

Entry1 では酸処理後に反応活性が向上した（TOF: 10 から 34）。これは、ゼオライトの骨格内に組み込まれなかった Ti 種が酸処理により除去されたためと考えられる。Entries 1-4 は、酸処理を実施することで、同等の反応活性を示すことが明らかとなった。また、Entries 1-4 の酸処理後試料における UV スペクトルでは、いずれも同様なピーク形状を示した。以上から、骨格外の Ti 種が酸処理により除去され、骨格内 Ti だけが残存したことにより、各 TS-1 中の Ti 周辺構造が均一化されていると考えられる。

1) T. Tatsumi *et al*, *J. Am. Chem. Soc*. 130, 10150 (2008).
2) W. Yang *et. al.*, *Microporous Mesoporous Mater.* 314, 110862(2021)
3) J. Yu *et. al.*, *Chin. J. Catal.,* 42, 2189 (2021)

8 員環ゼオライトの合成および細孔特性に及ぼす界面活性剤添加効果

（東京工業大*1）○上舘 和史*1・伊賀 悠大*1・陸 遥*1・澤田 真人*1・松本 剛*1・保田 修平*1・野村 淳子*1・横井 俊之*1

1. 緒 言

規則的な多孔性構造を有するゼオライト材料は，不均一系触媒材料として注目を集める材料である．近年，Methanol-to-Olefin (MTO)反応に代表される様々なゼオライト触媒材料開発に関する研究が行われており，特に重要化成品原材料であるエチレンやプロピレン等の低級オレフィンを高効率で与え得る触媒材料が注目を集める．数ある触媒材料の中でも，8 員環細孔構造を持つ小中員環型ゼオライト触媒は，低級オレフィン選択性が高いことが知られており，中でも DDR 型ゼオライトは有望視される材料の一つである．しかし同時に，他の小員環型ゼオライト触媒同様に細孔閉塞に伴う触媒失活が克服すべき課題の一つである．

最近我々は，小員環型 AEI 型アルミノシリケートゼオライト[1]および中員環型CON型ボロアルミノシリケートゼオライト（CIT-1）触媒[2]において、それぞれの合成ゲルにカチオン性界面活性剤である臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム（CTAB）を共存させる手法を駆使することで，それぞれのゼオライト触媒の粒子形態および Al 分布を制御可能であり，Propylene-to-Butene および MTO 反応触媒寿命を伸長化することが可能であることを報告している．同様の手法は，DDR 型ゼオライトを用いた MTO 触媒開発においても有効であると期待される．

そこで本研究では，DDR 型ゼオライト(ZSM-58)触媒[3]の形成と，基礎物性および MTO 触媒特性に，合成ゲル中における CTAB の共存が及ぼす効果に関して明らかにするべく検討を行なった．

2. 実 験

有機構造規制剤である Methyltropinium iodide (MTI)は既報に従い合成した[4]．続いて、既報[3]を参考に Cab-O-Sil (M7D, Si 源), $Al_2(SO_4)_2$ (Al 源)，NaOH，MTI，CTAB，および 6wt% DDR 型ゼオライト(seed)を含む合成ゲル（仕込み Si/Al 比: 30-400，CTAB/Si 比: 0, 0.01）を調製し，160 ℃で 2 日間水熱合成を行った．得られた試料をアンモニウムイオン交換した後，600 °C で 6 時間焼成した．最終的に得られた試料の同定と基礎物性は，ICP-AES，XRD，SEM，窒素吸着法，および NH_3-TPD により測定した．

3. 結果と考察

得られた試料の XRD パターンを図 1 に示す．CTAB 共存(ZSM-58_C)および非共存の合成ゲルより調製した試料(ZSM-58)いずれの場合においても DDR 型ゼオライト構造に特徴的回折パターンが得られ，合成ゲル中への CTAB の共存は，DDR 型構造の形成を阻害しないことを確認した．

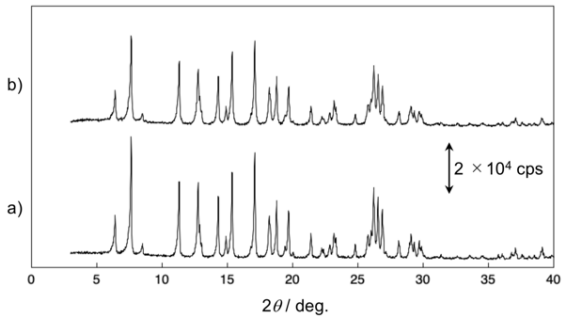


図 1. a) ZSM-58 および b) ZSM-58_C の XRD パターン．

図 2 に示す SEM 画像より，ZSM-58_C の方が ZSM-58 と比較して微粒子化していることを確認された.また，表 1 に示す ZSM-58(_C)の基礎物性測定結果より, ZSM-58_C の方が ZSM-58 よりも外表面積が増大していることが確認された．これらの結果から，合成ゲル中における CTAB の共存が, ZSM-58 の結晶化過程に顕著な影響を及ぼすことが示唆された．当日は，これら結晶化過程に及ぼす影響と，MTO 触媒特性に現れる影響に関する詳細を議論する．

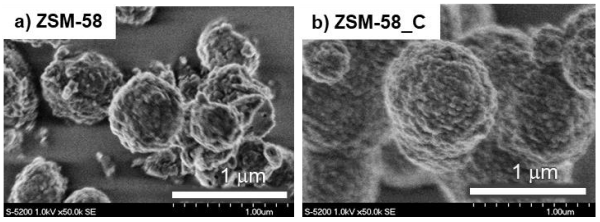


図 2. a) ZSM-58 および b) ZSM-58_C の SEM 画像

表 1. ZSM-58(_C)の Si/Al 比，酸量，および細孔特性

Sample	Si/Al[a]	酸量[b]	比表面積[c]	細孔容積[c]	外表面積[c]
	-	/mmol (g-cat)$^{-1}$	/m^{2}g^{-1}	/cm^{3}g^{-1}	/m^{2}g^{-1}
ZSM-58	38	0.102	375	0.131	40.4
ZSM-58_C	33	0.103	400	0.131	67.8

a: ICP, b: NH_3-TPD, c : N_2 adsorption

1) T. Yokoi, *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, **11**, 5839 (2021).
2) T. Yokoi, *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **61**, 1733 (2022).
3) E. Hayakawa, *et al.*, *Int. J. Chem. Eng.*, **11**, 6 (2020).
4) E. Hayakawa, *et al.*, *Membranes*, **11**, 623 (2021).

Utilization of biomass

[1B01-1B03] Utilization of biomass (1)

Chair:Kiyotaka Nakajima(Hokkaido Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 9:30 AM - 10:15 AM Room-B (12C Conf. room)

[1B01] Acrylic acid synthesis from lactic acid catalyzed by K-type zeolite

○Ikuya Watanabe[1], Kazuya Imamura[1], Ayumu Onda[1] （1. Kochi Univ.）

9:30 AM - 9:45 AM

[1B02] Sodium containing hydroxyapatite catalyst for dehydration reaction of lactic acid into acrylic acid

○Momoka Inui[1], Yuki Matsuura[1], Shuhei Ogo[1], Kazuya Imamura[1], Ayumu Onda[1] （1. Kochi University）

9:45 AM - 10:00 AM

[1B03] Analysis of specific acid sites on WO_3/Al_2O_3 catalyst for gas-phase dehydrogenation of glycerol

○RYUICHI KANAI[1,2], Fuyuki Yagi[1], Hiroki Miura[2], Tetsuya Shishido[2] （1. Chiyoda Corporation, 2. Tokyo Metropolitan University）

10:00 AM - 10:15 AM

ゼオライトの構造及びアルカリ金属種が乳酸変換に与える触媒特性の解明

（高知大学・恩田研）　○渡邊（わたなべ）　郁也（いくや）・今村（いまむら）　和也（かずや）・恩田（おんだ）　歩武（あゆむ）

1.　緒言

工業的に重要な化学物質であるアクリル酸は石油由来のプロピレンの選択的酸化によって合成されている．本研究では，持続可能な社会を目指す研究の一環として，乳酸の脱水反応によるアクリル酸合成に注目した．乳酸変換には触媒としてハイドロキシアパタイトやゼオライトが有効であることが報告されている [1, 2]。また，イオン交換サイトにアルカリ金属種を持つ K-MFI (Si/Al = 14)ゼオライトは転化率 96 %，アクリル酸選択率 81 C_%と高い選択率が報告された [2]。本研究は，ゼオライトのアルカリ金属種と構造的特徴が乳酸変換に与える影響を解明することと，既報を超えるアクリル酸選択率を示す触媒の開発を目的とした．

2.　実験

ゼオライトは，参照触媒及び東ソー株式会社製の BEA (12, 20)と MFI (12, 15, 20, 45)を用いた。イオン交換は，H 型のゼオライトを NaOH 水溶液または KNO_3 水溶液で行い，洗浄し得られた触媒は 100℃で一晩乾燥させた．サンプルは XRD，ICP，BET で分析した．触媒反応には常圧固定床流通式反応装置を用い，反応温度 350 ℃，N_2 雰囲気下（30 ml min^{-1})で，38 wt%の乳酸水溶液を 1 mL h^{-1} 供給した．生成物は GC-FID，HPLC で分析した．結果は，触媒量 0.2 g, (*0.5 g)で流通時間 4 h の値を示した。

3.　結果及び考察

アルカリ金属が乳酸変換に与える影響を解明するため，様々なカチオン型ゼオライト触媒による乳酸変換を行った．表 1 より，H 型ゼオライト触媒は，いずれもアクリル酸は生成せず，アセトアルデヒドが主生成物であった．一方，Na-BEA (14)と Na-MFI (12)は，アセトアルデヒド選択率が減少し，アクリル酸選択率がそれぞれ 36 C_%と 51 C_%であった．また，K 型ゼオライトは，アクリル酸選択率がさらに増加し，K-MFI (12)触媒で 83 C_%であった．

表 1 各種ゼオライト触媒を用いた乳酸変換

Catalyst	Conversion (C_%)	Selectivity (C_%)	
		Acrylic acid	Acetaldehyde
H-BEA (14)	100	0.9	60
H-MFI (12)	96	0.5	44
Na-BEA (14)*	95	36	16
Na-MFI (12)	99	51	20
K-BEA (14)	98	43	23
K-MFI (12)	99	83	10

ゼオライトの Si/Al 比が生成物選択性に与える影響を解明するため，様々な K-MFI 触媒(Si/Al=12, 15, 20, 45)および K-BEA 触媒（Si/Al=14，20)を用いて乳酸変換を行った。図 1 より，K-MFI 触媒では，Si/Al 比が低いほどアクリル酸選択率が高く，アセトアルデヒド選択性が低かった．K-BEA 触媒でも同様に，Si/Al 比が低いほど高いアクリル酸選択率を示した．また，Na 型ゼオライトでも同じ傾向を示した（not shown data）．よってイオン交換サイトが比較的近い間隔であるゼオライト表面が，アクリル酸生成に有効であることを示唆していると考えられる．

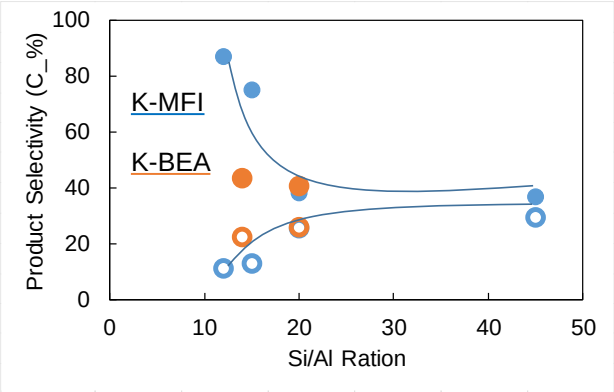


図 1.　Si/Al 比と生成物選択性の関係：アクリル酸（closed），アセトアルデヒド（opened）

1) Y, Matsuura, A. Onda, K. Yanagisawa, *Catal. Commun.*, **48**, 5-10, (2014)
2) B. Yan, L. Tao, A. Mahmood, *ACS Catal.*, **7**, 538-550 (2017)

Na 含有ハイドロキシアパタイト触媒を用いた乳酸からアクリル酸への脱水反応

（高知大学）○乾 桃佳・松浦友輝・小河 脩平・今村和也・恩田歩武

1. 緒言

近年，石油資源への強い依存や環境問題への配慮から，バイオマス資源への代替が期待されている．本研究室では，乳酸の一分子脱水反応でアクリル酸が生成する過程で，ハイドロキシアパタイト触媒の有効性を初めて明らかにした[1]．また，最も高いアクリル酸収率78C-%を示した非化学量論比の 8NaHAP_水熱法（Ca/P=1.55）触媒は，Na を Ca に対して 8 mol%含み，その Na 含有量がアクリル酸選択率に影響を与えることを報告した[1]．このことから，HAP に Na を多く導入することや Na 以外の金属イオンを導入することにより，触媒特性の向上が期待される。しかし，従来の水熱合成法では，Na を含有率 8 mol%以上導入すること，及び Na 以外の金属種の導入は比較的難しい。そこで本研究では，新たな固相法に基づいた方法による，様々なアルカリ金属種を含むハイドロキシアパタイト触媒の合成を目的とした。

2. 実験

2.1 触媒調製 本研究における固相法に基づいた HAP 合成法を以下に記す．$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ と $Ca(OH)_2$ と NaOH を((Ca+Na)/P=1.67)の原子比で，エタノールとともに遊星型ボールミルに導入し，200 rpm, 30 min で撹拌した．得られたスラリーを乾燥，成型し，100℃で水蒸気処理した．そして，触媒反応前に，窒素気流中 500℃で熱処理した．Na 含有率は Ca に対して 0, 5, 10 mol%で調製し，得られた触媒をそれぞれ CaHAP, 5NaHAP, 10NaHAP と表した．触媒粉末は XRD, ICP, BET, TEM を用いて分析した．

2.2 触媒反応 固定床流通式反応装置を用い，38 wt%乳酸水溶液，反応温度 350℃，N_2 雰囲気下(30 cm^3 min^{-1})で行った．生成物は HPLC，GC を用いて分析した．

3. 結果および考察

図 1.に本研究の固相法で水蒸気処理して合成した CaHAP, 5NaHAP, 10NaHAP 触媒の乳酸変換後の XRD パターンをそれぞれ示す．これらの触媒は，HAP-100 (市販)や従来の水熱法[1]で合成した 8NaHAP_水熱法と同等に単相のハイドロキシアパタイトのピークを示した。但し，ピーク強度が全体的に低く，結晶性が低いことが示唆された．CaHAP，10NaHAP の比表面積はそれぞれ 23, 12 m^2g^{-1} を示し，HAP-100 や，8NaHAP_水熱法の半分ほどの値であった．表 1.に，各ハイドロキシアパタイト触媒を用いた乳酸変換の結果を示す．いずれも流通時間 5 h の転化率および生成物収率である．CaHAP 触媒は，アクリル酸収率 44 %を示し，化学量論比の HAP である HAP-100 触媒と同程度であった．一方，5NaHAP 触媒と 10NaHAP 触媒はアクリル収率 70，80 %をそれぞれ示し，CaHAP 触媒より高いアクリル酸選択性を示した．これらの結果から，触媒調製法によらず，Na イオンを HAP に導入することによりアクリル酸選択性が高まることを明らかにした。また，本合成法により，今後，Na を含有率 8 mol%以上導入することや Na 以外の金属種を導入した HAP 触媒を合成すること，及び，更なるアクリル酸選択性の向上が期待される．

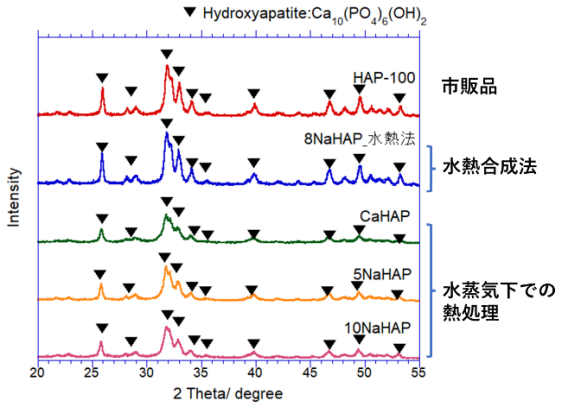


図 1.各種 HAP 触媒の乳酸変換後の XRD パターン

表 1.乳酸変換における各種 HAP の触媒評価

触媒	触媒量(g)	乳酸転化率(%)	生成物収率(%) AA	AD	PA	その他
HAP-100	1.0	100	45	14	2.1	39
CaHAP	2.0	65	44	19	1.3	0.2
8NaHAP_水熱法	1.0	90	78	6.0	0.6	4.5
5NaHAP	2.0	85	70	15	1.5	-
10NaHAP	2.0	92	80	7.0		-

(AA:アクリル酸, AD:アセトアルデヒド, PA:プロピオン酸)

1) Y. Matsuura, A. Onda, K. Yanagisawa, *Catal. Comm.* **2014**, *48*, 5-10.

グリセロールの気相脱水反応における WO_3/Al_2O_3 触媒の特異な酸点の解析

（千代田化工*・東京都立大**）○金井隆一*,**・八木冬樹*
三浦大樹**・宍戸哲也**

1. 緒言

グリセロールは C3 ケミカルのプラットホームとして重要である。例えば、グリセロール脱水反応により生成するアクロレインは機能性高分子等へ転換可能な基幹化成品の 1 つである。我々は、WO_3/Al_2O_3 がグリセロール気相脱水反応によるアクロレイン生成に対して高いアクロレイン収率と高い安定性を示すことを報告している [1]。本研究では NH_3-TPD およびグリセロール脱水反応の速度論的解析より、WO_3/Al_2O_3 がアクロレイン生成に対して高い収率ならびに高い耐久性を示す要因について考察した。

2. 実験

既報に従い、WO_3/Al_2O_3 触媒はパラタングステン酸アンモニウムを JRC-ALO-8 に含浸, 乾燥, 1123 K にて 3 h 焼成することで調製した [2]。NH_3-TPD は丹羽・片田らが報告した NH_3 吸着後水蒸気処理を行い物理吸着の NH_3 を除去する方法にて測定した [3]。また、片田らが報告したシミュレーション方法 [4] により WO_3 担持量の異なる WO_3/Al_2O_3 について酸強度の指標となる ΔH_{NH3} を算出した。グリセロール気相脱水反応は固定床流通式反応試験装置により行い、グリセロール転化速度から Eyring 式により反応の活性化エンタルピー($\Delta H^{\ddagger}$)および活性化エントロピー($\Delta S^{\ddagger}$)を求めた。

3. 結果と考察

Fig. 1 に各担持量の WO_3/Al_2O_3 の NH_3-TPD プロファイルを示す。WO_3 担持量によらずブロードなプロファイル形状を示し、担持量の増加とともにピークトップ温度は低温側へシフトした。NH_3 の総脱離量（総酸量）は WO_3 モノレイヤが Al_2O_3 表面を 100 % 被覆する担持量 18 wt% (3.6 W nm^{-2})付近で最大となった。この結果は、我々が以前に報告した WO_3/Al_2O_3 上における Amorphous WO_3 ドメイン間に生成するブレンステッド酸点の生成挙動と一致している [2]。また、中程度の強度の酸点（ΔH＝110~130 kJ mol^{-1}）と強い強度の酸点（>130 kJ mol^{-1}）の量は WO_3 担持量によらずほぼ一定なのに対して弱い酸点（108 kJ mol^{-1}）の量は総酸量と対応して変化したことから生成したブレンステッド酸点は弱い酸強度を有していると考えられる。

Fig. 2 に WO_3/Al_2O_3 および HZSM-5 によるグリセロール脱水反応について整理した $\Delta H^{\ddagger}$-$\Delta S^{\ddagger}$ plot を示す。多くの吸着、化学反応において $\Delta H^{\ddagger}$-$\Delta S^{\ddagger}$ plot の良好な直線性、すなわちエンタルピー-エントロピー補償(EEC)が成立することが報告されている。例えば片田らは様々な固体酸触媒によるトルエンの不均化反応、クメンのクラッキング反応等に EEC が成立することを示し、推定される律速段階と中間体（活性錯合体）の構造を提案している [5]。Fig. 2 から WO_3/Al_2O_3 および HZSM-5 によるグリセロール脱水反応について良い直線性が認められ EEC が成立していることが分かる。Fig. 2 の右上に位置する 13~18 wt% WO_3/Al_2O_3 は-$\Delta S^{\ddagger}$が小さいことから中間体と活性サイト（酸点）の相互作用が相対的に弱く中間体の自由度が大きいと考えられる。一方、左下に位置する ZSM-5 では、-$\Delta S^{\ddagger}$が大きいことから中間体が酸点に強く保持され、その自由度が小さいと考えられる。これらの結果は、アクロレイン収率および触媒の安定性が中間体と酸点の相互作用の強さならびに自由度によって影響されることを示唆している。

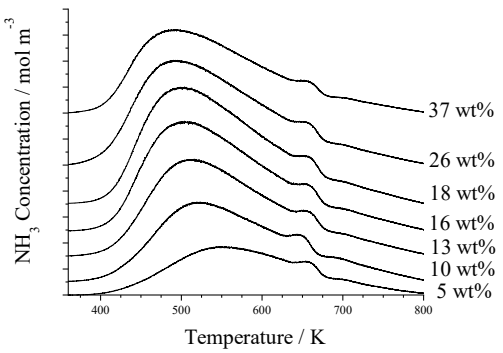


Fig. 1. NH_3 TPD profiles of WO_3/Al_2O_3 with various WO_3 loadings.

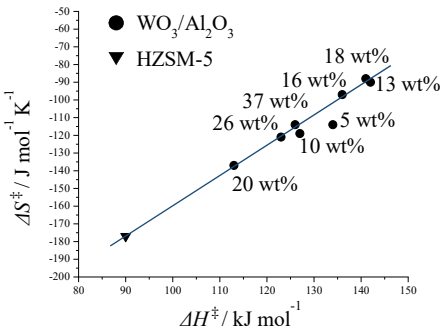


Fig. 2. $\Delta H^{\ddagger}$-$\Delta S^{\ddagger}$ compensation plot for gas phase glycerol dehydration of glycerol over WO_3/Al_2O_3 and HZSM-5.

4. 参考文献

1) T. Shishido et al., *RSC Adv.*, **10**, 37538-37544 (2020)
2) T. Shishido et al., *ChemCatChem*, **6**, 2011-2020 (2014)
3) N. Katada, M. Niwa et al., *J. Phys. Chem*, **99**, 8812-8816(1995)
4) N. Katada et al., *J. Phys. Chem. B*, **101**, 5969-5977(1997)
5) N. Katada, et al., *Catalysis Communications*, **102**, 103-107(2017)

Utilization of biomass

[1B04-1B06] Utilization of biomass (2)

Chair:Ayumu Onda(Kochi Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 10:30 AM - 11:15 AM Room-B (12C Conf. room)

[1B04] Alkaline earths titanate mixed metal oxides for sugar conversion

○Daniele Padovan[1], Hideki Kato[2], Kiyotaka Nakajima[1,3] （1. Institute for Catalysis (ICAT), Hokkaido University, 2. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University, 3. MIRAI, JST）

10:30 AM - 10:45 AM

[1B05] Development of Zn-supported ZSM-5 catalyst for selective synthesis of *p*-xylene from isobutanol -effect of modification of acid sites located on external surface of zeolite-

○Taisuke Kojima[1], Taiju Sakanushi[1], Takaaki Furuya[2], Kentarou Kimura[1], hiroyasu fujitsuka[3], teruoki tago[1] （1. Tokyo Institute of Technology, 2. Nippon steel engineering, 3. Kyoto university）

10:45 AM - 11:00 AM

[1B06] Solvolysis of benzyl phenyl ether in aqueous ethanol solution with a flowing system

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

11:00 AM - 11:15 AM

Alkaline earths titanate mixed metal oxides for sugar conversion.

([1]ICAT, Hokkaido Univ.; [2]IMRAM, Tohoku Univ.; [3]MIRAI, JST) ○Daniele Padovan[1] ・ Hideki Kato[2] ・ Kiyotaka Nakajima[1,3,]*

In this work we explore the utility of barium titanates with different compositions for the selective dehydration of glucose into 5-hydroxymethylfurfural (HMF), an key intermediate for biomass-based commodity chemicals. Precise control on acidity and basicity by changing crystallization temperatures improved HMF selectivity.

Solid Lewis acid, Biomass conversion, HMF

nakajima@cat.hokudai.ac.jp (Kiyotaka Nakajima)

1. Introduction

Dehydration of glucose produces HMF that is an important key intermediate for biorefinery processes (Fig. 1). Conjugated Lewis acid-base pairs of phosphate/TiO_2 are effective for sugar dehydration in water.[1,2]. TiO_2 is characterized by weak Lewis acidic and basic characters, limiting the tunability of acid-base pairs. Barium titanate complex oxides have a higher basic character due to the presence of alkaline earth metal (Ba), greatly expanding the scope for the modification of Lewis acid-base properties. In this work, we modify the acid and base characteristic of barium titanates to increase in the HMF selectivity in glucose dehydration.

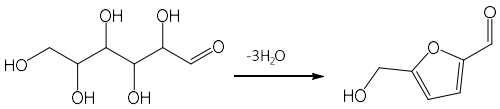


Fig. 1 Synthesis of HMF *via* glucose dehydration.

2. Experimental method

Barium titanates were prepared by amorphous metal complex (AMC) method, followed by calcination at different temperatures. The catalytic reactions were performed in a round bottom flask placed in a thermostated oil bath. Typically, a 2 mL of aqueous glucose solution (3 wt.%) and NaCl was heated with 100 mg of catalyst and 7 mL of methyl tetrahydropyran (MTHP) at 140 ºC for a set time. After the reaction, aliquots were analyzed by HPLC.

3. Result and Discussion

$BaTi_2O_5$ samples calcined at 600, 700 and 900 °C were examined in glucose dehydration. $BaTi_2O_5$@600 °C is an amorphous oxide consisting of amorphous BaO and amorphous TiO_2, while $BaTi_2O_5$@900 °C is present as a single phase (tetragonal phase) and fully crystalline material (Fig, 2). In contrast, $BaTi_2O_5$@ 700 °C is a mixture of various Ba-Ti oxides including tetragonal phase of $BaTi_2O_5$ (Fig. 2).

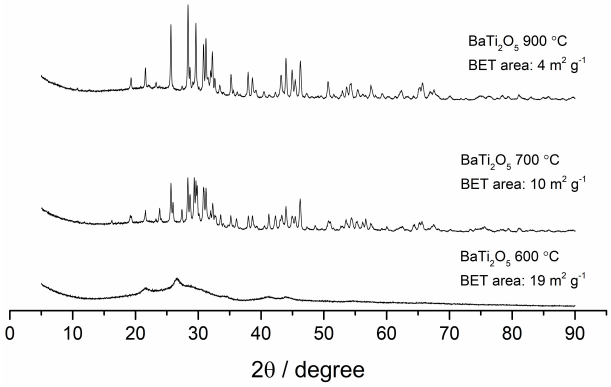


Fig. 2 XRD and surface area of $BaTi_2O_5$ samples.

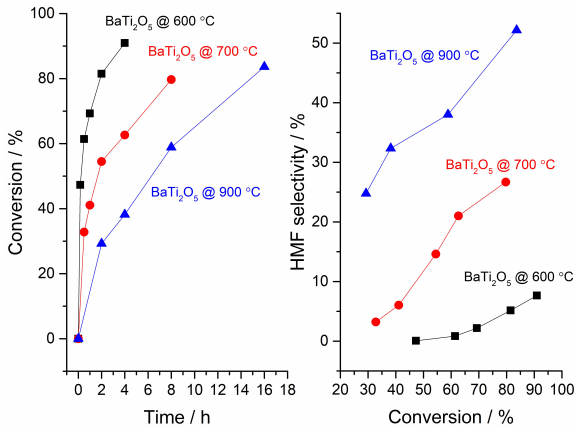


Fig. 3 HMF formation with $BaTi_2O_5$ calcined at different temperatures. (left) conversion vs time and (right) HMF selectivity vs conversion.

Crystallization temperature greatly influences catalytic performance of the resulting $BaTi_2O_5$. The rate for glucose conversion decreases as crystallization temperature increases (Fig. 3, left), which is in good agreement with the trend in their surface areas. Major differences were found when the values of HMF selectivity were plotted against those of glucose conversion (Fig. 3, right). $BaTi_2O_5$@600 °C showed low HMF selectivity, due to strongly basic and water-soluble BaO that promotes severe side reactions. In contrast, high HMF selectivity was obtained with $BaTi_2O_5$@900 °C. Such unique catalysis is simply attributed to original acid-base property of monoclinic $BaTi_2O_5$@900 °C. $BaTi_2O_5$@900 °C can be reusable without loss of original activity by simple calcination of the used catalyst in air after each run.

References

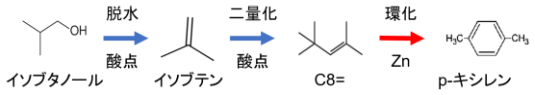
1) K. Nakajima *et al.*, *J. Phys.Chem. C*, **117**, 16028 (2013)
2) R. Noma *et al.*, *J. Phys.Chem. C*, **119**, 17117 (2015)

イソブタノールからの *p*-キシレン選択合成を指向した Zn 担持 ZSM-5 触媒の開発—外表面酸点不活性化処理の効果—

(東工大*・京都大**・日鉄エンジ***)○小嶋泰輔*，坂主大樹*，古屋貴章***，木村健太郎*，藤墳大裕**，多湖輝興*

1. 緒言

本研究では、バイオマス成分の発酵により得られるイソブタノールを原料とし、*p*-キシレンの高収率生成を実現する触媒反応プロセスの開発を目指す。Scheme 1 に示したように，イソブタノールから芳香族を合成するためには, 1)イソブタノールの脱水反応によるイソブテンの生成，および 2)イソブテンの 2 量化反応を進行させることで，C_{6+}の炭化水素を生成させると共に，3)C_{6+}炭化水素の環化・脱水素反応による芳香族生成を逐次的に進行させる必要がある。そこで，触媒には、MFI ゼオライトである ZSM-5 へ Zn を担持した Zn/ZSM-5 を用いた。本反応系において脱水・二量化活性を促進するため、ZSM-5 はゼオライト酸点を多く持つことが求められるが、外表面近傍の酸点上で主に進行する副反応のキシレン異性化反応 [2]も促進され、*p*-キシレン選択率の低下が引き起こされる。本研究の目的はイソブタノールからの *p*-キシレンの高収率合成であり、ゼオライト結晶外表面を不活性なアモルファス SiO_2 で修飾しキシレン異性化反応の進行を抑制することで、*p*-キシレン収率向上を図った。



Scheme 1 イソブタノール反応経路

2. 実験

生成 *p*-キシレンの異性化を抑制するために、ポリフェニルメチルシロキサン(PPMS)によるゼオライト外表面の不活性化処理を行った [3]。トルエン溶媒に PPMS、ZSM-5(Si/Al = 50、水澤化学工業製)を投入し、減圧乾燥と 550℃焼成により SiO_2 層を形成させた。同処理を 3 回実施後、修飾 SiO_2 量はゼオライトに対して約 15 wt%であった(SiO_2-ZSM-5 と略記)。SiO_2-ZSM-5 へ $Zn(NO_3)_2$ aq.を含浸し、乾燥・焼成処理を経て、Zn/ SiO_2-ZSM-5 を調製した。調製した Zn/SiO_2-ZSM-5 粉末を成形し、常圧固定床流通式反応器に充填し、空気雰囲気下、500℃、30 分の前処理を行った後、反応温度 450℃、イソブタノール分圧 4.2 kPa(N_2 バランス)、触媒接触時間 W/F = 1~15(g-cat h/(L-i-BuOH)で反応を実施した。このとき得られた各生成物はオンライン GC-FID により分析した。

3. 実験結果および考察

窒素吸着測定結果から、不活性処理後においてミクロ孔由来の窒素吸着量の減少は微小であり、*t*-法から求めた触媒外表面積が減少していた（14.5 → 7.5 m^2/g）ことから、細孔内性状は維持され、外表面近傍に SiO_2 が修飾されていることが示唆された。NH_3-TPD 測定の結果を Fig. 1 に示す。不活性処理を施した SiO_2-ZSM-5 において酸点量の減少を確認した。これは SiO_2 修飾量が 15 wt%であり、SiO_2 修飾量と外表面酸点の不活性化以上に酸点量が減少していたことから、細孔内部の酸点も一部不活性化された可能性が考えられる。不活性処理前後の試料（ZSM-5 と SiO_2-ZSM-5）へ Zn 担持した触媒を用い、イソブタノール転換反応を実施した結果を Fig. 2 に示す。外表面不活性処理を施すことで、芳香族収率は減少したがキシレン異性体内における *p*-キシレン選択率は大幅に向上した。芳香族収率の減少に関しては、酸点量の減少による二量化活性の低下が原因として考えられる。したがって、触媒量を増やし不活性処理前後における芳香族収率をそろえ、再度 *p*-キシレンの選択率を比較した。芳香族収率が約 50%の条件においても、Zn/ZSM-5 と比較し、Zn/SiO_2-ZSM-5 は高い *p*-キシレン選択率（収率 10.9%）が得られた。これは、外表面近傍の酸点が不活性されたことで、キシレン異性化反応が抑制されたためと考えられる。

1) Yu,L. Huang S. Zhang S. Liu Z. Xin W. Xie S. Xu L., *ACS Catal.* , **2**, 1203 (2012).
2) Jae,J. *et al.*, *Journal of Catal* , **279**, 257 (2011).
3) Junhui L, *et al,* Catal. Sci. Technol., **6**, 4802 (2016)

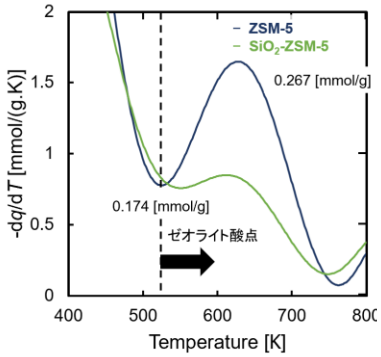


Fig. 1 不活性処理前後における昇温 NH_3 脱離量の変化

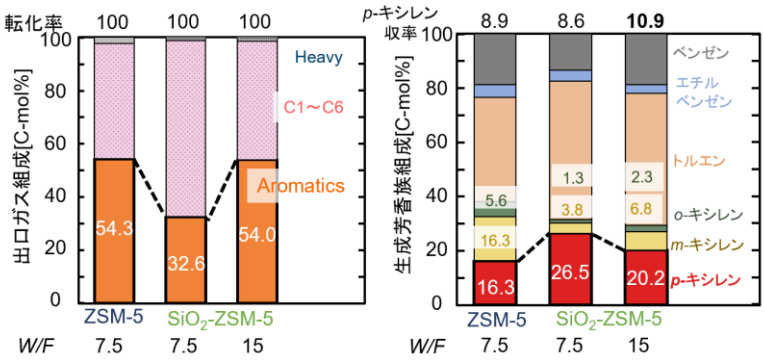


Fig. 2 ZSM-5 と不活性処理後 ZSM-5 における反応活性変化(Zn = 5 wt%、*W/F* = 7.5, 15)

流通系反応器を用いるエタノール水溶液による ベンジルフェニルエーテルの連続加溶媒分解反応

(岩手大[*1]・産総研[*2]) ○谷口 賢吉[*1]・Etty Nurlia Kusumawati[*1]・七尾 英孝[*1]・佐藤 修[*2]・山口 有朋[*2]・白井 誠之[*1,*2]

1. 緒 言

多くの化成品原料が石油資源から生産されている。石油資源は枯渇性資源であり代替資源が将来的に必要とされる。持続可能な生産プロセス構築のための手法の一つとして木質バイオマスを出発物質とする化成品原料の合成が期待されている。木質バイオマスはセルロース、ヘミセルロース、リグニンで主に構成されている。それぞれの成分を化成品原料へと変換する研究が多くなされている。セルロースやヘミセルロースは糖類などへの変換、リグニンは芳香族化合物などへの変換が広く研究されている。変換する手法として、強酸や多量の有機溶媒を用いない手法が環境負荷低減の観点から望まれる。我々はリグニンα-O-4結合部位モデル化合物であるベンジルフェニルエーテルをバッチ式の反応器を用いて高温のアルコール水溶液中で処理することで加溶媒分解が進行し有用な単環芳香族が高収率で得られることを報告してきた。[1)]本研究では、連続的に反応を進行させることができる流通式反応器による分解を検討し加溶媒分解挙動を調べた。

2. 実 験

反応は流通式反応装置を用いて行った。肉厚 0.7 mm、内径 1.78 mm、全長 10 m のステンレス製チューブをオーブン内に設置しシリンジポンプで溶液を送り所定の条件で処理した。反応溶液は、エタノール溶媒 (90 cm^3) に基質としてベンジルフェニルエーテル 0.6 mmol を溶解させ、水とエタノール溶液をそれぞれ別のシリンジポンプを用いて流通経路内に流し、任意の流量比で混合させた。二酸化炭素を添加する反応では、液体ポンプでシリンジポンプ内に液体の二酸化炭素を充填したのち、所定の流量で流し、水溶媒並びにエタノール溶媒と合流させた。流通系内全体の圧力は背圧弁で調整した。反応物は直接回収しガスクロマトグラフ(GC-FID)にて分析した。

3. 結果と考察

反応温度 623 K、系内圧力 40 MPa、水 0.94-1.0 cm^3/min、エタノール溶液 0.47-0.5 cm^3/min、二酸化炭素 0-0.1 cm^3/min の条件でそれぞれ処理した。反応溶液は十分量流路内に流した後に採取を開始し所定の時間ごと同条件で複数回採取することで定常状態に達していることを確認した。二酸化炭素を添加しない条件では加溶媒分解物（ベンジルエチルエーテル、ベンジルアルコール、フェノール）収率が 37%であったのに対して、二酸化炭素を添加することで 45%まで収率が向上した。水素化分解（熱分解）物であるトルエンは二酸化炭素の添加によって 14%から 3%まで収率が低下し生成が抑制された。バッチ式反応では水 2 cm^3、エタノール 1 cm^3 の溶媒中で 15 min、623 K 処理すると加溶媒分解物は 44%、トルエンは 12%生成した。流通式反応器を用いた際、二酸化炭素の添加により酸触媒反応である加溶媒分解を促進され、バッチ式と同等の加溶媒分解物が得られた。次に反応温度 573-673 K、系内圧力 40 MPa、水 0.47 cm^3/min、エタノール溶液 0.235 cm^3/min、二酸化炭素 0.05 cm^3/min の条件で処理した。結果を **Figure 1** に示す。573 K では加溶媒分解によってベンジルエチルエーテル 3%、ベンジルアルコール 11%、フェノール 19%が得られた。水素化分解によるものと考えられるトルエンも 1%得られた。一方でベンジルフェノール 12%が二量体生成物として得られた。これはベンジルフェニルエーテルが高温条件下でラジカル開裂しベンジルラジカルとフェノキシラジカルが生成、再結合することで生成したものと考えられる。[2)]反応温度を 598 K に上げると、単環芳香族であるベンジルエチルエーテルは 4%、ベンジルアルコールは 11%、フェノールは 28%、トルエン 7%が得られ収率がそれぞれ向上した。二量体生成物であるベンジルフェノール収率も増加し 20%生成した。さらに温度を高くすると単環芳香族の収率は減少傾向を示した。

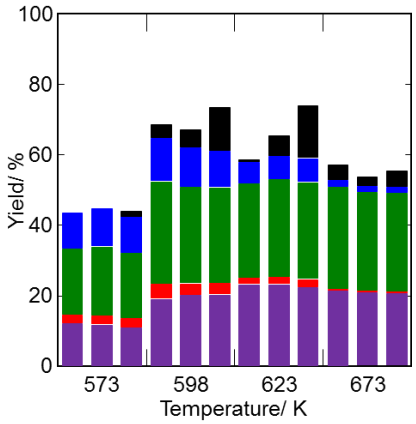


Figure 1. 反応温度による生成物収率への影響
ベンジルエチルエーテル(■)、ベンジルアルコール(■)、フェノール(■)、トルエン(■)、ベンジルフェノール(■)
反応温度 573-673 K、系内圧力 40 MPa、水 0.47 cm^3/min、エタノール溶液 0.235 cm^3/min、二酸化炭素 0.05 cm^3/min.

参考文献

1) Taniguchi et al., *Green Chem.*, 2021, **23**, 1658-1664.
2) Güvenatam et al., *J. Mol. Catalysis A: Chemical* 2015, **410** 89-99.

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[1A01-1A04] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon (1)recycle

Chair:Hideshi Iki(ENEOS Corp.)

Thu. Oct 27, 2022 9:30 AM - 10:30 AM Room-A (12A Conf. room)

[1A01] Reverse water gas shift reaction over Pt-MoO_x catalysts under electric field at low temperature

○Keidai Tomozawa[1], Tadaharu Ueda[1], Shuhei Ogo[1] (1. Kochi University)

9:30 AM - 9:45 AM

[1A02] Reverse water gas shift reaction over supported Fe catalysts under electric field at low temperature

○Masaki Yamaoka[1], Tadaharu Ueda[1], Shuhei Ogo[1] (1. Kochi University)

9:45 AM - 10:00 AM

[1A03] Pt/CeO_2 catalysts prepared by flame spray pyrolysis for reverse water-gas shift reaction

○Kakeru Fujiwara[1], Hiroshi Inoue[1] (1. Yamagata University)

10:00 AM - 10:15 AM

[1A04] Effect of crystal structure of copper-zinc catalyst for reverse water gas shift reaction

○Takayuki Furukawa[1], Shinnosuke Sekizawa[1], Akihide Yanagita[1], Keigo Tashiro[1], Shigeo Satokawa[1] (1. Seikei University)

10:15 AM - 10:30 AM

低温電場中における Pt/MoO_x 系触媒による逆水性ガスシフト反応

（高知大）○友澤 慧大・上田 忠治・小河 脩平

1. 緒 言

近年，持続可能な社会の実現のために，CO_2 を工業的に有用な物質に変換する資源化反応が盛んに研究されている。中でも CO_2 を水素化して CO に転換する逆水性ガスシフト(RWGS)反応によって生成する CO は，炭化水素やメタノール等の基幹化学品の原料として用いられるなど，その利用用途は多岐にわたる。しかしながら，RWGS 反応（$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$　$\Delta H^\circ_{298} = 41.2$ kJ mol^{-1}）は，吸熱反応であるために，高い転化率を得るには高温を必要とする。つまり，加熱に多量のエネルギーを消費してしまうという課題があった。そこで本研究では，未利用の低温排熱（< 500 K）を用いて RWGS を進行させるために，低温域でも高い活性を得られるとされる電場触媒反応 [1]に注目した。電場を用いた RWGS 反応は既に報告例があるが [1]，反応場の温度が 650 K であるため，投入した電力の一部が熱として消費されてしまうという課題があった。そこで本研究では，電場中で 500 K 以下の低温領域でも RWGS 反応に高い活性を示す触媒の開発を目的とし，Pt/MoO_x 系触媒を中心に検討を行った。

2. 実 験

Pt/AO_x/B (A: V, Mo, W; B: MgO, Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2, Nb_2O_5, CeO_2) 触媒は，既報をもとに逐次含浸法によって調製した [2]。Pt 担持量は 30 wt%，AO_x 担持量は 30 wt%とした。調製した触媒は，粒子径が 250~500 μm になるように整粒して用いた。これを石英管に 0.1 g 充填し，H_2 ガスを 30 mL min^{-1} で流しながら，573 K で 30 分間前処理還元を行った。その後，反応ガス(CO_2:H_2:Ar=1:3:4)を全流量 80 mL min^{-1} で供給し，323-923 K において電場触媒反応を行った。なお，0～15 mA の電流が流れるように，直流高圧電源を用いて電圧を印加した。反応物の分析にはメタナイザーを付属した GC-FID を用いた。

3. 結果および考察

Fig. 1 には，様々な担体 B に Pt/MoO_x を担持した触媒を用い，電場中で RWGS 反応を行った際の生成物収率と電界強度（触媒層 1 mm あたりに印加した電圧値）を示す。いずれの担体を用いた時にも CO 選択率は 99%以上であり，CO が高選択的に生成した。CO_2 転化率は担体に依存し，ZrO_2 を担体に用いた時に最も高くなった。Al_2O_3 や MgO などの絶縁体を担体とした時には放電が起こり，活性も低かった。一方，それ以外の担体を用いた時には，安定に電圧を印加できた。これらの担体を用いた時の電界強度と活性の関係に注目すると，電場触媒反応の触媒活性は，電界強度に比例していた。すなわち，Pt/MoO_x/ZrO_2 触媒は，放電することなく高い電圧を印加できるため，高い活性を示したと考えた。

Fig. 2 に電場を印加した時としていない時の CO_2 転化率の触媒層温度依存性を示す。電場中（●）では低温域でも高い活性を示し，470 K で CO_2 転化率は 19.1%であった。これは外部加熱のみで反応を行った際（▲）の 630 K の CO_2 転化率とおおよそ一致する。このことから，投入した電力が熱として消費されるのを抑制しつつ，500 K 以下の低温域で RWGS 反応を行うことができることが分かった。

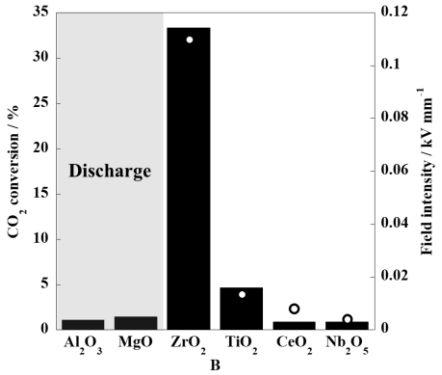


Fig. 1. Catalytic activity and field intensity of Pt/MoO_x/B catalysts for RWGS in the electric field at 423 K.

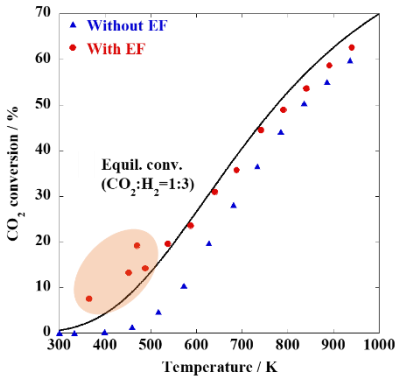


Fig. 2. Temperature dependence of catalytic activity with and without the electric field over Pt/MoO_x/ZrO_2 catalyst.

謝辞：本研究は NEDO 先導研究プログラム/未踏チャレンジ 2050 (20M1E05Y)の助成を受けて行われた。

1) K. Oshima, T. Shinagawa, Y. Nogami, R. Manabe, S. Ogo, Y. Sekine, *Catal. Today*, 232, 27-32 (2014).
2) T. Toyao, S Kayamori, Z Maeno, S. M. A. H. Siddiki, K Shimizu, *ACS Catal.*, 9, 8187-8196 (2019).

低温電場中での Fe 担持触媒を用いた逆水性ガスシフト反応

（高知大）○山岡（やまおか） 昌希（まさき），上田（うえだ） 忠治（ただはる），小河（おごう） 脩平（しゅうへい）

1. 緒 言

2050 年のカーボンニュートラル実現に向けて，CO_2 を原料とする物質転換に注目が集まっている。その代表的な方法として逆水性ガスシフト（Reverse Water Gas Shift : RWGS）反応がある（eqn. (1)）。

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O,\ \Delta H^o_{298} = 42.1\ \mathrm{kJ/mol} \quad (1)$$

生成する CO は，工業的に付加価値の高い物質であり，燃料や化学品の原料などに用いられている。しかし RWGS 反応は吸熱反応であり熱力学的平衡制約により，高い CO_2 転化率を得るためには高温での反応が必要となる。つまり，消費エネルギーや触媒の耐久性の観点から，この反応条件では多くの課題がある。先行研究において，触媒反応を電場でアシストすることで 650 K でも RWGS 反応が進行することと，Fe 担持触媒が活性は低いものの，CO 選択率が高いことが報告されている[1]。そこで本研究では，電場中での RWGS 反応のさらなる低温化と高活性化を実現する高性能な Fe 触媒の開発を目指し，担体の検討を行った。

2. 実 験

担体は錯体重合法で調製し，Fe は含浸法で担持した。担体として CeO_2, $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$（以下 CZO），$Ce_{0.4}Al_{0.1}Zr_{0.5}O_2$（以下 CAZO）を用い，Fe を 10 wt% 担持した。触媒反応は Fe 担持触媒 100 mg を用いて，固定床流通式反応装置で行った。反応管には石英管を使用し，触媒層の温度を測る熱電対を反応管の下側から挿入した。また，ステンレス製電極を触媒層の両端を挟み込む形で挿入し，一定の直流電流が流れるように電場を発生させた。反応管出口に生成ガスから水蒸気を除去するための冷却トラップを設置した。冷却トラップを通り抜けたガスを GC-FID を用いて分析した。供給ガスは CO_2:H_2:Ar = 1:1:2（全流量 100 mL/min）とし，外部加熱温度は 423 K に設定して反応を行った。

3. 結果および考察

種々の Fe 担持触媒を用いて電場中において RWGS 反応を行った時の CO_2 転化率を Fig. 1 に示す。CO_2 転化率は Fe/CeO_2 < Fe/CZO < Fe/CAZO の順に増加した。それと同じく応答電圧も Fe/CeO_2 < Fe/CZO < Fe/CAZO の順に増加した。このことから，活性と応答電圧には正の相関があることが分かった。またこの時の CO 選択率は，いずれも 99.8 %以上の値を示した。

次に Fe/CAZO を用いて，電場による活性への影響を調べた。電場を発生させた時と発生させていない時の CO_2 転化率の触媒層温度依存性を Fig. 2 に示す。電場を発生させなかった時は，500 K ではほとんど反応が進行しなかった（○）。一方，電場を発生させた場合では 500 K 以下の低温においても反応が進行し，平衡転化率を超える高い触媒活性を示した（●）。またいずれの温度においても CO 選択率は 100%であった。このように，Fe/CAZO 触媒は，低温電場中で高い活性と CO 選択性を示した。

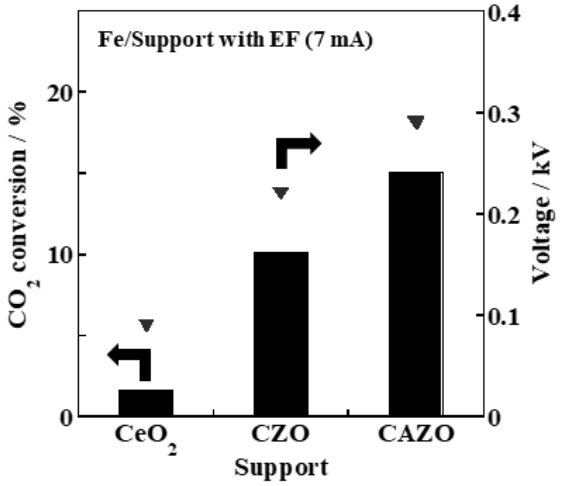


Fig. 1 種々の Fe 担持触媒を用いた電場中での RWGS 反応における CO_2 転化率と応答電圧.

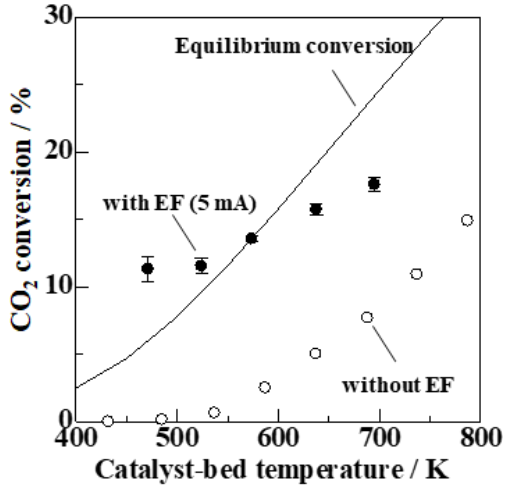


Fig. 2 Fe/CAZO 触媒を用いた電場発生時／非発生時における RWGS 反応の触媒層温度依存性.

謝辞：本研究は NEDO の支援を受けて行われた。

1) K. Oshima, T. Shinagawa, Y. Nogami, R. Manabe, S. Ogo, Y. Sekine, *Catal. Today*, 232, 27-32 (2014)

火炎噴霧熱分解法により調製したPt/CeO_2の逆水性ガスシフト反応活性

(山形大院理工学研究科) ○藤原（ふじわら） 翔（かける）*, 井上（いのうえ） 博史（ひろし）

1. 緒言

逆水性ガスシフト（RWGS）反応は再生可能エネルギーから作られる H_2 と CO_2 から合成ガスを得る反応として注目されている．本反応には，還元性の高い CeO_2 等に担持した Pt 触媒が高活性であることが知られており、活性サイトは Pt－担体界面付近であると考えられている．よって触媒の高活性化には Pt 微粒化が有効である．そこで本研究では簡易に担持貴金属粒子の微粒化が可能な火炎噴霧熱分解（FSP）法[1]を用い Pt/CeO_2 粒子を調製した．調製した触媒を異なる焼成温度で処理した後，各種材料特性および反応活性について検討したので報告する．

2. 実験方法

1wt%Pt 担持 CeO_2 粒子を FSP 法により調製した．白金(II)アセチルアセトナート（和光）とセリウム(III)２－エチルヘキサン・２－エチルヘキサン酸（12% Ce, Alfa Aesar）を総金属濃度が 0.2 M となるよう任意の比で，メタノール（和光）と 2－エチルヘキサン酸（Aldrich）の混合溶液（1:1 in vol.）に溶解した．この溶液を 3 mL min^{-1} で二流体ノズルに送り，5 L min^{-1} の分散ガス（O_2）により分散し，CH_4/O_2（1.5 L min^{-1}/3.2 L min^{-1}）火炎で燃焼することで粒子を生成した．火炎から生成した粒子は真空ポンプ（Seco SV1040, Busch）で捕集し，ガラス繊維フィルターで分離した．得られた粒子を空気中において 400-800 ℃で 2 時間の焼成処理を行った．

焼成後，粉末 X 線回折法（PXRD），N_2物理吸着法，CO 化学吸着法，昇温還元（TPR）法により材料特性を評価した．CO 化学吸着法では，CeO_2への CO 吸着を抑制するため50%CO_2-N_2に暴露した後，CO 吸着試験を行った.[2] TPR 法は 100 mg の粒子を石英管内に封入し，300℃の Ar 中で1時間前処理した後，5%H_2-Ar を50 mLmin^{-1}で流しながら 5 Kmin^{-1}で昇温した際の H_2消費量を TCD 検出器により測定した．Pt/CeO_2による H_2消費量は，CuO（99.9% 和光）の TPR プロファイルを用いて推算した

３．結果と考察

異なる焼成温度で処理した Pt/CeO_2 粒子触媒の PXRD を図1に示す．焼成温度によらず CeO_2のピークが確認された．Pt 種に由来するピークが観察されないことから，Pt は高分散状態であると推される．表1に示すように，焼成温度の上昇によって CeO_2（111）の結晶子サイズが増加した．それに伴って比表面積が減少することから，焼成によって CeO_2が成長することが分かる．一方で，CO 吸着法により測定した触媒重量当たりの Pt 比表面積は焼成温度によらずほぼ一定であったため，焼成による Pt 粒子の成長は限定的であることが分かった．

図2に TRP 法により測定した触媒の還元特性を示す．高い温度で焼成した CeO_2粒径が大きい触媒ほど，還元温度が減少することが判明した．TPR ピーク面積から推算した H_2消費量は0.4-0.6 mmol/g_{cat} であり，Pt/CeO_2表面の還元に由来すると考えられる．当日の発表では，TPR によって得られた還元温度と RWGS 反応活性との相関について報告する予定である．

表１. Pt/CeO_2触媒の結晶子サイズおよび比表面積

焼成温度	400ºC	600ºC	800ºC
結晶子サイズ（CeO_2）	4 nm	6 nm	12 nm
比表面積	196 m^2/g	134 m^2/g	74 m^2/g
Pt比表面積	0.5 m^2/g	0.6 m^2/g	0.6 m^2/g

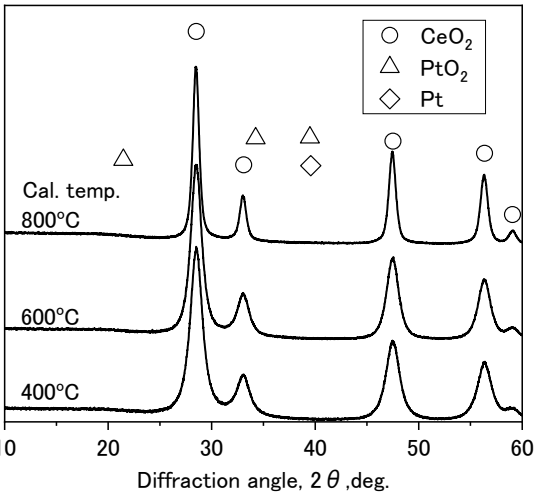


図1. 異なる温度で焼成した1wt%Pt/CeO_2触媒のPXRD

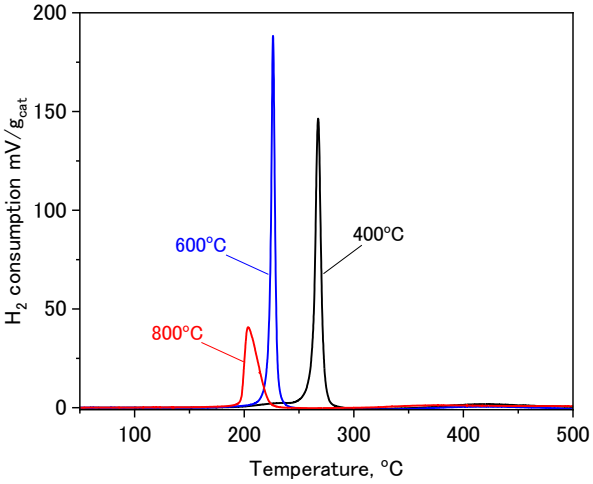


図2. 異なる温度で焼成した1wt%Pt/CeO_2触媒のTPR

参考文献

1. K. Fujiwara, S.E. Pratsinis, *AIChE J.*, **2017**, 63, 139-146.
2. T. Takeguchi, S. Manabe, R. Kikuchi, K. Eguchi, T. Kanazawa, S. Matsumoto, W. Ueda, *Appl. Catal. A-Gen.*, **2005**, 293, 91-96.

銅亜鉛触媒の結晶構造による逆水性ガスシフト反応への影響

（成蹊大）○古川（ふるかわ） 貴之（たかゆき）・世木澤（せきざわ） 慎之輔（しんのすけ）・柳田（やなぎた） 晃秀（あきひで）・田代（たしろ） 啓悟（けいご）・里川（さとかわ） 重夫（しげお）

1. 緒言

脱炭素社会の実現に向けた技術的なイノベーションプランの1つとして、大気中に含まれる二酸化炭素 CO_2 から石油の代替燃料となり得る液体燃料を合成することで実質的な CO_2 排出量をゼロにする試みが注目されている。この戦略は CO_2 を一酸化炭素 CO に変換する逆水性ガスシフト（RWGS）反応と CO を炭化水素に変換する Fischer–Tropsch 合成反応の一連の反応プロセスを行うことで実現可能である。[1] 本研究では、前段反応である RWGS 反応を自在に進められる触媒の検討を行っている。その中で、銅亜鉛複合触媒が RWGS 反応に対して、300 ℃の低温域から 800 ℃の高温域まで使用可能であるかを検討した。

2. 実験

触媒には、粒径を 150～250 μm に揃えた市販の銅亜鉛複合触媒（$Cu/ZnO/Al_2O_3$、現クラリアント触媒製の MDC-7）を使用した。活性試験には常圧固定層流通式反応装置を用いた。内径 6 mm の石英管に触媒 0.1 g を充填し、還元ガス（$H_2/N_2 = 1/4$）を 50 mL min^{-1} で流通させ 300 ℃ で 2 h 還元処理を行った。その後、反応温度を 300、400、500、800 ℃ にそれぞれ設定し、原料ガス（$CO_2/H_2/N_2 = 1/3/1$）を 40 mL min^{-1} で 20 h 流通した。各温度での出口ガスは Agilent 社製 Micro GC490（TCD）により分析した。触媒のキャラクタリゼーションは、粉末 X 線回折、蛍光 X 線分析、窒素吸脱着測定等を用いて行った。

3. 結果および考察

各温度で 20 時間原料ガスを $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 触媒に流通させ、定常状態となった際の CO_2 転化率を Fig. 1 (a) に示す。本触媒の性質より 300 ℃以上の温度条件ではシンタリングが起こり、触媒が失活することが予想されたが、実際には 300～800 ℃の幅広い温度域において RWGS 反応に高い活性を示し、反応は平衡にほぼ達していた。また、どの温度でもメタン生成は確認されず、選択的に目的生成物である CO のみが生成された。一方、一度 800 ℃を経由させて再び 300～500 ℃で活性試験を行ったところ、CO_2 転化率は著しく低下した。

活性試験後の触媒の XRD パターンを Fig. 1 (b)に示す。500 ℃での活性試験後の触媒まで検出されてた酸化亜鉛 ZnO に由来するピークは、800 ℃での活性試験後の触媒には検出されず、新たに $ZnAl_2O_4$ 由来の回折ピークが観測された。また、800 ℃での活性試験後の触媒では多量の Zn が蒸発していることも示唆された。したがって、触媒に含まれる ZnO の一部が酸化アルミニウム（Al_2O_3）と反応して $ZnAl_2O_4$ を形成し、これがシンタリングした Cu 上に存在する構造と予想した。

各温度での反応機構を調べるため速度論的解析を試みた。各温度付近の触媒反応に対する見かけの活性化エネルギーを算出したところ、300 ℃、500 ℃付近で反応を行った場合、活性化エネルギーはそれぞれ 6.04 kJ mol^{-1}、7.64 kJ mol^{-1} と比較的近い値を示した。これに対し、800 ℃で反応させた後の触媒を 500 ℃付近で反応を行った場合、活性化エネルギーは 11.2 kJ mol^{-1} と大きくなった。したがって、800 ℃で反応を行うと触媒構造が変化するだけでなく反応機構も変化していることが示唆された。

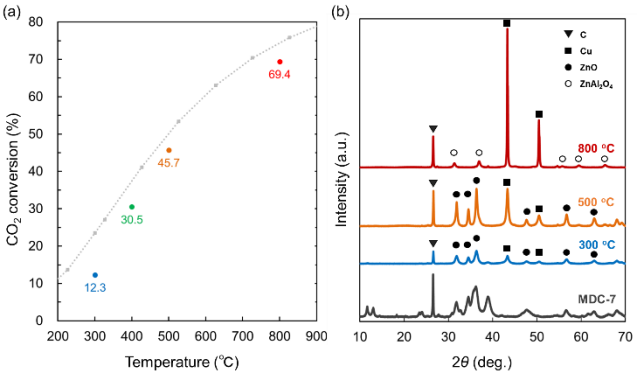


Fig. 1 (a) CO_2 conversions on the RWGS reaction over $Cu/ZnO/Al_2O_3$ (MDC-7) catalyst at different temperatures. The values under the plots represent actual conversion of CO_2, and the dotted line indicates the thermal equilibrium. (b) XRD patterns of the fresh and the used catalysts after tested at 300, 500 and 800 °C of $Cu/ZnO/Al_2O_3$ (MDC-7) catalyst.

謝辞

本発表内容は，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）の委託事業として行った研究成果である。ここに謝意を表する。

1) D.-D. Suppiah, W.-M. A. W. Daud, M.-R. Johan, Supported Metal Oxide Catalysts for CO_2 Fischer–Tropsch Conversion to Liquid Fuels, *Energy & Fuels,* **35**, 17261-17278 (2021).

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[1A05-1A07] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon (2) recycle

Chair:Masakazu Sasaki(Toyo Engineering Corp.)

Thu. Oct 27, 2022 10:45 AM - 11:30 AM Room-A (12A Conf. room)

[1A05] Evaluation of the effects of applied voltage and external heating on CH_4 dry reforming using plasma-catalyst

○Kenji Kamiya[1], Nobusuke Kobayashi[2], Masanori Yumura[3], Terunobu Nakajo[3], Takashi Suzuki[3], Yoshinori Itaya[2], Akira Suami[2], Eika W. Qian[1] （1. Tokyo University of Agriculture and Technology, 2. Gifu University, 3. Dept. of Energy and Environmental Technology, Technology Research Center, Sumitomo Heavy Industries, Ltd.）

10:45 AM - 11:00 AM

[1A06] Inhibitory effect of trace impurities on the catalytic activity in autothermal reforming of methanol

○Katsutoshi Nomoto[1], Hiroki Miura[1,2,3], Tetsuya Shishido[1,2,3] （1. Tokyo Metropolitan University, 2. Research Center for Hydrogen Energy-based Society, Tokyo Metropolitan University, 3. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University）

11:00 AM - 11:15 AM

[1A07] CO_2 reforming reaction of ethanol using $CuCeO_2ZrO_2$ and $CuCeO_2TiO_2$ composite catalysts prepared by sol-gel method

○Naoya Inoue[1], Yuuki Hatooka[1], Tadanori Hashimoto[1], ATSUSHI Ishihara Ishihara[1] （1. Graduate School of Engineering, Mie University）

11:15 AM - 11:30 AM

プラズマ触媒を用いた CH_4 ドライ改質における印加電圧および外部加熱が与える影響の評価

(東京農工大*・岐阜大**・住友重機工業***) ○神谷憲児*・小林信介**・湯村正典***・中條晃伸***・鈴木崇***・板谷義紀**・須網暁**・銭衛華*

1. 緒言

CO_2排出量の削減が求められる中、本国においても2050年に向けたカーボンニュートラルを達成するために様々な取り組みが実施されており、Carbon dioxide Capture and Utilization（CCU）による CO_2削減および有効利用に関する研究開発が盛んに行われている。当該研究では CH_4と CO_2を反応させることで CO_2の有効利用を目指す CH_4ドライ改質反応に着目した。また近年は熱化学的な変換プロセスではなく、プラズマ反応を利用した CH_4ドライ改質が注目されている。プラズマを用いることで常温・常圧での反応進行が可能であり、化石燃料を必要としない改質反応が可能である。

これまでに発表者らは噴流層型プラズマリアクターを用いた CH_4ドライ改質反応を実施してきた。固定層型プラズマリアクターに比べ、噴流層型プラズマリアクターでは触媒層内におけるホットスポット生成がないため、層内の温度制御が容易であり長時間の改質反応が可能であることを示してきた[1]。その一方で、噴流層型プラズマリアクターを用いた場合では多量のガス処理が可能であるものの、プラズマ領域内滞留時間が短く、反応ガス転化率が低いことが課題である。

そこで当該研究では外部加熱や印加電圧がプラズマ CH_4ドライ改質反応に与える影響を調査する。

2. 実験方法

実験では Figure 1に示す実験装置を用いてプラズマによる改質反応を実施した。実験装置はガスボンベ、マスフローコントローラ、プラズマ電源、反応管、冷却トラップ、マイクロ GC から構成されている。反応管は石英製リアクターを用いており、試料充填部とプラズマジェット部が一体となっており試料充填部の内径は36 mm、長さ425 mm、テーパー角は60°であり、プラズマジェット部は内径14 mm である。電極は高圧電極および接地電極がそれぞれ用いられ、高圧電極はリアクター下部から内挿され、接地電極は試料充填部に取付けられている。高圧電極は外径8 mm の銅棒を使用し、接地電極には厚み0.5 mm、鉛直方向10 mm の銅シートを使用している。それぞれの電極と高周波高圧プラズマ電源装置を接続し、電極間に電圧を印加することでプラズマを発生させており、discharge gap はおよそ20 mm である。また試料充填部に加熱炉を配すことでプラズマ反応場を加熱した。当該発表ではプラズマ発生用キャリアガスとして Ar、原料ガスとして CH_4および CO_2を流入させており、総流量は6.0 L/min であり、CH_4および CO_2濃度はそれぞれ5%である。またプラズマ電源周波数は80 kHz で固定し、印加電圧は 7–11 kV としている。また投入電力についてはプラズマ電源装置に内装している電力計で測定した。

実験では無触媒、もしくは Al_2O_3を2000 mg を充填し電圧を印加することで改質反応を実施した。実験ではマイクロ GC による出口ガス成分の分析を実施した。実験評価では、反応ガス転化率、H_2および CO 選択率を算出し、印加電圧および外部加熱の影響を調査した。

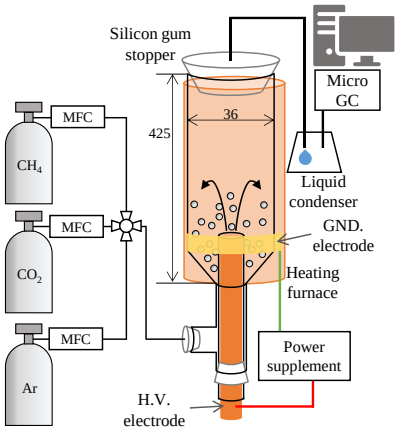


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

3. 実験結果および考察

Figure 2に無触媒条件における印加電圧を9–11 kV に変化させた際の反応ガスの経時変化を示す。印加電圧の増加に伴い転化率は増加しており、いずれの電圧においても安定した改質反応が可能であった。印加電圧を増加させることで投入電力は増大しており、投入電力と各種転化率には相関が見られた。また Al_2O_3充填時において、実験後粒子には炭素析出は見られなかったものの、均一な淡黄色粒子へと変化していた。析出に偏りがないことから、流入ガスによって粒子は良好に循環し、噴流層型プラズマリアクターを用いることで充填粒子を効率的に使用可能であった。また析出物は炭化水素化合物と推測される一方で、析出に伴った転化率減衰はなかった。当該発表では加熱条件での実験結果も合わせて報告する。

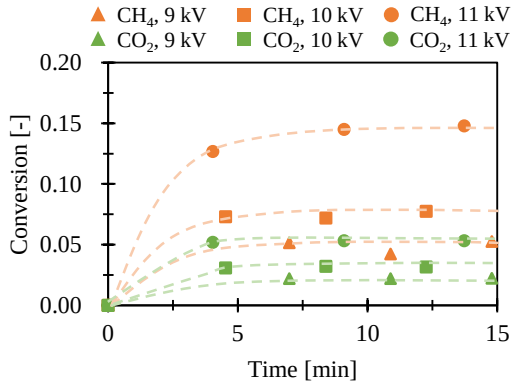


Fig. 2 Effect of applied voltage on CH_4, CO_2 conversion

1) Kamiya, K. *et al.*, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **48**, 54–64 (2022).

メタノール酸化的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

カーボンニュートラルの観点から，合成ガスから製造されるメタノールに加え，バイオマス由来のメタノール(バイオメタノール)の利用が注目されている．バイオメタノールには低級アルコールや芳香族化合物などの不純物が含まれる場合がある [1]．我々は，メタノールとの分離が特に困難な低級アルコールをモデル不純物としてメタノールに添加し，改質反応および酸化的改質反応(ATR: Autothermal reforming)の活性・選択性に対する影響を調べた [2]．その結果，低級アルコールを添加すると，低級アルコール由来の炭素種が $Cu/ZnO/Al_2O_3$(CZA)触媒の活性点を被毒し，活性・耐久性が低下することを見出した．そこで本研究では，低級アルコールの C-C 結合解離に有効な種々の金属種 [3]を CZA に添加することで，炭素種析出の抑制と活性・耐久性の向上を図った．

2. 実験

CZA は共沈法により調製した．第二金属(M=Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt)を添加した CZA 触媒(M-CZA)は，含侵法により調製した．第二金属の担持量は 1 wt%とした．エタノール共存下の ATR は，常圧固定床流通式反応装置にて行った．

3. 結果と考察

Fig. 1 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 ATR を行ったときのメタノール転化率の経時変化を示す．エタノールを添加した場合，CZA, Co-CZA, Pd-CZA, Pt-CZA は反応 60 分後からメタノール転化率が低下し，これに伴い水素の生成速度も時間経過とともに減少した．一方で，Ni-CZA, Ru-CZA, Rh-CZA は反応 5 時間まで安定して高いメタノール転化率を示した．

次に，昇温酸化法(TPO)により，エタノール共存下の ATR 後の触媒表面に存在する炭素種の分析を行った(Fig. 2)．CZA, Co-CZA, Pd-CZA, Pt-CZA には，エタノールに加えて，エタノール由来の炭素種が析出した．一方で，Ni-CZA, Ru-CZA, Rh-CZA には，エタノール由来の炭素種が析出しなかった．

続いて，エタノール添加により生成した副生成物を調べた．CZA, Co-CZA, Pd-CZA, Pt-CZA を用いたとき，副生成物としてアセトアルデヒドや酢酸メチルなどの C2, C3 化合物が生成した．一方で，Ni-CZA, Ru-CZA, Rh-CZA では C2, C3 化合物の生成量が減少し，メタンの生成量が増加した．これは，エタノール分解反応($C_2H_5OH \rightarrow CH_4+CO+H_2$)の進行を示唆している．これらの結果から，Ni-CZA, Ru-CZA, Rh-CZA が高い耐久性を示したのは，エタノール分解反応の促進により，触媒表面に炭素種が残存しないためだと推察された．

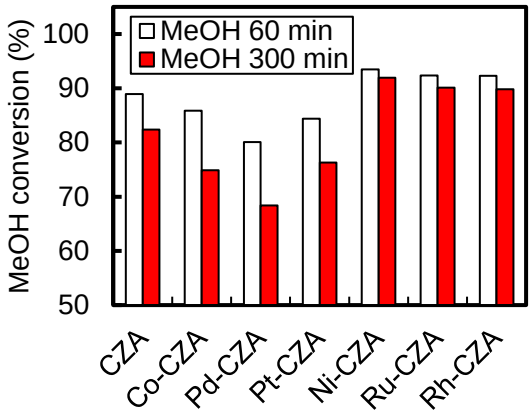


Fig. 1 Methanol conversion in ATR
Conditions: Catalyst 100 mg, Furnace temp.: 200 °C, $MeOH:H_2O:O_2:N_2:EtOH$=30:36:10:30:0.3 mL min^{-1}

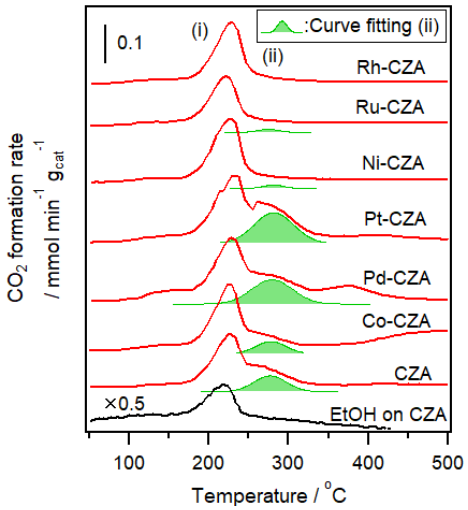


Fig. 2 TPO profile of spent catalysts after ATR
Conditions: O_2/He=10/40 SCCM, 10 °C min^{-1}

1) Y. Isayama S. Saka, *Bioresour. Technol.* **99**, 4775, (2008)
2) 野本賢俊，三浦大樹，宍戸哲也，第 51 回石油・石油化学討論会，函館, 2021, 2C13
3) T. Hou, S. Zhang, Y. Chen, D.Wang, W. Cai, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **44**, 132, (2015).

ゾル-ゲル法により調製した$CuCeO_2ZrO_2$および$CuCeO_2TiO_2$複合体触媒を用いたエタノールのCO_2改質反応

（三重大院工）○井上直哉・鳩岡悠生・橋本忠範・石原　篤

１．緒言

現在使用されている化石燃料には限りがあり、新たな燃料として水素が注目されている。また近年では、温室効果ガスである二酸化炭素の化学変換には大きな関心が寄せられている。そこで、再生可能なエタノールを用いたCO_2改質が、従来のメタンのCO_2改質の代わりに、合成ガスと水素の生産の有望なプロセスとして期待されている[1]。当研究室ではこれまでエタノールの水蒸気改質反応を検討し、Co/C/CeO_2ZrO_2およびCo/C/Al_2O_3触媒が水素収率と活性で優れていることを報告してきた[2, 3]。

本反応では、触媒担体に高温でも安定な酸化物としてZrO_2あるいはTiO_2を、酸素移動能が期待できるCeO_2と混合した複合担体調製時に活性金属である Cu を加えた $CuCeO_2ZrO_2$ および$CuCeO_2TiO_2$触媒をゾル-ゲル法で調製し、エタノールのCO_2改質反応を検討したので報告する。

２．実験

触媒調製は、主活性金属の銅として硝酸銅三水和物、ジルコニアの原料としてジルコニウムブトキシド、チタニアの原料としてチタニウムテトライソプロポキシド、セリアとして CeO_2（触媒学会参照触媒 JRC-CEO-3）を用いた。溶媒はジルコニアには 1-ブタノール、チタニアには 2-プロパノールをそれぞれ用いた。試薬を混合し、蒸留水を加えアルコキシドを加水分解した後、110～120℃で乾燥した。押し出し成形したあと、空気雰囲気下 700℃で 3 時間焼成して反応に用いた。$CuCeO_2ZrO_2$ 触媒として、10Cu45Ce45Zr, 10Cu-67.5Ce22.5Zr および 10Cu22.5Ce67.5Zr を調製し、$CuCeO_2TiO_2$ 触媒として 10Cu45Ce45Ti, 10Cu-67.5Ce22.5Ti および 10Cu22.5Ce67.5Ti を調製した。元素記号は、Cu は Cu、Ce は CeO_2、Zr は ZrO_2、Ti は TiO_2 をそれぞれ示す。各記号前の数字はそれぞれの物質の含有量を重量比で示している。

反応は、固定床流通式反応装置を用い、触媒量は 0.25g、CO_2/Feed=5.00(mol/mol)、CO_2 流量 160ml/min、エタノール流量 5ml/h、反応温度 625-700℃、圧力 0.5MPa 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 により分析した。触媒のキャラクタリゼーシとして、XRD、窒素吸脱着、TG-DTA および TEM 測定を行った。

３．結果および考察

理想的には $C_2H_5OH + CO_2 \rightarrow 3H_2 + 3CO$ の反応式で進行すると考えられる。エタノールの転化率は、$CuCeO_2ZrO_2$ 触媒では 625℃～700℃の温度帯で 90%以上の高活性を示したが、$CuCeO_2TiO_2$ 触媒では ZrO_2 系触媒と比べて低い値を示した。また、水素の収量/水素の理論収量から得られる水素収率は、$CuCeO_2ZrO_2$ 触媒では 10Cu45Ce45Zr を用いた場合に、700℃で 74％の最も高い値を示した。これに対して、$CuCeO_2TiO_2$ 触媒では最大でも 34％と低い値であった。

反応前後の触媒の XRD 測定では、反応前に存在した酸化銅のピークが反応後は見られず、代わりに銅金属のピークが現れた。このことから、反応時に酸化銅が還元されて銅を形成し、これが改質反応を促進していることが示唆された。次に、窒素吸脱着測定の結果から、$CuCeO_2ZrO_2$ 触媒で反応後細孔容積と表面積の増加が見られ、反応により析出した炭素が影響している可能性が考えられる。$CuCeO_2TiO_2$ 触媒は反応前後で変化があまり見られなかった。TG-DTA 測定の結果から、$CuCeO_2ZrO_2$ 触媒で多くのコークの形成が確認され、$CuCeO_2TiO_2$ 触媒では少量のコークの形成が見られた。これは、窒素吸脱着測定の結果と一致する。反応後の TEM 測定から $CuCeO_2ZrO_2$ 触媒でカーボンナノチューブと考えられるホース状のイメージが見られた。$CuCeO_2ZrO_2$ 触媒では顕著な失活は見られなかったことから、カーボンナノチューブの生成と関係している可能性がある。TG-DTA のコーク燃焼の温度が 600℃付近で進行することから、これらの炭素質が難燃性であることが分かった。

４．まとめ

エタノール CO_2 改質反応において、$CuCeO_2ZrO_2$ 系触媒が $CuCeO_2TiO_2$ 系触媒と比べて高活性および高 CO および H_2 収率を示した。

[1] C. X. Dang et al., “Syngas production by dry reforming of …“, J. Energy Chem. 2020,43,90−97.
[2] A. Andou et al., “Steam reforming of ethanol using ….”, Fuel Process. Technol., 197, 106203 (2020).
[3] H. Tsujino et al., “Effects of the addition of CeO_2 on the steam reforming of ethanol using novel carbon-Al_2O_3 …….”, RSC Adv., 2021, 11, 8530–8539.

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[1A08-1A11] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (3)

Chair:Takuma Higo(Waseda Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 1:00 PM - 2:00 PM Room-A (12A Conf. room)

[1A08] Study of aromatic hydrocarbons production in direct FT synthesis reaction using sodium iron catalyst

○Chiharu Kaida Kaida[1], Osami Yamamoto[1], Kaito Nishioka[1], Hideaki Sumi[1], Ken Hanayama[1], Daishi Yasuda[1] （1. Honda R&D Co., Ltd.）

1:00 PM - 1:15 PM

[1A09] Effect of reduction conditions on the synthesis of lower olefins from CO2 over iron catalyst supported on active carbon

○Hibiki Yasumura[1], Ryosuke Oshikata[1], Kenji Asami[1] （1. The University of Kitakyushu ）

1:15 PM - 1:30 PM

[1A10] Influence of carbon supports on the synthesis of lower olefins from CO_2 over iron catalyst

○Ryosuke Oshikata[1], Kenji Asami[1] （1. The University of Kitakyushu）

1:30 PM - 1:45 PM

[1A11] Investigation of reaction behavior for Al_2O_3 supported Ru catalysts in Fischer-Tropsch Synthesis

○Masatoshi Toyoda[1], Katsutoshi Sato[1], Md. Shahajahan Kutubi[1], Hiroshi Yamada[1], Katsutoshi Nagaoka[1] （1. Nagoya University）

1:45 PM - 2:00 PM

Na-Fe 系触媒を用いたダイレクト FT 合成反応における芳香族炭化水素生成の研究

（本田技研）○海田（かいだ） 千晴（ちはる）・山本（やまもと） 修身（おさみ）・西岡（にしおか） 海斗（かいと）・隅（すみ） 英明（ひであき）・華山（はなやま） 賢（けん）・安田（やすだ） 大志（だいし）

1. 緒 言

近年，カーボンニュートラルの実現に向けて CO_2 を有価物へ変換する技術に期待が集まっている．その一つとして CO_2 と H_2 から鎖式炭化水素を得る Na-Fe 系触媒 [1]を用いたダイレクト FT 合成反応と，鎖式炭化水素を芳香族化させる固体酸触媒(ZSM-5)を用いたアップグレーディング反応を一体化させたプロセスが注目されている．それぞれの課題として，ダイレクト FT 合成反応では炭素数 5 以上の高級炭化水素の生成率が低く，アップグレーディング反応では芳香族炭化水素生成率が低いことが挙げられる．本研究では，高級炭化水素生成率の向上に向けて Na-Fe 系触媒への添加助触媒(Ga, Zr)や触媒調製法等の検討を行った．更に，この新規 Na-Fe 系触媒と改良型固体酸触媒（H-ZSM-5）[3]を組み合わせた反応の生成物から気液分離することで得た液体成分に対し，PONA 分析を行った．その結果，市販燃料に近い芳香族含有率を含む液体燃料の生成を確認できた．

2. 実 験

Fe,Ga,Zr の各硝酸塩の混合水溶液を原料とした共沈法より得た FeGaZr 前駆体に，所定量の $NaNO_3$ を用いた含浸法によって Na(1wt%)-FeGaZr 触媒を得た．更に FeGaZr 前駆体の調製に尿素を用いた水熱合成により，Na-FeGaZr-HT(Hydro-Thermal)触媒を得た．

固体酸触媒は $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ と NaOH の混合溶液に TPAOH および TEOS を加えて攪拌後，水熱合成により作製した．アルカリ水溶液で処理することで，細孔拡大 H-ZSM-5 を得た．

触媒活性は固定床流通式の反応装置を用いて評価した．造粒した Na-Fe 系触媒に 25%CO_2/75%H_2 ガスを流通させ，380°C，3MPa の条件で反応させた．更に固体酸触媒を Na-Fe 系触媒と同量を物理混合し充填した条件での評価も行った．触媒反応後の生成物の組成は GC-TCD および FID を用いて分析した．また，生成物を気液分離することで得られた液体成分に対する分析を， JIS K 2536-2 に準拠し GC-MS を用いて行った．

3. 実験結果および考察

各触媒活性の評価結果を Fig. 1 に示す．反応後の CO_2 濃度から CO_2 Conversion を求め，生成した炭素種における炭素数 5 以上の高級炭化水素選択率を C_{5+} Selectivity とし，それらから C_{5+} Yield を算出した．評価の結果，Na-FeGaZr は Na-FeGa[2]に対し CO_2 Conversion が 4.7pt 向上，Na-FeGaZr-HT は Na-FeGaZr に対し CO_2 Conversion が 1.5pt, C_{5+} Selectivity が 3.8pt 向上した．元素添加と調製法改良の結果として，C_{5+} Yield を Na-FeGa[2]に対し 1.25 倍に向上できた．更に H-ZSM-5 と混合することで Na-FeGaZr-HT 単独で反応させた場合より高い C_{5+} Yield を得ることが出来た．また Fig.2 に Na-FeGaZr-HT と H-ZSM-5 を混合させた反応から得られた液体成分の成分分布を示す．芳香族炭化水素の比率は約 42wt%であり，これは市販のハイオクガソリンに近い値である [3]．

以上の結果より，Na-Fe 系触媒を用いたダイレクト FT 合成反応と細孔拡大 H-ZSM-5 を用いたアップグレーディング反応の一体化により，高級炭化水素の収率と芳香族炭化水素の生成率が共に向上することが分かった．このプロセスは CO_2 を原料とした手法の中でも，特に芳香族含有燃料の合成への有効性が期待できる．

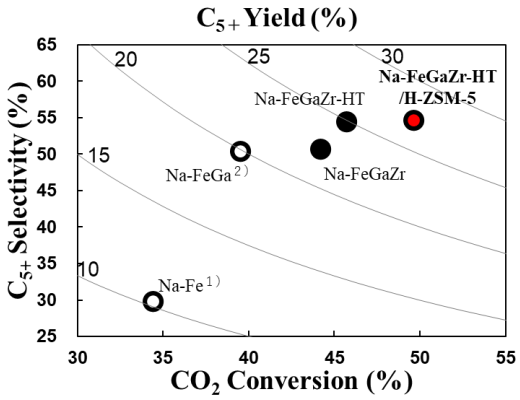


Fig. 1 CO_2 Conversion, C_{5+} Selectivity and C_{5+} Yield on direct CO_2 FT synthesis reaction with various Na-Fe catalysts.

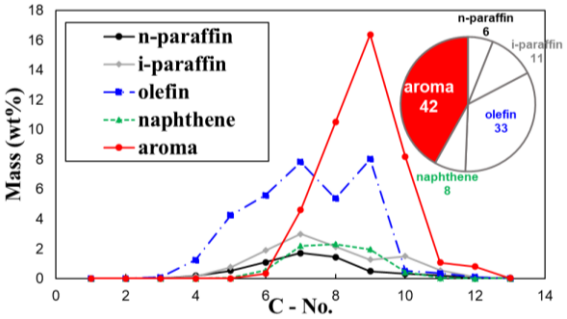


Fig. 2 Product distributions of synthesized liquid fuel.

1) J. Wei, Q. Ge, R. Yao, Z. Wen, C. Fang, L. Guo, H. Xu, J. Sun, *Nat. Commun.*, **8**, 15174 (2017)
2) 山本 他，第 128 回触媒討論会 A，1J24(2021)
3) 西岡 他，第 130 回触媒討論会 A，2E14(2022)

CO_2からの低級オレフィン合成における活性炭担持鉄系触媒の還元条件の影響

（北九州市立大）○安村（やすむら） 響生（ひびき）・押方（おしかた） 亮介（りょうすけ）・朝見（あさみ） 賢二（けんじ）

1. 緒言

近年、CO_2が主な原因とされる地球温暖化が大きな社会問題となっている。CO_2の貯蔵(CCS)から利用(CCU)へのカーボンリサイクルの考え方が注目されている。その CCU のひとつの手法としてCO_2を原料にプラスチックや包装材料の材料である低級オレフィン(L0)合成が試みられている。反応としては、CO_2の水素化(逆シフト反応)とフィッシャー・トロプシュ(FT)合成を組み合わせ、1段階で行うものである。本研究者らはこれまでに、反応条件の最適化及び[1]触媒組成の最適化を行ってきた。これまでは合成ガスによる反応の延長線上で、触媒の還元も反応原料と同じ H_2/CO=1 の合成ガスを用い、常圧(0.1MPa)で 2h の処理を行ってきた。しかし、H_2/CO_2を原料とする反応に対する条件の最適化は検討されていない。さらにプロセスの簡略化が期待できる CO を使わない還元についても調査されていない。そこで本研究では、L0 合成に及ぼす還元ガスや温度、時間、圧力の影響を調べた。

2. 実験

触媒は[2]活性炭担体と硫酸塩水溶液による共沈法で調製をした。反応は固定床加圧流通式反応器を用いた。基本還元条件は H_2/CO=1 を用いて、300℃、0.1MPa で 2h とした。300~390 ℃、1h~6h、0.1MPa~2MPa-G の内 1 つのパラメータを変更して還元を行った。H_2/CO_2=3 による還元も合成ガスと同様の還元操作を行った。反応条件は、360℃、2MPa-G、W/F=2.0g-cat・h/mol、H_2/CO_2=3 である。分析はオンラインの GC-FID、GC-TCD で行った。

3. 実験結果および考察

合成ガス(H_2/CO)による還元では、温度 300~390℃、還元時間 1~6h で還元条件を変化させても、標準条件と比べて LO 収率、選択率ともその差が 2.0%以内であり、従来の LO 合成と遜色ない結果を示した。圧力 0.1MPa~2MPa-G の還元条件では、圧力の上昇に伴い、LO 選択率は変化しなかった。LO 収率は圧力の上昇に伴って低下していき、2MPa-G の時は標準条件に比べて、約 5 ポイント低下した。よって、従来の還元条件のまま変える必要がないことがわかった。

H_2/CO_2による還元では、合成ガス(H_2/CO=1)と比べて、CO_2転化率は減少するが LO 選択率は維持することがわかり、還元剤に CO を用いなくても触媒活性が発現することがわかった。図 1 に H_2/CO_2＝3 による還元で時間と圧力を変化させた時の CO_2転化率と LO 選択率の結果を図 1 に示す。圧力 0.1MPa 下、還元時間を 2h から 6h に延ばすと、低級オレフィン選択率は維持されたまま CO_2転化率が上昇し、炭化水素収率が約 10 ポイント向上した。このことから長時間還元を行うことによって、鉄の還元度が上昇し、LO 収率が向上したと考えられる。2h の条件下で還元圧力を 0.1MPa から 1MPa-G に変化させると、LO 選択率に変化は見られず、CO_2転化率が増加して LO 収率が向上した。また、2MPa-G に圧力を上げても 1MPa-G と LO 収率に変化が見られないことから、1MPa-G での還元が効果的であるとわかった。

4. 結言

H_2/CO_2=3 による還元では、還元時間延ばす、または還元圧力を増加させることによって LO 収率が向上し、効果的であることがわかった。

【参考文献】

[1] 押方、他、第 51 回石油・石化討論会 2C10(2021)
[2] Asami et al., Catal.Today, 303, 117(2018).

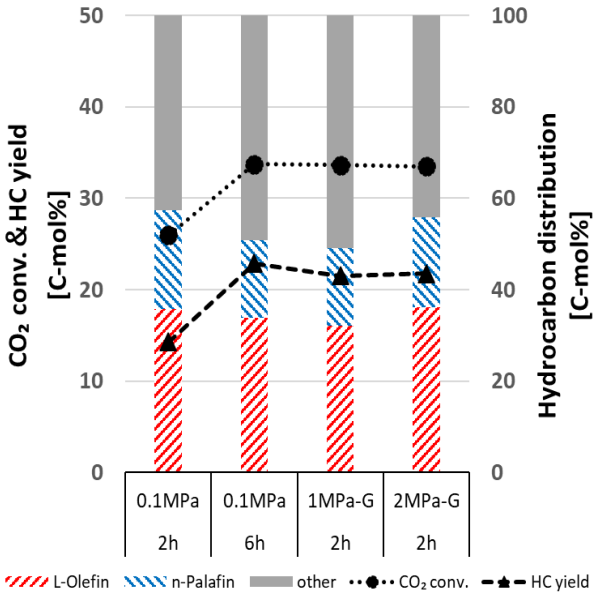


図 1 CO_2転化率及び LO 選択率

鉄系触媒を用いた CO_2 の水素化による低級オレフィン合成における炭素担体種の影響

（北九州市立大）○押方（おしかた） 亮介（りょうすけ）,朝見（あさみ） 賢二（けんじ）

1.緒 言

再生エネルギーを用いて製造される水素により 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。

本研究では、Fe-Cu-Mn 触媒による CO2 からの LO 合成に及ぼす炭素担体種の影響および金属の担持順序の影響について検討した。

2.実験方法

触媒は炭素担体種と硫酸塩水溶液による共沈法で調製した[1]。AC 以外の炭素素材を担体として使用したときの反応特性に及ぼす影響については、炭素担体種として、AC、純カーボン(PC)、グラファイト(GF)、カーボンブラック(CB)の四種類を用いた触媒で AC との比較を行った。金属の沈殿担持順序が、反応特性に及ぼす影響については、担体に AC を用いて、Fe,Cu,Mn の沈殿担持順序を変えた触媒と従来の同時共沈担持触媒との比較を行った。反応は固定床加圧流通式装置を使い金属担持量は、Fe=41wt% ,Mn=12.3wt%,Cu=4.1wt%で一定とした。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. 炭素担体種の反応特性に及ぼす影響

図 1 に異なる炭素担体を用いた反応実験の結果を示す。新たに用いた担体の比表面積は PC(24m^2/g) ,GF(18m^2/g), CB(16m^2/g)と、AC の 1066m^2/g と比べていずれも 1/40 以下であるにもかかわらず、炭化水素収率、LO 選択率とも目立った差はなく、高い活性選択性が維持された。このことは、担持された金属種の分散性よりも、カーボンとの相互作用の影響の方が重要であることを示唆する。

3.2. 金属の沈殿担持順序が反応特性に及ぼす影響

図２に、沈殿担持順序影響を示す。Fe-Cu と Mn を同時に担持する従来法(Fe-Cu, Mn)と比較して、Mn を先に担持した(Mn) Fe-Cu 触媒では、わずかに炭化水素収率、LO 選択率とも増加した。一方、Mn を後に担持した(Fe-Cu) Mn 触媒では、LO 選択率が大きく減少し、低級パラフィン類が増加した。これは、Fe 種を Mn が覆うことにより活性点数が減少したこと、および Fe と Mn の混合度が減少し、Mn によるオレフィンの水素化抑制機能が低下したためと考えられる。

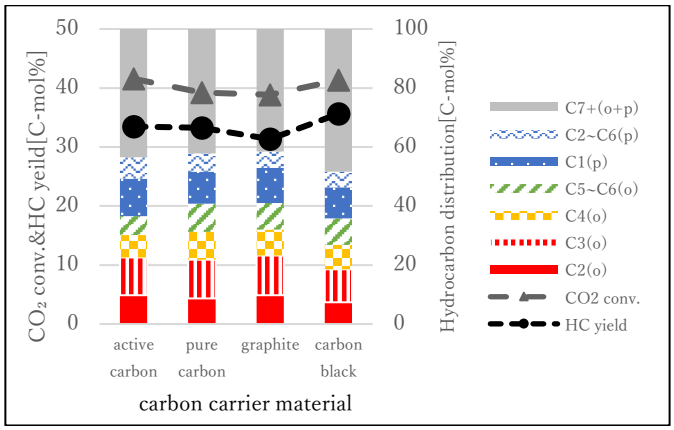


図 1：炭素担体種の反応特性に及ぼす影響

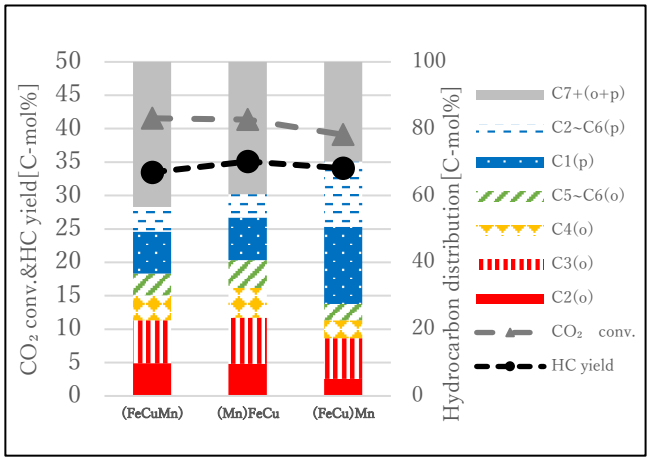


図２：沈殿担持順序が反応特性に及ぼす影響

【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)

Fischer-Tropsch Synthesis における Al_2O_3 担持 Ru 触媒の反応挙動の検討

(名古屋大学)○豊田 雅俊、佐藤 勝俊、クトゥビ モハマド シャハジャハン、山田 博史、永岡 勝俊

1. 緒言

カーボンニュートラル社会の実現に向けて，CO_2 資源化の観点から Fischer-Tropsch Synthesis (FTS)の高度化が期待されている．FTS(式 1)は CO と H_2 から炭化水素 $(CH_2)_n$ を生成する反応である．CO_2 から逆シフト反応(式 2)により CO を生成し，これを原料に FTS を行えば，大気への CO_2 排出量を増加させることなく合成燃料の生産と消費のサイクルを循環させることが可能になる．

しかし，FTS は本質的には逐次重合反応であるため，従来型の触媒では目的の炭化水素を択率的に生成することが困難であった．

本研究では，航空機や船舶等で今後も高い需要が見込まれる液体燃料 (C_5~C_{19})を高い選択率で合成できる触媒の開発を目指している．ここでは，Al_2O_3担持 Ru触媒に注目し，C_{5+}選択率の向上を目指して，Al_2O_3 担体やRu前駆体が及ぼす影響を検討した．

$$nCO + 2nH_2 \rightarrow (CH_2)_n + nH_2O \quad (式\ 1)$$

$$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O \quad (式\ 2)$$

2. 実験

含浸法により担持量5 wt%のAl_2O_3担持Ru触媒を調製した．担体に触媒学会の参照触媒であるAlO-8，AlO-9，AlO-10，Ru前駆体に$Ru_3(CO)_{12}$を用いて触媒を調製した．前駆体効果の検討においては，AlO-8を担体に用い，$Ru_3(CO)_{12}$の他，$RuCl_3$，$Ru(NO)(NO_3)_3$と Ru(acac)を用いた．触媒活性評価には固定床流通式反応装置を使用した．触媒0.75 gを用い，FTS反応の前に H_2流通下，500 °Cで1 h前処理を行った．反応ガス(H_2/CO = 2/1)の流量は12.3 cc/minとし，反応圧力は1.0 MPaに設定した．FTS生成物のうち気体成分(C_1~C_5)はオンラインのGC-TCD，GC-FIDを用いて1 hごとに分析を行った．また，高沸点の生成物は水冷トラップにより捕集し，反応終了後GC-FIDによって分析を行った．

3. 結果および考察

FTS触媒における担体効果を検討するため，担体に3種のアルミナを用いてFTS実験を行った(Fig.1)．同一温度におけるCO転化率はAlO-9，AlO-10，AlO-8の順で上昇した．この序列は担体中の不純物量とよく対応しており，高純度なアルミナを用いることで，低温域での触媒活性が向上したと推測した．また，C_{5+}選択率は AlO-8とAlO-10で同等の結果が得られた．

次に，高い活性を示したAlO-8を担体に用いて，Ru 前駆体の効果を検討した(Fig.2)．$Ru_3(CO)_{12}$，$Ru(NO)(NO_3)_3$，Ru(acac)触媒は同等のCO転化率を示した．一方，C_{5+}選択率については$Ru(NO)(NO_3)_3$がより高い値を示した．$RuCl_3$を前駆体に用いた触媒は低温域から非常に高いCO転化率およびC_{5+}選択率を示した．FT-IR測定より， $RuCl_3$触媒では他の3つの触媒と比較して，吸着COのピークが高波数側にシフトしており，残留したClの影響によりRuの電子状態が変化し，COの触媒への吸着が弱くなる傾向が見られた．この特徴的なCOの吸着状態が$RuCl_3$を用いた際の高い触媒活性に関連していると考えられる．

当日は，反応前後の触媒のキャラクタリゼーションの結果，および捕集した液体成分の分析結果も併せて報告する．

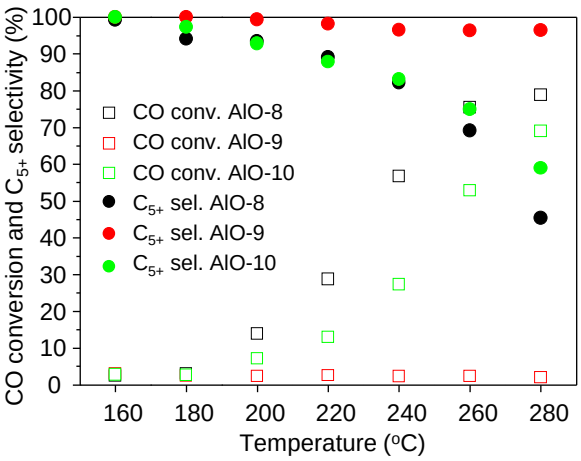


Fig. 1. FTS 活性に対する担体の効果．

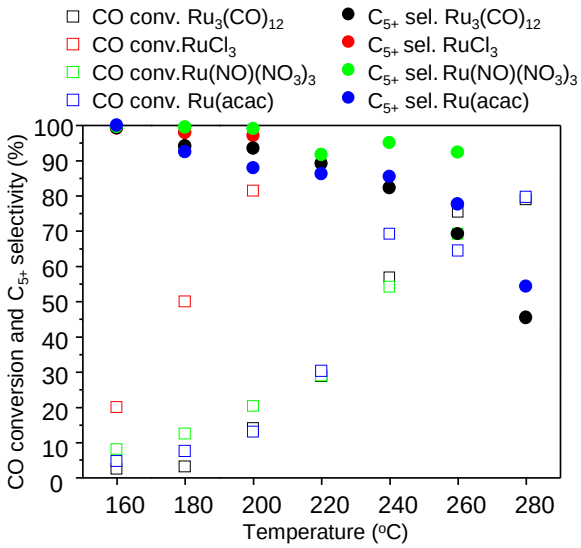


Fig. 2. FTS 活性に対する Ru の前駆体効果．

本発表内容の一部は，NEDO の委託事業として行った研究の成果である．ここに謝意を表する．

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[1A12-1A14] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (4)

Thu. Oct 27, 2022 2:15 PM - 3:00 PM Room-A (12A Conf. room)

[1A12] Doping effect of alkaline metal elements on Co/MgO catalyst for NH_3 synthesis (3)

〇Tomoko Shibata[1], Shin-ichiro Miyahara[1], Hiroshi Yamada[1], Katsutoshi Sato[1], Katsutoshi Nagaoka[1] （1. Nagoya University）

2:15 PM - 2:30 PM

[1A13] Development of the industrial waste supported Ru catalysts for Ammonia decomposition

〇Ryousuke Narukawa[1], Naohiro Shimoda[1], Shigeru Sugiyama[1] （1. Tokushima University）

2:30 PM - 2:45 PM

[1A14] Application of non-conventional catalysis to ammonia decomposition

〇Yukino Ofuchi[1], Sae Doi[1], Kenta Mitarai[2], Ken Kawabe[2], Yasushi Sekine[1] （1. Waseda Univ., 2. Yammar HD）

2:45 PM - 3:00 PM

NH_3 合成用 Co/MgO 触媒へのアルカリ金属添加効果の検討(3)

（名古屋大）
○柴田 智子・宮原 伸一郎・山田 博史・佐藤 勝俊・永岡 勝俊

1. 緒 言

化石資源の枯渇などのエネルギー問題の解決には，再生可能エネルギーと，そこから製造される H_2 の利用が不可欠である．そのため，H_2 をエネルギー貯蔵媒体（エネルギーキャリア）に転換し，安全かつ効率的に貯蔵・輸送する技術の開発が進められている．

NH_3 は常温，10 気圧程度で容易に液化が可能であり，多量に H_2 を貯蔵できる．その上，分解，燃焼させた場合に CO_2 を排出しない．そこで，我々は NH_3 をエネルギーキャリアとして利用するため，温和な条件下で NH_3 を合成できる高活性な触媒の開発に取り組んでいる．これまでに我々は，NH_3 合成に高い活性を示す非貴金属系触媒として Co@BaO/MgO を報告した．[1] この触媒は助触媒として電子供与性の強い BaO を含むことが高活性を示す要因の一つであるが，さらに触媒活性を向上させるには NH_3 合成の律速段階である窒素の三重結合の切断を促進する，より電子供与性の強い助触媒を組み合わせることが有効であると考えられる．そこで，本研究では，より電子供与性の強いアルカリ金属の酸化物に注目して，還元条件と添加量の関係について調べた．

2. 実 験

KOH 水溶液に MgO を投入，撹拌，乾燥し，大気雰囲気下で焼成することで担体を得た．ここにコバルト(II)アセチルアセトナート二水和物を前駆体として，20 wt%の Co を担体に含浸し，その後，Ar 流通下で加熱処理を行い，Co/KMgO を得た．

NH_3 合成には固定床流通式の反応装置を用いた．前処理として加熱雰囲気下で H_2（60 mL min^{-1}）還元を行い，N_2（30 mL min^{-1}）と H_2（90 mL min^{-1}）の混合ガスを触媒層（触媒充填量 0.1 g）へ反応圧力 1.0 MPa で導入した（空間速度 72 L h^{-1} g^{-1}）．生成した NH_3 は硫酸でトラップし，電気伝導率の変化によって生成量を定量した．

3. 結果と考察

以前の研究において K の添加効果を検討した際，触媒調製や還元といった高温での熱処理により，K 含有量が減少することが明らかとなった．そこで，減少を抑制し，K を有効に作用させるために，還元条件の影響を検討した(Fig. 1)．まず，還元温度を 700 °C から 500 °C へ低下させたところ，むしろ活性は低下した．しかし，500 °C でも還元時間を 72 h へと伸ばすことで，700 °C，1 h で還元処理した場合よりも活性が向上した．これは，還元温度を下げたことで実験後の K の含有量が高く保たれたことと，長時間還元することで，1 h では不十分であった金属の還元や，塩基性の低下の原因となる不純物の除去が可能となったためであると考えられる．

続いて，還元条件ごとに K 添加量とアンモニア合成活性の関係を比較した（Fig. 2）．700 °C, 1 h 還元の場合，K を 1 mol%以上添加すると活性が低下した．これは，高温で還元した際には K 含有量の減少が顕著であることに加え，K の添加量の増加により Co の凝集が進み，活性点が減少してしまったためであると考えられる．実際，K を 3 mol%添加した触媒の XRD パターンでは，僅かではるものの，K 添加量が少ない触媒では観測されなかった Co^0 のピークが観測された．一方で，500 °C, 72 h 還元の場合，K 添加量 0.3 mol%以上では活性がほぼ横ばいであった．還元温度を低下させたことで K 含有量の減少を抑制することができ，活性点あたりの回転頻度が維持された結果，K の影響による Co の凝集で活性点数が減少しても，活性の低下が起きなかったものと推察している．

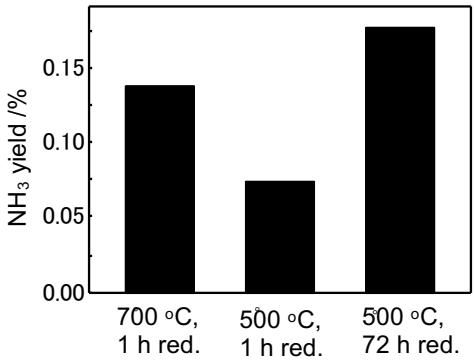


Fig. 1. $Co/K_{0.01}Mg_{0.99}O_x$ の還元条件の活性への影響．（反応温度: 400 °C）

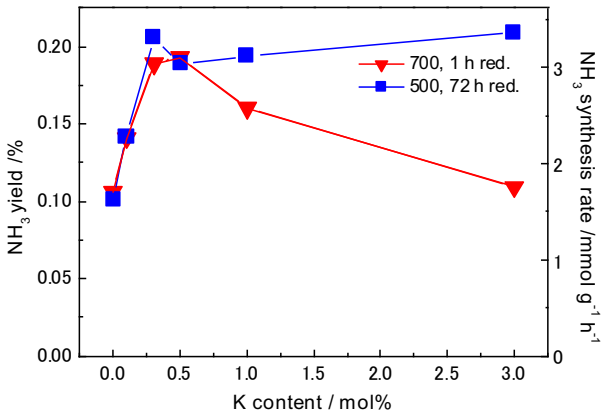


Fig. 2. K 添加量の活性への影響．（反応温度: 400 °C）

1) K. Sato et al. ACS Catal. 11, 13050-13061(2021)

産業廃棄物を利用したアンモニア分解反応用 Ru 触媒の開発

（徳島大）○鳴川（なるかわ） 了介（りょうすけ）・霜田（しもだ） 直宏（なおひろ）・杉山（すぎやま） 茂（しげる）

1. 緒言

近年、化石燃料に代わるクリーンなエネルギーとして水素が注目されている。しかし水素は貯蔵や運搬にコストがかかるため、水素キャリア物質の利用が検討されている。その中でも、アンモニアは炭素を含まないエネルギーキャリアであることなど多くの利点を有している。実際にアンモニアを水素燃料電池で利用する際、水素と窒素に分解して利用される。そのため、高活性なアンモニア分解触媒の開発が求められている。アンモニア分解触媒には、Ru が活性金属種として高い性能を示すこと、担体として塩基性、電子供与性を示す物質が適していることが報告されている[1]。しかし、高活性な触媒はいずれも高価であり、実用化には安価な触媒の開発が求められている。そこで我々は、触媒担体材料として産業廃棄物であるアルミニウムドロス（以下、AD）に着目した。AD はアルミ廃材を国内においてリサイクルする過程で発生する副産物であり、年間約 20 万トン排出されている。しかし、そのまま放置すれば火災などが懸念されることや無害化処理費用がかさむことから有効再利用技術の確立が求められている。このような背景のもと、本研究では AD を担体として用いた Ru 触媒の調製及び性能試験を行い、アンモニア分解反応用触媒の担体材料としての AD の有用性について検討した。

2. 実験

含浸法を用いて担持 Ru 触媒を調製した。$Ru_3(CO)_{12}$ をテトラヒドロフランに溶解し、そこに担体を加え 2 時間撹拌した。撹拌後、懸濁液を 60°C まで昇温し、減圧下で溶媒を蒸発させた。その後、80°C の恒温器内で一晩乾燥し、担持 Ru 触媒を得た。担体には未処理の AD (AD-as)、AD を 600~1400°C (AD-*T* ; *T* = 600, 800, 1000, 1200, 1400)で焼成したものを用いた。得られた粉末触媒を一軸プレス成型し、打錠粉砕により粒子サイズが 10~18 メッシュになるよう整粒した。固定層流通式反応器に調製した触媒を 0.1 g 充填し、前処理として熱処理、還元処理を行った。熱処理は 500°C、15 mL/min の Ar ガス流通下で、還元処理は 400°C、15 mL/min の純 H_2 流通下で行った。その後、約 5%NH_3/Ar を 48 mL/min で流通させ、150°C~600°C の反応温度で性能試験を行った。反応後ガスの分析は四重極型質量分析計を用いて行い、NH_3 転化率を算出した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に各 AD を担体に用いた触媒の性能試験結果を示す。Ru/AD-as では、アンモニア転化率が低く、触媒としての有効性はあまり認められなかった。また、Ru/AD-600 及び Ru/AD-800 も同様に触媒としての性能は低かった。一方、1000°C 以上で焼成した AD を用いた触媒はいずれも高い性能を示した。また、焼成温度をさらに高くすると、触媒性能がさらに向上することが明らかとなった。各担体の XRD 測定の結果、AD-as は主に Al, α-Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, AlN, MgO, KCl 相から成ることがわかった。また、1000°C 以上での焼成により Al, AlN, MgO, KCl 相が消失することが確認された。この結果より、1000°C 以上で焼成した AD を用いた触媒が高い性能を示した要因は、電子吸引性基である Cl 成分を含む KCl が揮発により消失したためであると考えられる。1000°C 以上で焼成処理した AD を担体とした触媒で高いアンモニア転化率が得られたことから、アンモニア分解用触媒の担体材料として AD を活用できる可能性があると考えられる。

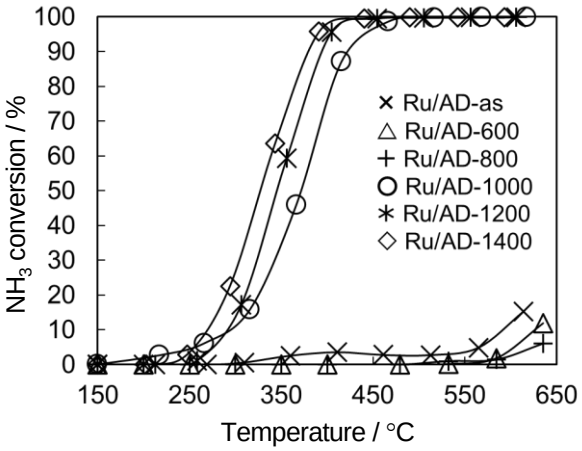


Fig. 1 Catalytic performance of Ru/AD catalysts for NH_3 decomposition. (×) Ru/AD-as, (△) Ru/AD-600, (+) Ru/AD-800, (○) Ru/AD-1000, (∗) Ru/AD-1200, (◇) Ru/AD-1400.

1) S. F. Yin *et al., Appl. Catal. A:Gen.,* **277**, 1 (2004)

非在来型触媒反応によるアンモニア分解

（早稲田大学*・ヤンマーHD**）○大淵（おおふち）　ゆきの*・土井（どい）　咲英（さえ）*・
御手洗（みたらい）　健太（けんた）**・川邊（かわべ）　研（けん）**・関根（せきね）　泰（やすし）*

1. 緒言

アンモニアは水素含有率が高く，カーボンフリーであるうえに，液化しやすく貯蔵・運搬も容易であることから水素キャリアとして注目されている．ただし，難燃性であることや，燃焼によって NO_x や N_2O を排出するという問題点があるためアンモニアを分解して得た水素の利用も検討されている．

水素キャリアと燃料，いずれの用途でも，水素を取り出すためのアンモニア分解反応が重要であり，低温域で高効率にこの反応を進行できる触媒の開発が求められている．そこで，我々は触媒に電場を印加することによりアンモニア合成反応やMCH脱水素反応といった様々な触媒反応を低温域で促進する，非在来型プロセスである電場触媒反応に注目した [1-3]．本検討では，電場触媒プロセスをアンモニア分解反応に適用し，低温域で高効率なアンモニア分解を実現した．また，電場印加時におけるアンモニア分解の反応メカニズムの解明に向けた様々な検討を行った．

2. 実験

*x*wt% Ru/CeO_2(JRC-CEO-01)(*x*=0.5, 5)は含浸法（蒸発乾固法）により調製した．活性試験には固定床流通式反応器を用い，出口ガスを GC-TCD(GC-8A, Shimadzu)により分析し，アンモニア分解速度を評価した．活性試験前には Ar:H_2=1:3 (240 SCCM), 450 ℃, 2 h の条件で水素還元処理を行った．原料ガスには 5%NH_3/Ar を用いた．触媒は粒径を 355-500 μm に整粒したものを反応管に充填した．電場印加時は 6.0 mA(0.21 mA mm^{-2})の直流電流を触媒層に流し，そのときの応答電圧は約 0.1 kV であった．また，反応温度は触媒層に直接熱電対を触れさせて測定した．

3. 結果および考察

5wt% Ru/CeO_2を用いた活性試験の結果をFig.1に示す．電場印加により低温域においてアンモニア分解反応が促進されるという結果が得られた．また，0.5wt%Ru/CeO_2 を用いて活性試験を行い，Fig.2 に示すアレニウスプロットを作成した．その結果，電場印加時に低温域でアレニウスプロットが曲がる挙動が観測され，100-200 ℃において，温度低下により活性が向上するという特異な結果が得られた．これと類似の結果は電場アンモニア合成反応でも報告されており [4]，電場印加時の特異な反応メカニズムにおいて活性を決定する重要な因子である表面吸着種が，吸着有利な低温域で増加することにより活性が向上することが明らかにされている．したがって電場アンモニア分解反応においても表面吸着種が反応に大きく関与した新たなメカニズムが生じていると考えられ，その解明に向けて様々な速度論的検討や分光学的検討を行った．

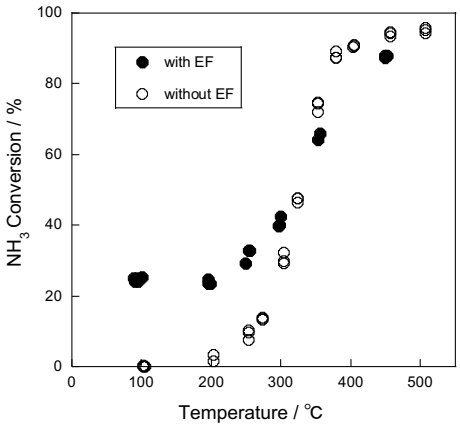


Fig.1 The temperature dependence of NH_3 conversion with 5wt%Ru/CeO_2 catalyst.

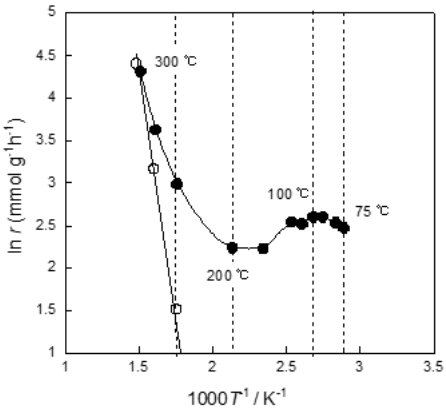


Fig.2 Arrhenius plots for NH_3 decomposition rates over 0.5wt%Ru/CeO_2.

1) R. Manabe *et al*., *Sci. Rep.*, **6**, (2016) 38007.
2) R. Manabe *et al*., *Chem. Sci*., **8**, (2017) 5434-5439.
3) K. Takise *et al*., *RSC Adv*.,**9**, (2019) 5918–5924.
4) K. Murakami *et al.*, *Catal. Today*, **351**, (2020) 119-124.

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[1A15-1A17] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (5)

Chair:Katsutoshi Sato(Nagoya Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 3:15 PM - 4:00 PM Room-A (12A Conf. room)

[1A15] Investigation of CeO_2 surface proton conduction in an H_2 atmosphere using an adsorption equilibrium model

○Yoshiki Koshizuka[1], Taku Matsuda[1], Hideaki Tsuneki[1], Norby Truls[2], Yasushi Sekine[1] （1. Waseda Univ., 2. Oslo Univ.）

3:15 PM - 3:30 PM

[1A16] Investigation on the electronic state of Ni in the methane steam reforming reaction using Ni-doped YSZ catalysts

○Jun Sasaki[1], Kaho Nagakawa[1], Hiroshi Sampei[1], Naoya Mori[2], Takashi Oyama[2], Hideto Sato[2], Yasushi Sekine[1] （1. Waseda Univ., 2. Murata Corp.）

3:30 PM - 3:45 PM

[1A17] Development of zeolite-encapsulated Ni NPs catalyst with high durability under high temperature steam atmosphere and its application to ethanol steam reforming reaction

○Tsuki Yokosawa[1], Sirintra Arayawate[1], Hiroyasu Fujitsuka[2], Kentaro Kimura[1], Teruoki Tago[1] （1. Tokyo Institute of Technology, 2. Kyoto University）

3:45 PM - 4:00 PM

H_2雰囲気下でのCeO_2表面プロトン伝導の吸着平衡モデルを用いた定量的説明

（早稲田大学[1]・オスロ大学[2]）○越塚（こしづか） 義規（よしき）[1]・松田（まつだ） 卓（たく）[1]
常木（つねき） 英昭（ひであき）[1]・Truls Norby[2]・関根（せきね） 泰（やすし）[1]

1. 緒言

半導体性担体を用いた触媒に外部電場を印加すると、表面プロトニクスにより様々な触媒反応が低温域（約 150℃）で高効率に進行する。本プロセスにおける表面プロトン伝導の重要性に着目し、その評価を行ってきた。

相対密度が約 60%(Porous)と約 90%(Dense)の$SrZrO_3$を用いて交流インピーダンス測定を行い伝導度の比較をしたところ、Porous サンプルでのみH_2供給時に伝導度の向上が確認され、表面プロトン伝導が発現することがわかった[1)]。本研究では電場触媒反応でよく用いられるCeO_2を用いてH_2雰囲気下での表面プロトン伝導の一般的なモデルを構築することで定量的な議論を可能にすることを目的とした。

2. 実験

粉末状のCeO_2(JRC-CEO-1)を用いて相対密度が約 60%のペレットを作製し、ペレットにマグネトロンスパッタ法で円形白金電極を成膜した。このサンプルを用いて交流インピーダンス法により電気伝導度を測定した。全ての測定は 30 SCCM の流量、0.5 V-1.5 V の振幅、1 MHz-1 mHz の周波数範囲で行った。本測定前に前処理として 773 K で Ar を流し、表面吸着種を除去した。前処理は電気伝導度が定常状態になるまで行った。また 20%H_2/Ar を用いて 2 時間、573 K で水素前処理を行い、その後に 573 K で Ar パージを行い、吸着水素を除去した。これらの前処理を行った後に Ar 雰囲気下(423 K-723 K)、また 5%H_2/Ar 雰囲気下(423 K-523 K)で伝導度を測定した。次に 5%D_2/Ar 雰囲気下(423 K-573 K)で H/D 同位体効果を調べた。最後に 5.1×10^{-4}-4.9×10^{-2} atm の水素分圧範囲(473 K)で伝導度の水素分圧依存性を評価した。なおH_2(D_2)雰囲気下のデータはH_2(D_2)の供給 30 分後に記録した。

3. 結果および考察

温度変化試験の結果、水素供給時に桁の伝導度の向上及び見かけ活性化エネルギーの変化が確認されたことから水素の解離吸着でプロトンが生成し、表面プロトン伝導が発現すると考えた。ここで H/D 同位体効果よりプロトンが支配的なキャリアであり、ホッピング機構で表面伝導していることがわかった。また水素分圧変化試験の結果、伝導度は水素分圧に正に依存するが、高水素分圧側では伝導度が頭打ちすることがわかった。これより伝導度が水素吸着に依存すると考え、以下の吸着平衡モデルを考案した。

$$H_2 + 2\,*_{\mathrm{electrode}} \leftrightarrow 2H\,*_{\mathrm{electrode}} \tag{3.1}$$

$$2H\,*_{\mathrm{electrode}} + 2\,*_{CeO_2} \leftrightarrow 2H\,*_{CeO_2} + 2\,*_{\mathrm{electrode}} \tag{3.2}$$

$$2H\,*_{CeO_2} \leftrightarrow 2H^+\,*_{CeO_2} + 2e^- \tag{3.3}$$

上記のように水素が白金電極上に吸着し、スピルオーバーにより CeO_2 上にプロトンが生成する。これらをまとめた式の平衡定数K_{total}は次式で表される。

$$K_{total} = \frac{[H^+]^2[e^-]^2}{P_{H_2}(1-\theta)^2} = \frac{[H^+]^4}{P_{H_2}(1-\theta)^2} \tag{3.4}$$

また Langmuir 型吸着モデルを水素の解離吸着によるプロトン生成に適用すると被覆率θが得られる。

$$\theta = \theta_H = \frac{(K_{H_2}P_{H_2})^{\frac{1}{2}}}{1+(K_{H_2}P_{H_2})^{\frac{1}{2}}} \tag{3.5}$$

式(3.4)、(3.5)と伝導度σとキャリア濃度cの関係式$\sigma = zFc\mu$よりプロトン伝導度と水素分圧の関係式が得られる。

$$\sigma_{H^+} = F\mu_{H^+}K_{H^+}^{\frac{1}{4}}\frac{(K_{H_2}P_{H_2})^{\frac{1}{4}}}{\left\{1+(K_{H_2}P_{H_2})^{\frac{1}{2}}\right\}^{\frac{1}{2}}} \tag{3.6}$$

$$式(3.6) \Leftrightarrow \frac{1}{\sigma_{H^+}^2} = \frac{1}{A^2K_{H_2}^{\frac{1}{2}}}\frac{1}{P_{H_2}^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{A^2} \tag{3.7}$$

(※$A = F\mu_{H^+}K_{H^+}^{\frac{1}{4}}$, K_{H^+}:式(3.3)の平衡定数)

式(3.7)より$\frac{1}{\sigma_{H^+}^2}$ $vs.$ $\frac{1}{P_{H_2}^{\frac{1}{2}}}$の傾きと切片から$A$と$K_{H_2}$が算出できる。更に$A$と$K_{H_2}$を式(3.6)に代入することで水素分圧に対する伝導度を算出できる。図 1 に伝導度の水素分圧依存性の実験値と計算値の比較を示す。本モデルよりプロトン伝導度の水素分圧依存性を定量的に記述できることが明らかになった。

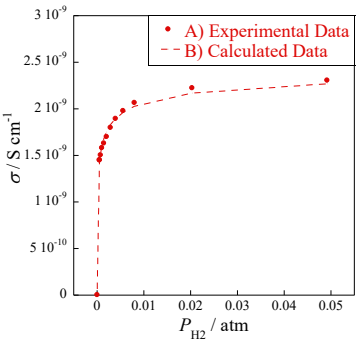


図 1 伝導度の水素分圧依存性の実験値と計算値

1) Y. Hisai *et al.*, *Chem. Commun.*, *56*(2020), 2699-2702.
2) T. Matsuda, Y. Koshizuka *et al.*, *Chem. Commun.*, in press.

Ni ドープ YSZ 触媒を用いたメタン水蒸気改質反応における Ni 電子状態に関する検討

○佐々木 淳[1]，永川華帆[1]，三瓶大志[1]，森直哉[2]，尾山貴司[2]，佐藤秀人[2]，関根 泰[1]　(1. 早稲田大学, 2. 村田製作所)

1. 緒言

水素を工業的に製造する方法の一つとしてメタンの水蒸気改質が挙げられる．

$$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2 \quad \Delta H^0_{298} = 164.9\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

この反応は吸熱反応であり,ある程度の活性を得るためには 973K 以上の高温が必要となる．高温での反応は装置の耐熱性が求められ，触媒の失活や多段階の熱交換プロセスによるエネルギーロスといった問題が生じる [1]．これらの問題を解決するため，反応をより低温で実現する新たな触媒プロセスの開発が求められている．我々の研究室ではメタン水蒸気改質反応において触媒層に少量の直流電流を印加することで触媒の性能が向上し，低温（423 K）でも活性を示すことを発見した [2]．これらの先行研究によって，電場印加触媒反応（以下, ER）の反応機構は通常の熱反応とは異なり, Grotthuss 機構によって担体上を伝導したプロトンが活性金属と担体の界面でメタンに衝突し，律速段階であるメタンの解離吸着を促進すると明らかになった [1)3)]．さらに担体に少量の Al カチオンをドープしたところ担体への吸着水分子量が増え，それに伴い表面プロトン伝導が促進され, 高活性を示したという研究もある [1]．そこで本研究では，活性試験の前処理として水素と水蒸気を加えることで担体表面の水酸基を増やし, ER 活性に効果があるのか Ni ドープ YSZ を触媒として用いて検討した．

2. 実験

錯体重合法を用いて各種金属硝酸塩から Ni ドープ YSZ 触媒（$Zr_{0.65}Y_{0.05}Ni_{0.3}O_2$）を調製した．触媒は 355－500 μm に整粒し, 80 mg 用いて固定床流通式反応器で活性試験を行った．石英管中に電極を上下に挿入し，触媒層に 3－9 mA の直流電流を印加した．オシロスコープを用いて応答電圧を測定し，触媒層に触れるように設置した熱電対を用いて触媒層温度を測定した．炉の温度は電場印加時は 473 K，熱のみのとき（以下，SR）は 543 – 673 K だった．前処理のガスは $H_2 : H_2O : Ar = x : 60\text{-}x : 60$ (x = 0, 12, 30, 48, 60，全流量 ：120 SCCM)の混合ガスと不活性ガスである Ar のみ（全流量 60 SCCM）の計 6 条件で行った．バルク内の Ni の電子状態については *in situ* XANES 測定を用い，表面の Ni の電子状態は XPS 測定を用いて評価した．

3. 結果および考察

Ni-YSZ 触媒を用いた前処理の条件を変化させた SR および ER 活性試験の結果を Fig.1 に示す．水蒸気のみの条件（H_2/H_2O＝0/60）では，SR は活性を示さないが ER では活性を示した．また ER において水素と水蒸気を等量含むとき（H_2/H_2O＝30/30）が最も活性が高かった．XAFS 測定により得られた XANES スペクトルから，前処理ガスに水蒸気が含まれるときはバルク内の Ni の電子状態は NiO，水蒸気が含まれないときは Ni foil であることが分かった．この結果より ER 活性はバルク内の Ni の電子状態が金属でなくても ER 活性が発現することが明らかになった．XPS 測定を用いて前処理後と活性試験後の表面付近の Ni の電子状態の変化を調べた結果，最高活性を示した水素と水蒸気を等量含む条件のみ OH 基の割合が増加していることが分かった．また, Ni においても $Ni(OH)_2$ の割合が増加したことから，前処理によって表面の水酸基が増加し表面プロトン伝導が促進されたことで ER 活性が向上したと考えられる [4]．

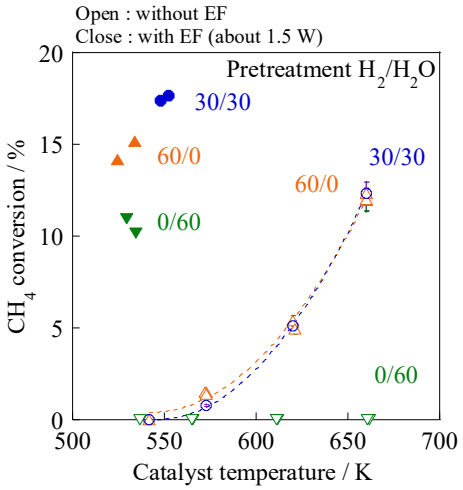


Fig. 1 The result of activity test with and without electric field; catalyst, $Zr_{0.65}Y_{0.05}Ni_{0.3}O_2$, pretreatment, H_2: H_2O: Ar=x: (60-x): 60 (x=0, 30, 60); amount, 80 mg; flow, CH_4: H_2O: Ar = 1: 2: 7, total 120 SCCM; furnace temp. 573 - 673 K.

1) A. Takahashi *et al., RSC Adv.* **10** (2020) 14487.
2) Y. Sekine *et al., Catal. Today,* **171(1)** (2011) 116.
3) R. Manabe *et al., Sci. Rep.* **6** (2016) 38007.
4) K. Nagakawa *et al., RSC Adv.*, in press., doi: 10.1039/D2RA04974K

高温水蒸気雰囲気下で優れた耐久性を示すゼオライト内包 Ni 微粒子触媒の開発とエタノール水蒸気改質反応への適用

(東工大*・京都大**)○横澤つき*・Arayawate S.*・藤墳大裕**・木村健太郎*・多湖輝興*

1. 緒言

再生可能資源を活用した水素供給法として、バイオマス発酵で得られるエタノール水溶液の直接改質(エタノール水蒸気改質、Steam Reforming of Ethanol、ESR)反応が注目されている[1)]。本反応では、エタノールの脱水素生成物であるアルデヒドのC-C結合開裂により、メタンと一酸化炭素が生成し、生成メタンの水蒸気改質反応と水性ガスシフト反応の平衡状態に至る。そのため、触媒金属種としては、C-C 結合の開裂能と水蒸気改質能を有する Ni 系触媒を中心に検討されてきた。さらに、炭素析出の抑制と高い水素収率を実現するためには、500 ℃以上の水蒸気雰囲気下で反応を進行させる必要がある。したがって、Ni 種を活性金属とし、炭素析出抑制能と耐水熱安定性に優れた触媒が求められている。これに対し、当研究室では、Silicalite-1(MFI ゼオライト、S-1 と略記)の一次粒子間に Ni 微粒子を固定化させた、ゼオライト内包 Ni 微粒子触媒(Ni@S-1)を開発している[2),3)]。先行研究では、メタンのドライリフォーミング反応に対して、優れた炭素析出抑制能と耐熱安定性を示すことを明らかにした[3)]。本研究では、ESR による高効率水素製造を目的とし、反応温度 500～800 ℃の常圧下で反応試験を実施し、内包構造が水素生成活性と触媒の耐水熱安定性に与える影響について検討した。

2. 実験

Ni 微粒子をゼオライト粒子内に固定化させた触媒(Ni@S-1)は、Ni 種のフィロシリケートを前駆体として調製した。所定量のフィロシリケートをゼオライト合成母液に添加し、100 ℃、72 h の水熱処理を施すことで Ni@S-1を得た。また、比較触媒として、含浸法により Ni 微粒子をゼオライト粒子外表面に担持した Ni/S-1 を得た。触媒の性状分析は、XRF 測定(金属担持量)、N_2 吸脱着測定(細孔容積、表面積)、XRD 測定(結晶性)、H_2-TPR 測定(Ni 種還元温度)、TEM 観察(金属粒子径)により実施した。

Ni@S-1および Ni/S-1を触媒に用い、窒素流通下、常圧固定床流通式反応器にて ESR 反応試験を実施した。反応器内で触媒の酸化処理・還元処理を行った後、エタノール水溶液 (S/C = 1.5) をシリンジポンプにて反応器に供給した。反応温度は、500～800 ℃であり、生成物はオンライン GC-TCD、FID にて分析、定量した。

3. 結果および考察

XRF 測定により、調製した触媒が仕込み通りの金属担持量であることを確認した。また、触媒の X 線回折パターンは MFI ゼオライトと一致し、窒素吸着等温線からゼオライトに由来する十分なミクロ孔の発達を確認した。850 ℃還元後触媒の TEM 観察結果 (Fig. 1) より、Ni 微粒子の固定化場所は、Ni/S-1では S-1粒子外表面、Ni@S-1では S-1粒子内部であり、平均金属粒子径は、それぞれ7.0 nm、と4.1 nm であった。H_2-TPR 測定の結果、Ni@S-1の Ni 種還元温度は約750 ℃であったこと[4)]から、触媒調製時に投入した Ni 種は、水熱合成時にフィロシリケートとしてゼオライト粒子内に固定化され、還元処理によって微粒子化したと考えられる。

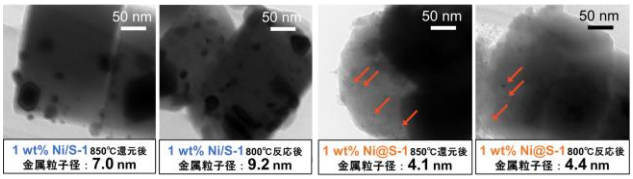


Fig. 1 反応試験前後の触媒（(左) Ni/S-1、(右) Ni@S-1）の TEM 写真

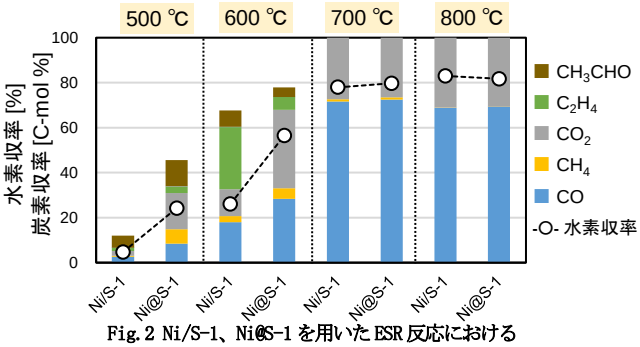


Fig. 2 Ni/S-1、Ni@S-1 を用いた ESR 反応における炭素収率と水素収率(反応時間＝4 h)

Ni/S-1と Ni@S-1を用いて500～800 ℃で実施した ESR 反応試験結果を Fig. 2に示す。700 ℃以上の高温条件では、反応が熱力学的平衡状態に達し、両触媒はほぼ同じ生成物収率を示した。500～600 ℃では Ni@S-1触媒は Ni/S-1触媒と比べて高い水素収率を示した。これはゼオライトの内包効果により Ni の微粒子状態が維持されたためであると考えられる。

次に、800 ℃で実施した反応後の触媒性状より高温水蒸気雰囲気下の触媒の安定性を評価した。Ni@S-1触媒のゼオライト結晶性を XRD 測定、およびN_2吸脱着測定から評価したところ、表面積の僅かな低下 (14%) が確認されたが、細孔構造を維持していることを確認した。反応後の触媒の TEM 観察(Fig. 1)より、Ni/S-1では、Ni 微粒子のシンタリングが進行した一方、Ni@S-1では、800 ℃においてもシンタリングの抑制が確認された。反応中にゼオライトの結晶構造が維持されているため、Ni 微粒子のシンタリングが抑制され、優れた耐水熱安定性を示したと考えられる。

本研究の一部は科研費、および戦略的国際共同研究プログラム(JST、SICORP)の支援により実施した。

参考文献

1) S. Ogo, et al., *Fuel Processing Technology* **199**, (2020)
2) 藤墳ら, *ゼオライト*, **36** (2019) 106-114
3) H. Fujitsuka, et al., *J. CO_2 Util.*, 53 (2021) 101707
4) Z. F. Bian, et al., *J. Co2 Util.* **18**, 345-352 (2017)

Interenational sess.

[1F07] Interenational sess. (1)

Chair:Shinya Furukawa(Hokkaido Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 1:00 PM - 1:30 PM Room-F (13A Conf. room)

[1F07] [Invited] Nano-metal phosphides as green sustainable hydrogenation catalysts

○Takato Mitsudome[1,2] （1. Osaka University, 2. PRESTO）

1:00 PM - 1:30 PM

Nano-metal Phosphides as Green Sustainable Hydrogenation Catalysts

（Osaka University, PRESTO）Takato Mitsudome

1. Introduction

Currently available earth-abundant metal-based catalysts such as Raney catalysts are often employed for hydrogenation reactions and are effective. However, they face major drawbacks of being pyrophoric and unstable in air. Owing to these disadvantages, it is extremely difficult to handle them. Furthermore, they require severe reaction conditions, i.e., high H_2 pressure and high temperature due to their low activities. Focusing on these problems, we recently developed air-stable metal phosphide nanoparticle catalysts for the liquid-phase hydrogenation reactions.[1, 2] The high performance of these catalysts will be presented.

2. Experiments

Well-defined cobalt and nickel phosphide nanoparticles (nano-Co_2P and nano-Ni_2P) were prepared by solvothermal method. Hydrogenation reactions were carried out in a 50 mL stainless steel autoclave equipped with a Teflon® vessel. Conversion and yield were determined by GC-MS analysis using an internal standard method.

3. Results and Discussion

The developed nano-Co_2P is nanocrystal with a rod-like hexagonal prismatic structure with a length of 20 nm and a diameter of approximately 10 nm (Figure 1).[1] nano-Co_2P can serve as a new class of catalyst for the hydrogenation of nitriles to the corresponding amines. nano-Co_2P exhibits air stability and high activity for the nitrile hydrogenation with an excellent turnover number exceeding 49,000, which is over 20- to 500-fold greater than those previously reported. nano-Co_2P also shows a broad substrate scope: a wide range of nitriles including di- and tetra-nitriles, were hydrogenated to primary amines even under just 1 bar of H_2 pressure, far milder than the conventional reaction conditions (Figure 2). This work is the first demonstration of metal phosphides capable of hydrogenation of carboxylic acid derivatives.

We also succeeded in synthesizing a novel nickel phosphide nanoparticle (nano-Ni_2P) and demonstrated its versatile use for the selective hydrogenation of different polar groups such as aldehydes, ketones, nitroarenes, and nitriles in water.[2] Especially, hydrotalcite-supported nano-Ni_2P is applicable to the hydrogenation of sugar aldehydes such as D-glucose, D-xylose, and maltose in water under ambient pressure of H_2, giving the corresponding D-sorbitol, D-xylitol, and maltitol, respectively in excellent yields. These catalysts can be recovered from the reaction mixture by simple filtration and are reusable with high catalytic activity. Detailed characterizations using XAFS, XPS, FT-IR, TEM and theoretical calculation reveal that the high performances of these metal phosphides are attributed to their metallic nature and increase of the *d*-electron density of metals near the Fermi level.

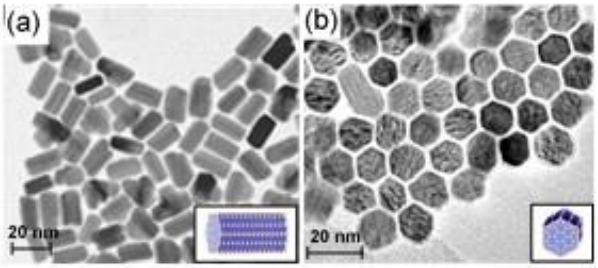


Figure 1 TEM image of nano-Co_2P from (a) side view and from (b) top view.

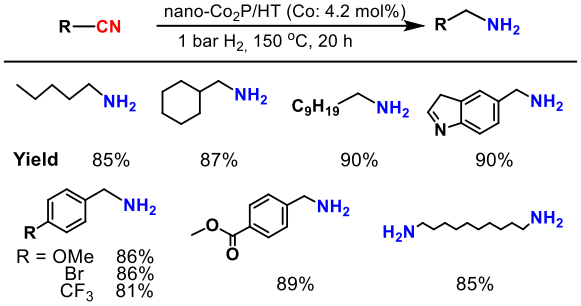


Figure 2 Hydrogenation of nitriles using nano-Co_2P catalyst under ambient pressure of H_2.

4. Conclusion

Conclusively, such a metal phosphidation can provide a promising way to the design of advanced catalysts with high activity and stability for highly efficient and environmentally benign hydrogenation reactions.

References

1) T. Mitsudome, M. Sheng, A. Nakata, J. Yamasaki, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, *Chem. Sci.*, **2020**, 11 6682; H. Ishikawa, M. Sheng, A. Nakata, K. Nakajima, S. Yamazoe, J. Yamasaki, S. Yamaguchi, T. Mizugaki, T. Mitsudome, *ACS Catal.*, **2021**, 11, 750; M. Sheng, S. Fujita, S. Yamaguchi, J. Yamasaki, K. Nakajima, S. Yamazoe, T. Mizugaki, T. Mitsudome, *JACS Au*, **2021**, 1, 501; M. Sheng, S. Yamaguchi, A. Nakata, S. Yamazoe, K. Nakajima, J. Yamasaki, T. Mizugaki, T. Mitsudome, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2021**, 9, 11238; H. Ishikawa, S. Yamaguchi, A. Nakata, K. Nakajima, S. Yamazoe, J. Yamasaki, T. Mizugaki, T. Mitsudome, *JACS Au*, **2022**, 2, 419.

2) S. Fujita, S. Yamaguchi, J. Yamasaki, K. Nakajima, S. Yamazoe, T. Mizugaki, T. Mitsudome, *Chem. Eur. J.*, **2021**, 27, 4439; S. Fujita, K. Imagawa, S. Yamaguchi, J. Yamasaki, S. Yamazoe, T. Mizugaki, T. Mitsudome, *Sci. Rep.*, **2021**, 11, 10673; S. Fujita, K. Nakajima, J. Yamasaki, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, T. Mitsudome, *ACS Catal.*, **2020**, 10, 4261; S. Yamaguchi, S. Fujita, K. Nakajima, S. Yamazoe, J. Yamasaki, T. Mizugaki, T. Mitsudome, *Green Chem.*, **2021**, 23, 2010; S. Yamaguchi, S. Fujita, K. Nakajima, S. Yamazoe, J. Yamasaki, T. Mizugaki, T. Mitsudome, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2021**, 9, 6347; S. Yamaguchi, T. Mizugaki, T. Mitsudome, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2021**, 2021, 3227.

Interenational sess.

[1F08-1F11] Interenational sess. (2)

Chair:Shun Nishimura(National Inst. of Advanced Industrial Science &Technology)
Thu. Oct 27, 2022 1:30 PM - 2:30 PM Room-F (13A Conf. room)

[1F08] Protection strategy for selective oxidative esterification of HMF-dimethylacetal to dimethylfuran-2,5-dicarboxylate with Au/CeO_2

○Nirupama Sheet[1], Jan J. Wiesfeld[1], Atsushi Fukuoka[1], Kiyotaka Nakajima[1] （1. Institute for Catalysis, Hokkaido University）

1:30 PM - 1:45 PM

[1F09] Stereospecific ring opening metathesis polymerization of cyclic olefins by vanadium-alkylidene catalysts containing N-heterocyclic carbene ligands

○Jirapa Suthala[1], Kotohiro Nomura[1] （1. Tokyo Metropolitan University）

1:45 PM - 2:00 PM

[1F10] Synthesis of bio-based network polymers by acyclic diene metathesis polymerization

○Lance O'Hari P. Go[1], Kotohiro Nomura[1] （1. Tokyo Metropolitan University）

2:00 PM - 2:15 PM

[1F11] Conversion of *N*-acetylglucosamine derived from marine biomass chitin over ion-exchanged montmorillonite

○Kiyoyuki Yamazaki[1], Norihito Hiyoshi[1], Aritomo Yamaguchi[1] （1. The National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(AIST)）

2:15 PM - 2:30 PM

Protection strategy for selective oxidative esterification of HMF-dimethylacetal to dimethylfuran-2,5-dicarboxylate with Au/CeO_2

(Institute for Catalysis, Hokkaido University*) ○Nirupama Sheet*, Jan J. Wiesfeld*, Atsushi Fukuoka*, Kiyotaka Nakajima*

1. Introduction:

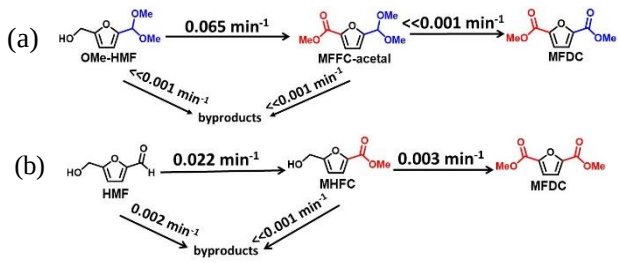
The conversion of non-edible biomass resources into useful commodity chemicals is of great importance to build up a sustainable society.[1] 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) is one of the versatile platform chemicals, which can be obtained from lignocellulosic biomass and can be converted into various value-added compounds including building blocks of advanced bio-based polymers. However, HMF reactions accompany severe and complex side reactions to produce insoluble polymerized species, so-called humins and these side reactions are predominant in concentrated solutions. Protection of the reactive formyl group as its acetal with 1,3-propanediol (PDO) enabled the use of concentrated solutions (10-20 wt%) in various redox reactions and ensured high productivity of the intended products.[2-4] In this study, we applied dimethylacetal protected HMF (OMe-HMF) in the oxidative esterification with a CeO_2-supported Au catalyst for stepwise synthesis of dimethylfuran-2,5-dicarboxylate (MFDC), aiming at a cost-effective, highly selective, and productive process.

2. Experiment:

OMe-HMF was prepared by the acetalization of HMF with methanol. A ceria supported gold catalyst (Au/CeO_2) was synthesized by deposition-precipitation method.[3] Oxidative esterification of HMF and OMe-HMF was conducted in pressure resistant Teflon-lined stainless steel autoclave reactors. A mixture of substrate (HMF or OMe-HMF, 100 mg), Au/CeO_2 (100 mg), and Na_2CO_3 (1 mol%) in methanol (1 g, 10 wt%) was stirred under pressurized oxygen (0.9 MPa) at 373 K for specific time. After reaction, the reaction mixture was diluted with ethyl acetate (50 mL) to dissolve all products and analyzed with GC (Shimadzu, GC-2014) using chlorobenzene as an internal standard.

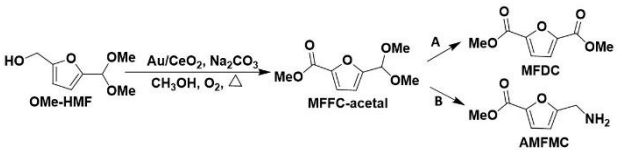
3. Results and Discussion:

Oxidative esterification of OMe-HMF exclusively produces dimethylacetal form of methyl-5-formylfuran-2-carboxylate (MFFC-acetal) in a 96% yield with a satisfactory value of carbon balance (97%) when the reaction was performed at 373 K for 2 h. In contrast, oxidative esterification of HMF gave the mixtures of methyl 5-(hydroxymethyl)furan-2-carboxylate (MHFC), MFDC, and other byproducts under the same reaction conditions.



Scheme 1. Kinetics studies on oxidative esterification of (a) OMe-HMF acetal (10 wt%) and (b) HMF (10 wt%) in methanol with Au/CeO_2

The difference between HMF and OMe-HMF was further confirmed by kinetic studies using 10 wt% solutions (Scheme 1). Oxidative esterification of -CH_2OH in OMe-HMF proceeds faster as evidenced by a large rate constant (0.065 min^{-1}). Small rate constants (<< 0.001 min^{-1}) in the formation of byproducts and MFDC suggest that dimethylacetal group is stable against both oxidative esterification and side reactions to form MFDC and byproducts, respectively. MFFC-acetal can be used as an intermediate to synthesize MFDC selectively with additional reaction steps. Moreover, high MFFC-acetal yields were obtained after the increase in OMe-HMF concentration (95% for 15 wt% and 90% for 20 wt%) under the same conditions. MFFC-acetal can also be used to synthesize several other bio-based monomers such as 5-aminomethylfuran-2-methyl carboxylate (AMFMC) through reductive amination (Scheme 2).



Scheme 2. Reaction network from OMe-HMF to MFDC and AMFMC via MFFC-acetal

1) Jin, M. et al., *Catal. Today*, 2021, 367, 2-8. 2) Kim, M. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57, 8235-8239. 3) Kim, M. et al., *ACS Catal.*, 2019, 9, 4277−4285. 4) Wiesfeld, J. J. et al., *Green Chem.*, 2020, 22, 1229-1238.

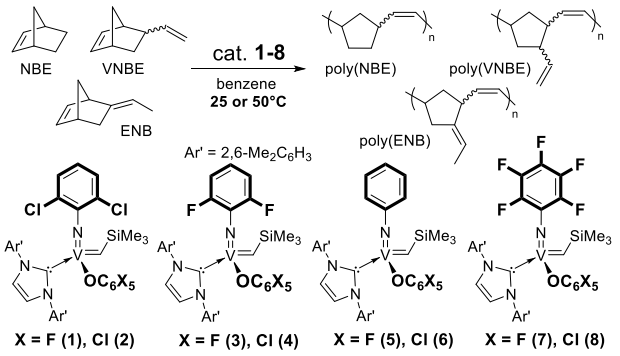
Stereospecific ring opening metathesis polymerization of cyclic olefins by vanadium–alkylidene catalysts containing *N*-heterocyclic carbene ligands

(都立大院理)　○Jirapa Suthala, and Kotohiro Nomura*

1. Introduction

(Arylimido)vanadium(V) alkylidene complexes containing anionic donor ligands have been known to exhibit from moderate to high catalytic activities in the ring opening metathesis polymerization (ROMP) of cyclic olefins;[1-3] certain catalysts show the high *Z*-selectivity and the ligand modification plays a key role.[2] *N*-Heterocyclic carbene (NHC) ligands are known to stabilize high oxidation state organometallic complexes with early transition metals.[4,5]

Herein, we present the synthesis of a series of (arylimido)vanadium(V) alkylidene NHC complexes containing halogenated phenoxy ligands and their use as catalysts for ROMP of norbornene (NBE) and the derivatives including the ligand effect toward the catalytic activity, *cis* specificity and the tacticity control (**Scheme 1**).[6]



Scheme 1

2. Experimental

All experiments were carried out under nitrogen atmosphere using standard Schlenk techniques or using a Vacuum Atmosphere Drybox. Molecular weights and molecular weight distributions of the resultant polymers were analyzed by GPC in THF *vs* polystyrene standards, and structures of the polymer were analyzed by NMR spectra.

3. Results and discussion

The phenoxy alkylidene complexes, V(CHSiMe$_3$)-(NAr')(OC$_6$X$_5$)(NHC) (**1-8**), were prepared from the dialkyl complexes by treating with the NHC through α-hydrogen elimination. The catalysts were identified by NMR spectra and elemental analysis.

Selected results in the ROMP of NBE using complexes **1-8** are summarized in Table 1. Complexes **1**, **2** and **8** at 25°C afforded ring opened poly(NBE)s with high molecular weight (M_n = 956,000), with high *Z*-selectivity (98 %) as well as with high *syndiotactic* stereoregularity; the turnover frequencies (TOFs) reached 905,000 h^{-1} (251 sec^{-1}) by **7**. In contrast, the phenylimido analogues (**5**,**6**) afforded atactic polymers containing a mixture of *cis*/*trans* olefinic double bonds. We wish to report our explored results including the living polymerization and the *cis*-syndiospecific ROMPs of NBE derivatives in the symposium.

Table 1. ROMP of NBE by using **1-3**[a]

cat. / μmol	yield /%	TOF[b] / h^{-1} (s^{-1})	M_n[c] ×10^{-4}	M_w/ M_n[c]	*cis*[d] /%
1 (0.1)	59	750000 (208)	77.8	2.65	94
1[e] (0.1)	90	573000 (158)	**95.6**	2.69	94
2 (0.1)	42	530000 (147)	56.6	2.16	**98**
3 (0.1)	62	790000 (219)	81.9	2.80	69
4 (0.1)	56	714000 (198)	59.4	2.06	82
5 (0.3)	85	361000 (100)	58.7	2.14	50
6 (0.3)	51	215000 (59.6)	44.0	1.97	64
7 (0.1)	71	**905000 (251)**	60.6	2.20	75
8 (0.1)	58	739000 (205)	70.4	2.21	87

[a]Conditions: NBE 200 mg (2.12 mmol), benzene 4.8 mL (initial NBE conc. 0.44 mmol/mL). [b]TOF = TON/time. [c]GPC data in THF vs polystyrene standards. [d]*Cis* percentage (%) estimated by ^{1}H NMR spectra. [e]Reaction time is 2 minutes.

References

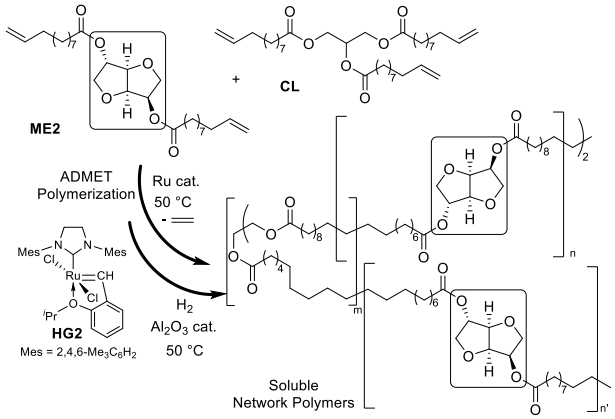
(1) Nomura, K.; Hou, X. *Dalton Trans*. **2017**, *46*, 12.
(2) Hou, X.; Nomura, K. *J. Am. Chem. Soc*. **2015**, *137*, 4662; **2016**, *138*, 11840.
(3) Chaimongkolkunasin, S.; Nomura, K. *Organometallics* **2018**, *37*, 2064.
(4) Zhang, W.; Nomura, K. *Organometallics* **2008**, *27*, 6400.
(5) Buchmeiser, M. R. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14295.
(6) Kawamoto, Y.; Elser, I.; Buchmeiser, M. R.; Nomura, K. *Organometallics* **2021**, *40*, 2017.

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

(都立大院理)　○Lance O'Hari P. Go, and Kotohiro Nomura*

1. Introduction

Synthesis of recyclable polymers from renewable feedstocks, resulting in mechanically tough product, is of interest for solving the "plastic waste" concerns.[1] One alternative to fossil polymers are bio-based polyesters, which can be sourced from bio-renewable feedstocks and are converted to monomers or fine chemicals via ester bond cleavage. This work demonstrates synthesis of novel type of bio-sourced network polyesters, made from an isosorbide-based diene monomer (**ME2**) and a glycerol-based crosslinker (**CL**), polymerized via ADMET polymerization followed by tandem hydrogenation to make a tough soluble network polyester (**Scheme 1**).



Scheme 1

2. Experimental

All experiments were carried out under a nitrogen atmosphere. One step approach was performed by mixing **ME2** and **CL** at the beginning while the two-step approach required pre-polymerization of **ME2** before addition of **CL**.[2] Saturated polyesters were obtained by the tandem hydrogenation from the ADMET reaction mixture upon addition of Al_2O_3.[3] Molecular weights (M_n) and molecular weight distributions (M_w/M_n) of the resultant polymers were analyzed by GPC, thermal properties by DSC, and mechanical properties by a compact tensile tester.

3. Results and discussion

Selected results in the network polymer synthesis are summarized in **Table 1**. The M_n values in the soluble network polymer were affected by amount of **CL** used. The M_n values of the polymer by using 5.0 mol % of **CL** were less than 20,000, whereas a lower CL (2.5 and 1.0 mol %) resulted in the polymers with higher M_n values (30,000 and 37,000, respectively). The resultant polymers going above these thresholds became gel with large PDI (M_w/M_n) values.

Mechanical analysis shows that the soluble network polymers prepared by 5.0 mol % **CL** showed higher max strain (elongation at break) with slight decrease in the ultimate strength compared to the linear polymer without CL of same M_n value. In addition, using lower concentrations of **CL** yielded the network polymers with higher M_n values, thereby resulting in significant increase in ultimate strength and max strain (**Table 1,** row 7). These results also suggest that a two-step synthesis approach showed better mechanical properties compared to one-step synthesis approach.

Table 1. Synthesis of network polymers by ADMET polymerization of **ME2** in the presence of **CL** (1-step or two-step synthesis approach).

CL mol % (approach)	M_n[b] $\times 10^{-4}$	M_w/M_n[b]	strength[c] N/mm^2 (±)	max strain[c] % (±)
5.0 (1-step)	1.64	5.45[d]	7.2 (±0.2)	173 (±9)
none	2.18	1.77	11.0 (±0.7)	31.4 (±18)
2.5(1-step)	2.59	2.90	13.0 (±0.8)	251 (±32)
2.5 (2-step)	2.55	4.95[d]	14.0 (±0.5)	335 (±19)
none	2.79	1.98	9.0 (±0.3)	193 (±5)
1.0 (1-step)	3.66	2.45	13.8 (±4.3)	243 (±26)
1.0 (2-step)	3.68	2.92	23.0 (±5.9)	534 (±100)
none	4.30	1.88	21.2 (±1.9)	373 (±27)

[a]Conditions: monomer ME2 900 mg (2.0M), 2 mol % HG2 catalyst, 50 °C. [b]GPC data in THF *vs.* polystyrene standards. [c]Stress-strain curves measured at a rate of 10 mm/min at 23 °C. [d]Onset of Gel formation.

References

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

Conversion of *N*-acetylglucosamine derived from marine biomass chitin over ion-exchanged montmorillonite

（AIST）○Kiyoyuki Yamazaki・Norihito Hiyoshi・Aritomo Yamaguchi

1. Introduction

Chitin is marine biomass and contained in crustacean. *N*-acetylglucosamine (NAG), which is a monomer of chitin, can be feedstock of various valuable nitrogen-containing chemicals. 3-acetylamino-5-acetylfuran (3A5AF), which is one of products of NAG conversion, is a prospective platform for pharmaceuticals such as anti-cancer agent[1] and pesticides[2].

Conversion of NAG to 3A5AF (Fig.1) could be catalyzed by various homogeneous catalysts[3-4] such as metal chlorides, boric acid, and ionic liquids. However, these catalysts were used excessively over the NAG amount and required to be separated from products. Therefore, in this study, we considered solid acid catalysts such as ion-exchanged montmorillonite to reduce the separation cost.

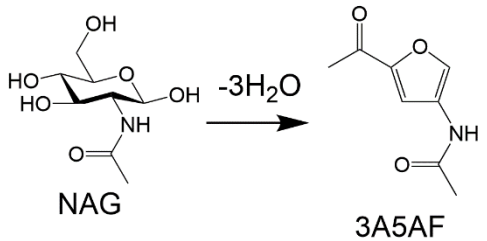


Fig.1 NAG conversion to 3A5AF

2. Experimental

Ion-exchanged montmorillonite was prepared as follows. Na^+ containing montmorillonite (Kunipia-F, Na^+mont) 20 g, Al nitrate nonahydrate 30 g, and water 160 g were added into an eggplant flask and stirred for 2 h. Then, the solution was filtered. After washing by ethanol aqueous solution, dried residue was crushed by ball mill and ion-exchanged montmorillonite (Al-Na^+mont) was obtained.

NAG conversion was carried out in a batch reactor. NAG 6.8 mmol, solid acid catalyst 2.0 g, dimethyl acetamide 30 mL, and NaCl 2.0 mmol were put into the reactor (100 cm^3). Then, the reactor was heated at 433 K for 2 h. Products were quantified by high performance liquid chromatography.

3. Results and Discussion

Table 1 shows product yields of NAG conversion over solid catalysts such as Na^+mont, Al-Na^+mont, K-10 (H^+ containing montmorillonite), MFI-type zeolite (SiO_2/Al_2O_3=40), Amberlyst15 (cation exchange resin), SiO_2・MgO. Al-Na^+mont, K-10, MFI, Amberlyst15 was found to be active for 3A5AF formation and Al-Na^+mont was the best among the applied catalysts. These facts indicate that dehydration of NAG to 3A5AF would be catalyzed by acid. Though, solid acid such as Al- Na^+mont, K-10, and MFI would also catalyze deacetylation and lead up to form 5-hydroxymethyl furfural (HMF). To improve 3A5AF yield, modification of acidity to catalyze dehydration and suppress deacetylation would be needed.

Table 1. Yields of products in NAG conversion

	Solid catalysts	NAG conversion / %	3A5AF yield / %	HMF yield / %
1	None	93	0.9	0.0
2	Na^+mont	97	0.0	0.0
3	Al-Na^+mont	99	14	15
4	K-10	96	8.2	9.0
5	MFI	83	8.6	18
6	Amberlyst15	100	8.1	0.0
7	SiO_2・MgO	97	1.3	0.0

1. A. D. Sadiq, et al., *ChemSusChem,* **2018**, 11, 532.
2. T.T. Pham, et al., *Green Chem*. **2020**, 22 (6), 1978.
3. K. W. Omari, et al., *ChemSusChem*, **2012**, 5, 1767.
4. J. Wang, et al., *J., Sci. Total Environ.*, **2020**, 710, 7.

Interenational sess.

[1F12-1F14] Interenational sess. (3)

Chair:Yasutaka Kuwahara(Osaka Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 2:45 PM - 3:45 PM Room-F (13A Conf. room)

[1F12] [Invited] Low-dimensional assembling of iron-aqua complexes for designing post-TiO_2

○Yusuke Ide[1] (1. National Institute for Materials Science, International Center for Materials Nanoarchitectonics)

2:45 PM - 3:15 PM

[1F13] Development of thermally stable highly dispersed supported polyoxometalate cesium salts

○Takaaki Suzuki[1], Tomohiro Yabe[1], Keiju Wachi[1], Kentaro Yonesato[1], Kosuke Suzuki[1], Kazuya Yamaguchi[1] (1. the University of Tokyo)

3:15 PM - 3:30 PM

[1F14] Crystalline Zr_3SO_9 oxides with superior acid catalytic property to the conventional sulfated zirconia

○Meilin Tao[1], Satoshi Ishikawa[1], Takuji Ikeda[2], Shunsaku Yasumura[3], Yuan Jing[3], Takashi Toyao[3], Ken-ichi Shimizu[3], Hiromi Matsuhashi[4], Wataru Ueda[1] (1. Kanagawa University, 2. Research Institute for Chemical Process Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 3. Institute for Catalysis, Hokkaido University, 4. Hokkaido University of Education)

3:30 PM - 3:45 PM

Low-dimensional assembling of iron-aqua complexes for designing post-TiO_2

(National Institute for Materials Science) Yusuke Ide

TiO_2 nanoparticles are widely used in sunscreens, cosmetics, photocatalysts, and so on. However, the use of these nanoparticles raises health concerns; for instance, their nanometric size/nanoscale reactivities can lead to cytotoxicity. Because TiO_2 nanoparticles are released into the environment during their manufacturing and subsequent use, humans will increasingly be exposed to TiO_2 nanoparticles, which can enter the body via the skin and inhalation. The classification of TiO_2 as a category-2 carcinogen by the European Commission has motivated us to develop suitable materials (e.g., photocatalyst, UV absorbers as active ingredients in sunscreen products) to replace TiO_2 nanoparticles.

In terms of abundance and environmental compatibility, Fe and Fe oxides (as well as Fe oxyhydroxides) are good candidates for post-TiO_2 materials. However, typical Fe-oxide crystals like hematite are not white, unlike TiO_2, because they absorb visible light (to near-infrared light). Also, typical Fe-oxide crystals show a poor photocatalytic activity considerably lower than that of TiO_2 nanoparticles. In contrast, aqua–Fe(III) complexes (e.g. $[Fe^{III}(H_2O)_6]^{3+}$) and their dimers (e.g. $[(H_2O)_4Fe^{III}(OH)_2Fe^{III}(H_2O)_4)]^{4+}$) have wider energy gaps (band gaps) than Fe-oxide crystals; thus absorb UV light, and show a good photocatalytic activity comparable to TiO_2 nanoparticles. However, these aqua–Fe(III) complexes are extremely unstable because $[Fe^{III}(H_2O)_6]^{3+}$ is stable only in strongly acidic solutions (pH < 0.2) and undergoes rapid hydrolysis and condensation to form colored Fe-oxide clusters and crystals when the solution pH increases.

Despite the ubiquity of aqua–Fe(III) complexes in biological enzymes (Fig. 1A) and their useful properties and cost-effectiveness for many applications, artificially stabilising these fleeting molecules for practical use remains challenging in terms of their stability, the precise control of aqua–Fe(III) complex structures, and the safety of supports. Herein, we demonstrate that dimeric aqua–Fe(III) species can be stabilised using mesoporous silicas and layered silicates (Fig. 2B) to produce photocatalysts and UV absorbers, respectively, whose performances exceed to that of commercial TiO_2 nanoparticles.[1,2] We also report that an exceptional type of green rust, which is a Fe(II)/Fe(III) mixed-valent iron mineral and previously thought to be very instable against oxidation, shows high oxidation stability and good photocatalytic activity higher than that of a benchmark TiO_2 nanoparticle.[3]

References

1. Y. Ide et al., *Chem. Sci.* 2019, 10, 6604.
2. H. El-Hosainy et al., *Mater. Today Nano* 2022, 19, 100227.
3. R. Tahawy et al., *Appl. Catal. B* 2021, 286, 119854.

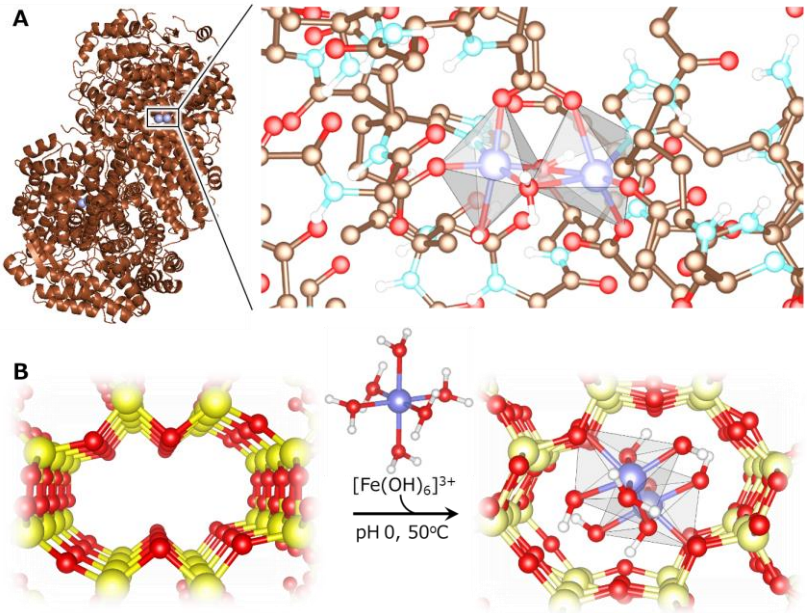


Fig. 1. Dimeric aqua–Fe(III) species in a natural enzyme and the present material. (A) Dimeric Fe(III) active site, represented by grey octahedra, in methane monooxygenase hydroxylase enzyme (Protein Data Bank accession code, 1MTY). (B) Schematic representation for the stabilisation of a dimeric aqua–Fe(III) species within a microporous layered silicate.

Development of thermally stable highly dispersed supported polyoxometalate cesium salts

(The University of Tokyo) ○Takaaki Suzuki, Tomohiro Yabe, Keiju Wachi, Kentaro Yonesato, Kosuke Suzuki, Kazuya Yamaguchi

1. Introduction

Polyoxometalates (POMs) are anionic metal–oxo clusters typically consisting of metal–oxygen polyhedral units. We recently formed various POM tetra-*n*-butylammonium (TBA) salts with well-defined multinuclear structures.[1] Generally, to increase the effective surface area, POMs are utilized as heterogeneous catalysts including supported POMs. However, POM TBA salts are easily decomposed under high-temperature conditions thus might be unsuitable for aerobic oxidation.

In this study, we developed a new cation-exchange method from supported-POM TBA salts to supported-POM Cs salts in organic solvents in order to provide thermal stability and effective surface area to POMs.

2. Experimental

$TBA_4PVMo_{11}O_{40}$ (TBA-PVMo11), synthesized as previously reported,[2] was dispersed on various supports such as Al_2O_3 using the incipient wetness method (named TBA-PVMo11/Al_2O_3). TBA-PVMo11/Al_2O_3 was dispersed in a solution containing a Cs source. After stirring the dispersion for 2 h, the precipitate was filtered, washed, and collected (named Cs-PVMo11/Al_2O_3).

3. Results and Discussion

20 wt% TBA-PVMo11/Al_2O_3 was prepared and ^{51}V and ^{31}P MAS NMR spectra confirmed the same chemical environments of V^{5+} and P^{5+} in TBA-PVMo11 and TBA-PVMo11/Al_2O_3 (Figure 1). Then, the preparation of Cs-PVMo11/Al_2O_3 via cation exchange from TBA-PVMo11 to Cs-PVMo11 on Al_2O_3 was investigated. When cesium trifluoromethanesulfonate (CsOTf) was used in ethanol, the cation exchange completely proceeded and the chemical environment around V^{5+} and P^{5+} of Cs-PVMo11/Al_2O_3 was supposed to be similar to that of the as-prepared Cs-PVMo11 (Figure 1). The cation exchange using CsOTf in ethanol had the wide support applicability.

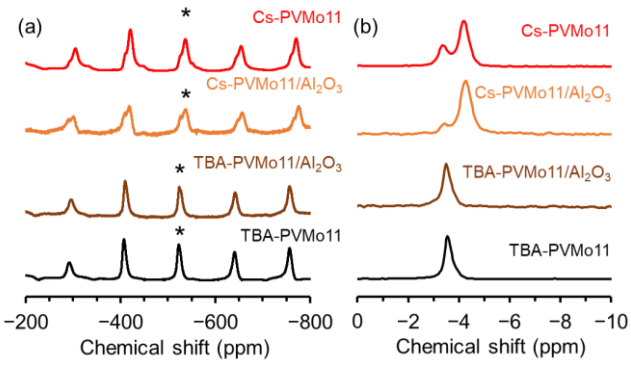


Figure 1. (a) ^{51}V and (b) ^{31}P MAS NMR spectra.

Mo K-edge XANES was performed to investigate the coordination states of Mo atoms in Cs-PVMo11/Al_2O_3, and the pre-edge peak of the Mo K-edge XANES spectrum of Cs-PVMo11/Al_2O_3 slightly differed from that of Cs-PVMo11 (Figures 2a,b); the octahedral $\{MoO_6\}$ units in Cs-PVMo11/Al_2O_3 were presumed to be distorted on the Al_2O_3 support possibly due to the strong interaction. In fact, HAADF-STEM indicated that Cs-PVMo11 was highly dispersed on Al_2O_3 (Figures 2c,d). Notably, Cs-PVMo11/Al_2O_3 showed favorable thermal stability against the calcination at 573 K for 3 h under an O_2 atmosphere.

In conclusion, a new cation-exchange method using CsOTf in ethanol was developed to obtain thermally stable highly dispersed supported POM Cs salts from the corresponding TBA salts on supports.

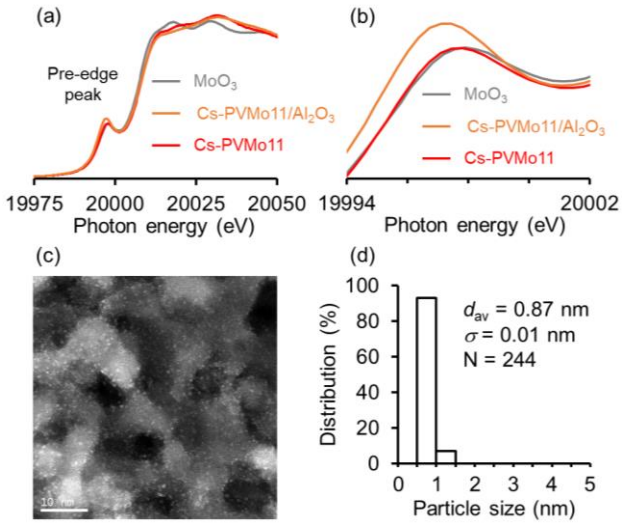


Figure 2. (a) Mo K-edge XANES spectra and (b) a magnification of the pre-edge region. (c) A HAADF-STEM image and (d) a histogram on the size distribution of Cs-PVMo11/Al_2O_3.

1) Y. Sunada *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, **469**, 214673 (2022).
2) K. Nomiya *et al.*, *J. Mol. Catal. A*, **126**, 43–53 (1997).

Crystalline Zr_3SO_9 Oxides with Superior Acid Catalytic Property to the Conventional Sulfated Zirconia

(Kanagawa Univ.* ・AIST** ・Hokkaido Univ.*** ・Hokkaido Univ. of Edu.****) ○ TAO, Meilin* ・ISHIKAWA, Satoshi* ・IKEDA, Takuji ** ・YASUMURA, Shunsaku*** ・JING, Yuan*** ・TOYAO, Takashi*** ・SHIMIZU, Ken-ichi*** ・MATSUHASHI, Hiromi**** ・UEDA, Wataru*

1. Introduction

Sulfated zirconia (SZ) has attracted extensive attention because of its strong acidity and high activity in numerous acid catalyzed reactions. Much work has been devoted to study the state of sulfur species on the surface of zirconium oxides. However, the precise structure model of this material is still under debate. Here, we successfully obtained a crystalline Zr_3SO_9 material, and investigated its catalytic activity for acid reactions. The resulting material exhibited superior acid catalytic properties to the conventional sulfated zirconia (SZ). In addition, the catalytical active species of Zr_3SO_9 were clarified based on the crystal structure.

2. Experimental

Zr_3SO_9 was obtained by hydrothermal synthesis (240 °C, 72 h) of $ZrOCl_2$ in H_2SO_4 solution (Zr concentration: 0.5 M). Sulfated zirconia (SZ) was prepared by a conventional method. Other catalysts used for comparison are obtained from Catalysis Society of Japan.

3. Results and Discussion

The initial crystal structure of Zr_3SO_9 was obtained by *ab-initio* structural analysis (Fig. 1). It is a layered material with interstitial distance of 10.4 Å. In the cross-section of the material, Zr and O connected with each other to form a hexagonal-shaped texture. S species are located uniformly over the sheet in the state of sulfate anion (SO_4^{2-}) as confirmed by IR measurements and DFT calculations. The crystal structure could be successfully refined by Rietveld method.

Isomerization of n-butane was carried out by pulse reactor over Zr_3SO_9 and other typical solid acid catalysts including SZ (Fig. 2a). Compared with other typical acid catalysts, Zr_3SO_9 exhibited superior catalytic activity for this reaction under the same conditions in the catalyst weight basis. The conversion of n-butane was three times higher than that of SZ in the catalyst weight basis and was nine times in the S amount basis. In addition, the catalytic activity of Zr_3SO_9 was highly improved by the introduction of water. From the experiment results and DFT calculation, it was clarified that Zr anchoring SO_4^{2-}

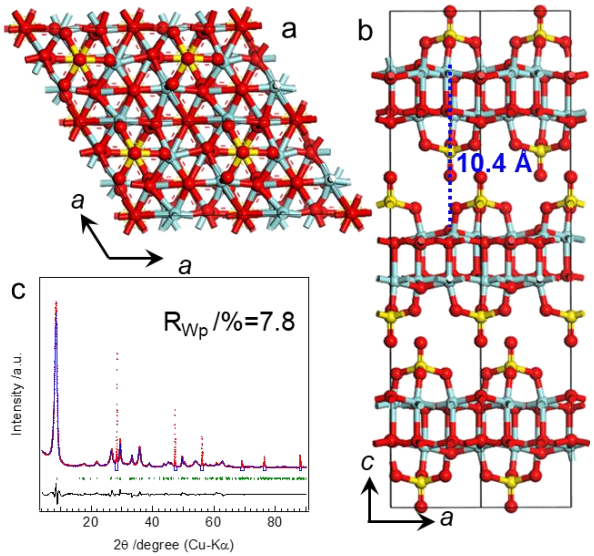


Fig. 1. (a) (b) Structure model of Zr_3SO_9; (c) Rietveld refinement.

acts as the Lewis acid site, and water once introduced can coordinate to the Zr site, which leads to the transformation of Lewis acid site to Brønsted acid site. This might be the main reason why Zr_3SO_9 exhibited a substantial catalytic activity. n-Butane isomerization was also carried out for Zr_3SO_9 and SZ with Pt loading (3wt%) in the continuous flow conditions under a diluted hydrogen gas flow (Fig. 2b). The activity without Pt dropped significantly in both cases. 3wt%Pt/Zr_3SO_9 shows superior activity than 3wt%Pt/SZ. The selectivity of i-butane was above 98%.

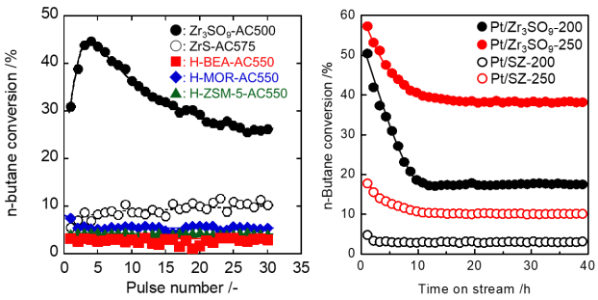


Fig. 2. (a) Isomerization of n-butane over Zr_3SO_9 and typical acid catalysts by pulse at 300 °C. AC means calcination under air atmosphere. (b) Isomerization of n-butane over Zr_3SO_9 and SZ with Pt loading (3 wt%) in the continuous flow conditions at 200 °C (black) and 250 °C (red).

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 ）

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

（University of Toyama*）〇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

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．

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．

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。

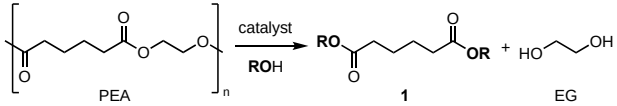
この成形体触媒と粉末状触媒では担体であるゼオライト粒子のサイズが大きく変化するため、反応物の粒子内部への拡散の影響が重要となる。そこで反応物の粒子内拡散への影響について調べるため、供給ガス原料の線速度を変化させ反応を行った。結果、遅い線速度下ではフェノール収率の減少が観測され、拡散律速となっていることが示されたのに対し、普段用いる十分に速い線速度下ではベンゼンの転化率は一定となり、十分に拡散速度は速いことが明らかとなった。また、この成形体触媒を乳鉢にて粉砕し、粉末状にして反応に用いたところ、成形体触媒とほぼ同じ活性を示すこのことから、通常の反応条件下では成形体内部に十分に速い速度で反応物が拡散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

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

（都立大院理）〇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

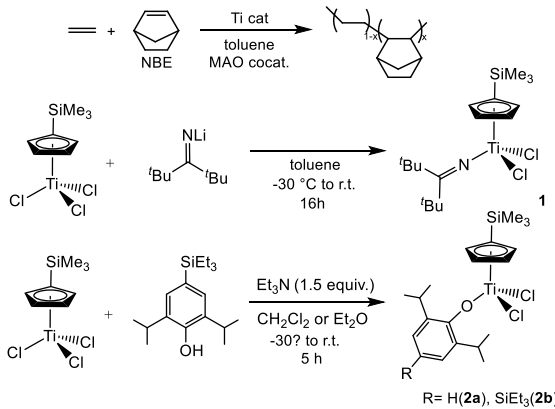
aConditions: PEA 4.0 mmol (monomer unit), cat. 1.0 mol%, CM or EtOH 32.4 mmol.

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

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.

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。

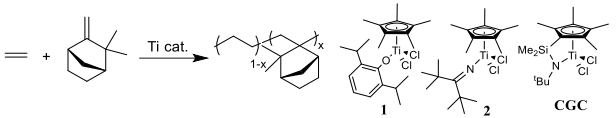


Table1. Copolymerization of ethylene with camphene.[a]

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 ºC. 10 min. [b]Activity in kg-polymer/mol-Ti·h. [c]GPC data in *o*-dichlorobenzene vs PS standards. [d]By DSC thermogram.

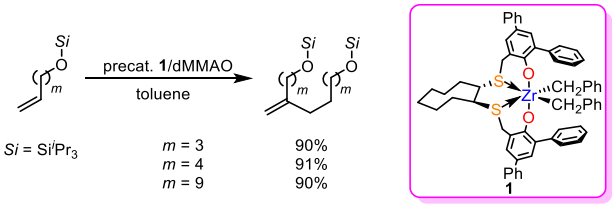
1) Y. Nakayama, Y. Sogo, Z. Cai, T. Shiono, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.,* **2013***, 51,* 1223–1229.
2) K. Kawamura, K. Nomura, *Macromolecules* **2021***, 54,* 4693−4703.

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.

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）

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**，〇長谷川淳也*

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。

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)]。

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}・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．

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)

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。

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。

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。

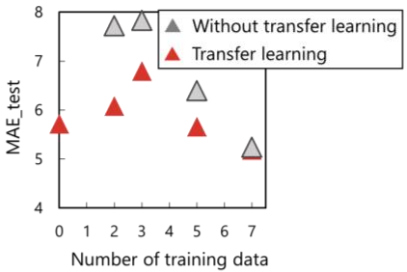


図 1　転移学習を用いた場合と用いない場合での新規触媒上の訓練データ数とテストデータの MAE の関係の比較

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)

Hydrogenation/dehydrogenation

[1C12-1C17] dehydrogenation

Chair:Yasunori Oumi(Gifu Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 2:30 PM - 4:00 PM Room-C (12B Conf. room)

[1C12] Development of noble metal nanoparticles encapsulated ZSM-5 zeolite catalysts for highly efficient production of light olefins by low-temperature cracking of naphtha

○NODOKA NAKATANI[1], Rikako Nakatani[1], Hiroyasu Fujitsuka[2], Kentaro Kimura[1], Teruoki Tago[1]
（1. Tokyo Institute of Technology, 2. Kyoto University）

2:30 PM - 2:45 PM

[1C13] Synthesis of zeolite catalysts for dehydrogenation of light alkanes

○Hiroyuki Imai[1], Ryu Noguchi[1], Akihiro Oshima[1] （1. The University of Kitakyushu）

2:45 PM - 3:00 PM

[1C14] Catalytic dehydrogenations of ethane and propane in which activity improves with carbon deposition

○Shigeru Sugiyama[1], Akihiko Koizumi[1], Takahisa Iwaki[1], Naohiro Shimoda[1], Yuki Kato[2], Wataru Ninomiya[2] （1. Tokushima University, 2. Mitsubishi Chemical Co.）

3:00 PM - 3:15 PM

[1C15] Low-temperature catalytice dehydrogenation of propane under electric field

○Koki Sumiyoshi[1], Tadaharu Ueda[1], Shuhei Ogo[1] （1. Kochi University）

3:15 PM - 3:30 PM

[1C16] Development of supported Pt catalysts promoting dehydrogenation of cyclic C5 compounds to form cyclopentadiene

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

3:30 PM - 3:45 PM

[1C17] Hydrogenolysis of methylcyclopentane over Ir/silica catalysts

○Satoshi INAGAKI[1], Yuki MAEKAWA[1], Rikuto WAKATSUKI[1], Yoshihiro KUBOTA[1] （1. YOKOHAMA National University）

3:45 PM - 4:00 PM

ナフサ低温接触分解による低級オレフィン高効率製造を指向した貴金属微粒子内包 ZSM-5 ゼオライト触媒の開発

(東京工業大学*・京都大学**)○中谷のどか*・中谷理佳子*・藤墳大裕**・木村健太郎*・多湖輝興*

1. 緒言

プロピレンをはじめとする低級オレフィンは石油化学の有用基礎原料であり、工業的には 800 ℃以上の高温条件を必要とするライトナフサの熱分解によって生産される。固体酸触媒を用いた接触分解反応でも 650 °C 以上を必要としており、省エネルギー化を指向した低温での低級オレフィン生成プロセスの開発が求められている。これに対し当研究室では、貴金属上での脱水素反応と酸点上のクラッキング反応を同一触媒上で進行させるナフサ低温接触分解反応を着想した。この反応系に対し、金属微粒子がゼオライト粒子に内包された構造である、貴金属微粒子内包 ZSM-5 ゼオライト触媒(Metal@ZSM-5)が有効であると考えた。

本研究では、ナフサモデル物質に *n*-ヘキサン(*n*-C_6)を採用し、Rh 微粒子を内包させた Rh@ZSM-5 を用いた *n*-ヘキサン接触分解反応活性を反応条件や触媒条件の観点から評価することで、高い低級オレフィン収率を達成する Rh@ZSM-5 の開発を目指した。

2. 実験

貴金属微粒子内包 ZSM-5 ゼオライト触媒は、エマルション法により調製した [1,2]。先ず、非イオン性界面活性剤/シクロヘキサン溶液に金属原料水溶液を滴下してマイクロエマルションを形成させ、微粒子形成剤を添加して貴金属前駆体微粒子を調製した。同溶液に Si 源、Al 源とゼオライト構造規定剤を含む母液を添加し、水熱合成処理を施し、貴金属微粒子内包 ZSM-5 ゼオライト触媒 Rh@ZSM-5 を得た。得られた触媒の結晶性状は X 線回折（XRD）法と窒素吸着法、金属粒子径は透過型電子顕微鏡(TEM)観察、固体酸点量はアンモニア昇温脱離法(NH_3-TPD)を用い評価した。

n-ヘキサン接触分解には固定床流通式反応器を用いた。調製した触媒を 0.2 g 充填し、反応器内で焼成（500 ℃）と還元処理（500 ℃）を行った後、W/F:1.0 g-cat·h/g-hexane、反応温度 450 ℃の条件で反応を行い、生成物をオンライン GC で分析した。

3. 結果と考察

Rh@ZSM-5 を用いて反応温度 400～550 ℃で *n*-ヘキサンの接触分解反応を行った。各反応温度での転化率をもとに速度解析を行い、アレニウスプロットを作成した。算出された見かけの活性化エネルギー(*E*a)は、ZSM-5 を用いた接触分解反応では 120 kJ/mol であった。これに対し、Rh@ZSM-5 を用いた接触分解反応では、反応温度が 400～450 ℃の間では見かけの活性化エネルギーが 89 kJ/mol、500～550 ℃の間では 118 kJ/mol と算出された。これより、Rh@ZSM-5 を用いた *n*-ヘキサン接触分解反応では、反応温度が 450 ℃以下では、貴金属上での *n*-C_6 の脱水素反応が律速段階であるのに対し、500℃以上では、ZSM-5 と同様に、酸点上での *n*-C_6 のクラッキング反応が律速段階となっていることが明らかになった。

続いて、活性点含有量が反応系に及ぼす影響を調査するため、反応温度 450 ℃で Rh@ZSM-5 の酸点量を一定とし、Rh 担持量の異なる触媒を用いて *n*-ヘキサンの接触分解を行った。反応初期(0.5h)での生成物収率を Fig.1 に示す。Rh 担持量が 0.3 wt%から 0.5 wt%に増加するに伴い、反応初期(0.5 h)での転化率は 13.4 C-mol%から 17.5 C-mol%に向上した。これは、Rh 担持量が増加したことで脱水素能が向上し、律速段階である貴金属上での脱水素反応が促進されたため，高いオレフィン収率が得られたと考えられる。

【謝辞】本研究の一部は科研費、および戦略的国際共同研究プログラム（JST、SICORP）の支援により実施した。

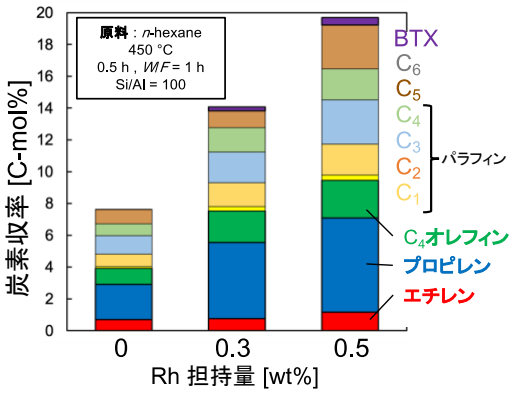


Fig. 1 Rh@ZSM-5 を用いた *n*-ヘキサンの低温接触分解の反応初期での生成物収率

参考文献
1) T. Kobayashi, *et al.*, ***Chem. ENg. J.***, **377**(2019) 120203
2) H. Fujitsuka, *et al.*, ***Catal. Today***, **375**(2021) 360-368

tago.t.aa@m.titech.ac.jp

軽質アルカンの脱水素のためのゼオライト触媒開発

（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）・大嶋（おおしま） 章裕（あきひろ）

1. 緒 言

近年，石油からの製造品として，化学産業において需要の伸長が見込まれ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されていたアルカンを化学品原料に変換するプロセスの開発が望まれている．

これまでに，亜鉛含有ゼオライトが *n*-ブタンの脱水素による 1,3-ブタジエンの直接製造に活性を示すことを見出している [1]．また，Pt を複合させることで，アルカンの脱水素環化を通した芳香族化合物の生成に高い活性を示すことを見出している [2]．

本研究では，亜鉛含有ゼオライトの合成条件，特に合成原料がゼオライトの結晶化および触媒反応特性に及ぼす影響を検討した．触媒反応特性は，合成したゼオライトに Pt を複合させて触媒として用い，*n*-ペンタンの脱水素反応において検討した．

2. 実 験

亜鉛含有 MFI 型ゼオライトは，シリカ源，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 での焼成を経て合成した．さらに，含侵法により Pt を担持して，ゼオライト担持 Pt 触媒（Pt/Zn-MFI）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，*n*-ペンタンが入ったバブラーに N_2 を通じて，混合ガスとして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

亜鉛含有 MFI 型ゼオライトの合成において，テトラエチルオルトシリケート（TEOS），粉シリカ，コロイダルシリカ，水ガラスを用いて，シリカ源の結晶化への影響を検討した．TEOS，粉シリカおよびコロイダルシリカを用いた場合は，MFI 構造が単相で得られた．一方，水ガラスを用いた場合は，MFI 構造の代わりに VSV 構造が形成した．VSV 構造の合成には多量の Zn と Na^+が使用される．水ガラス中には多量の Na^+が共存しているため（Na/Si: 約 1），金属源に Zn を加えることで VSV 構造が優先して形成したと考えられる．そこで，水ガラスの場合，構造規定剤として臭化テトラプロピルアンモニウムを用い，塩酸でゼオライト合成ゲル中の pH を調整後に水熱合成を行うことで，MFI 構造が得られた．

合成したゼオライトに白金を担持した触媒を用いて，*n*-ペンタンの脱水素反応を行った（Fig. 1）．TEOS および粉シリカを用いて合成した触媒では，シクロペンタジエン（CPD）が主生成物となり，シクロペンテン（CPE）および直鎖オレフィン類（1-ペンテンや 1,3-ペンタジエンなど）が比較的高い収率で得られた．コロイダルシリカの場合では，原料より炭素数の小さい炭化水素の生成が多くなり，また，水ガラスの場合では，直鎖オレフィン類が選択的に生成したが，低い触媒活性を示した．これらのことから，Pt/Zn-MFI 上では，シリカ源に依らず，*n*-ペンタンの脱水素環化が選択的に進行すると考えられる．一方で，コロイダルシリカを用いた場合，合成ゼオライトにブレンステッド酸点が発現することで，異性化や分解が引き起こされたと推測される．

また，ゼオライト合成ゲルを 7.5 倍量にして合成された Zn-MFI を用いると，触媒活性の大幅な向上が観測された．そして，CPD，CPE，直鎖オレフィン類の選択率が高いことから，脱水素環化能の向上が認められる．

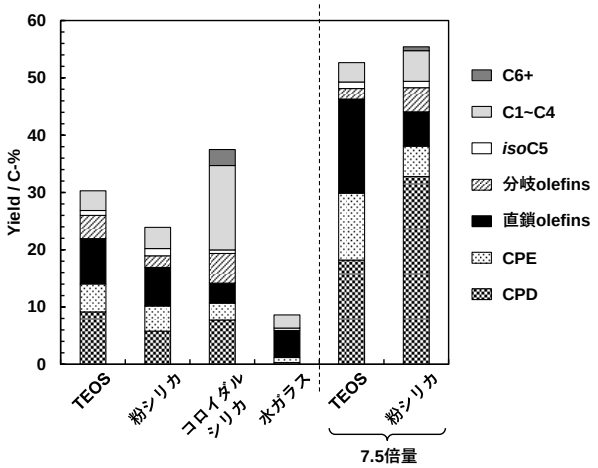


Fig. 1 Conversion of *n*-pentane over Pt/Zn-MFI catalysts (Reaction temp., 600 ºC).

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行われた．また，本研究結果の一部は，JSPS 科研費（JP19K05154）の助成を受けて得られた．

1) Imai, H., Umemiya, Y., Kato, M., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 61, 311 (2018).
2) Imai, H., Noguchi, R., Etane, N., TOCAT9, Fukuoka, 2022, OE205.

炭素析出とともに活性が向上するエタンおよびプロパンの接触脱水素反応

（徳島大*・三菱ケミカル**）○杉山 茂*・幸泉旭彦*・岩城昂尚*・霜田直弘*・加藤裕樹**・二宮 航**

1．緒言

一般に、接触脱水素反応においては、反応中に触媒表面上に形成される炭素析出のために、通塔時間に伴って活性は減少する。最近、我々の研究室において、NiO/γ-Al_2O_3 を触媒としてイソブタンの脱水素反応を検討したところ、著しい炭素析出が見られるにもかかわらず、通塔時間に伴って触媒活性が著しく改善する挙動を見出した [1,2]。しかし、このような触媒反応系は他には知られていないため、本研究ではエタンおよびプロパンの NiO/γ-Al_2O_3 触媒による脱水素反応を検討し、通塔時間に伴う触媒活性の改善挙動を検証した。

2．実験

触媒活性試験には常圧固定床流通式反応装置を用いた。触媒量を 0.25 g とし、反応温度は、エタンおよびプロパンの脱水素反応において、923 および 823 K とした。ヘリウムで希釈したエタンおよびプロパンの分圧を 14.1 kPa とした原料ガスを 15 mL/min で通塔させた。NiO(x)/γ-Al_2O_3)で表記する触媒は、触媒担体γ-Al_2O_3(触媒学会参照触媒 JRC-ALO-9)に、$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 水溶液を含浸させ、823 K で焼成して調製した。x は、100×NiO [g]/(γ-Al_2O_3 [g] + NiO [g])である。

3．実験結果および考察

本研究では、様々な x 値を持つ触媒を調製したが、最も顕著に通塔時間と伴に活性が上昇した触媒系の結果を Fig. 1 にまとめた。Fig. 1(A)には NiO(18)/γ-Al_2O_3 によるエタンの脱水素挙動を、また Fig. 1 (B)には NiO(15)/γ-Al_2O_3 によるプロパンの脱水素挙動を示した。エタンの場合は通塔 7 時間まで、プロパンの場合は通塔 8 時間まで、通塔時間に伴う脱水素生成物の収率が著しく向上する、触媒活性の向上が見られた。したがって、イソブタンの接触脱水素反応に見られた通塔時間に伴う活性改善挙動は他のアルカンにおいても検出することが可能である。x 値を数%にすると、エタン、プロパンおよびイソブタンの場合とも、通塔時間に伴って触媒活性は減少した。通常の接触脱水素反応では、x の値が 5%程度までであるので、Fig. 1 のような活性改善挙動が報告されていなかったと判断できる。Fig. 1 から明らかなように、通塔時間が長くなりすぎると、過剰に形成される炭素析出の影響により、活性は下がった。また、同様に x=30 %以上となると、通塔初期から過剰の炭素析出ができたため、触媒活性は発現しなかった。したがって、このような活性改善挙動に相応しい x 値があると判断できる。

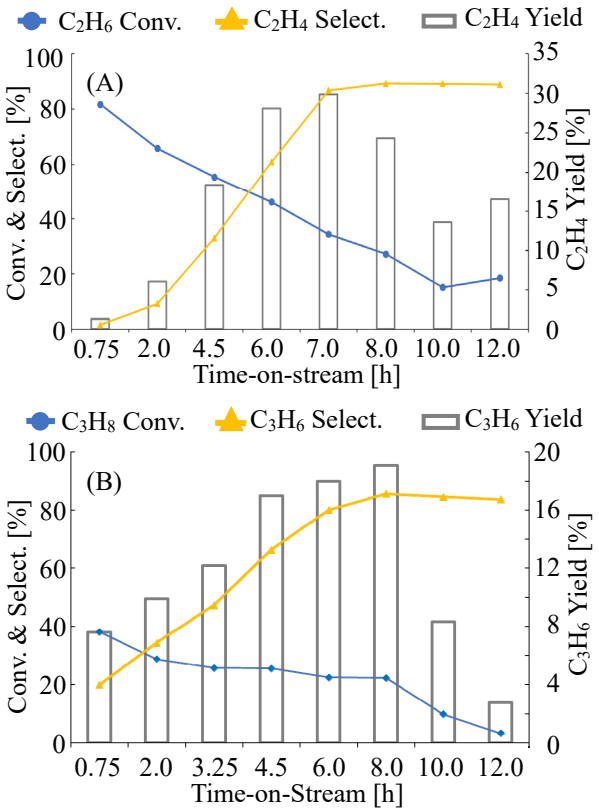


Fig. 1 The dehydrogenation of (A) ethane on NiO(18)/γ-Al_2O_3 at 923 K and that of (B) propane on NiO(15)/γ-Al_2O_3 at 823 K

NiO(x)/γ-Al_2O_3 の反応前後を XRD 分析すると、反応前には NiO とγ-Al_2O_3 によるシグナルが、一方、反応後には金属 Ni、C およびγ-Al_2O_3 によるシグナルが観測される。つまり、Fig. 1 の結果は、NiO または金属 Ni の触媒活性を反映しているのか不明である。そこで、Fig. 1 で用いた触媒を用いて、通塔 5、15、30 分の触媒活性を検討した。通塔 5 分では、NiO からの酸素引抜きを伴う酸化脱水素の寄与が多く、触媒活性は著しく高い。通塔 15 分後には、それぞれのアルケンの収率は激減し、通塔 30 分後には活性が復元する。XRD では、通塔 5 分後には NiO によるシグナルが検出されるが、通塔 15 分後以降には、金属 Ni のみが検出される。したがって、Fig. 1 の結果は、金属 Ni 触媒の活性を反映していることになる。

1) Sugiyama, S., Oribe, K., Endo, S., Yoshida, T., Shimoda, N., Katoh, M., Kato, Y., Ninomiya, W., *J. Chem. Eng. Japan*, **54**, 35 (2021).
2) Sugiyama, S., Yoshida, T., Shimoda, N., Ueki, T., Kato, Y., Ninomiya, W., *J. Chem. Eng. Japan*, **55**, 248 (2022).

電場触媒反応による低温プロパン脱水素反応

（高知大）○住吉虹輝・上田忠治・小河 脩平

1. 緒 言

プロピレンは，ポリマーやファインケミカル製品の製造に利用される工業的に重要な基礎化学物質の一つであり，世界的にその需要は高まっている。プロパン脱水素反応は，プロピレン需要を満たす”on-purpose”な方法として期待されている [1)]。既報のプロパン脱水素反応では Pt 系や Cr_2O_3 系の触媒十分な活性を得るために，600°C という高温で反応させている [1)]。しかし，高温条件下の反応では，金属微粒子の凝集や炭素析出が生じることで，触媒の失活が短期間で起こることが課題である [1)]。低温において既報の触媒システムを適用しても，プロパン脱水素の平衡転化率はほぼ 0%であり，そのギブス自由エネルギー変化も正である。この問題点を解決するためには，低温でプロピレンを生産できる触媒システムを開発する必要がある。そのため，光や電場等の外部エネルギーを投入することによって，ギブス自由エネルギー変化を負にする必要がある [2)]。電場を外部エネルギーとして投入する電場触媒反応では，アルカンの C-H 結合解離を含む触媒反応の低温化が報告されている [1,3)]。本研究では，脱水素に活性のある Pt を担持した触媒を用いて，低温電場中でのプロパン脱水素反応に高い活性と選択性を持つ触媒の開発を目指した。

2. 実 験

触媒担体として，触媒学会参照触媒の CeO_2 (JRC-CEO-1) および，錯体重合法で調製した $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ (x = 0.25, 0.50, 0.75) を用いた。Pt 前駆体として $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ を用い，Pt 担持量が 3 wt%になるように含浸法で担持した。調製した触媒の構造は，XRD で分析した。触媒反応は固定床流通式反応装置を用いて行った。触媒量は 200 mg とし，触媒層の上下をステンレス電極で挟み，定電流(DC)を流した。触媒反応前に触媒を 300°C で 30 分間還元した。その後，Ar 雰囲気下で反応温度（250°C）まで下げた。反応ガスは雰囲気圧力 0.1 MPa で C_3H_8 : Ar = 1 : 1 (総ガス流量 20 mL min^{-1})にした。反応したガスは，GC-FID で分析した。

3. 結果および考察

3wt%Pt/CeO_2，3wt%Pt/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$ (x = 0.25, 0.50, 0.75)を用いてプロパン脱水素反応を行った。その結果，Pt/CeO_2 を用いた電場触媒反応における C_3H_8 転化率と電力の関係を Fig. 1 に，投入電力 0.6 W における各触媒の C_3H_8 転化率を Fig. 2 に示す。Pt/CeO_2 を用いて，電場の効果を調べたところ，電場なしの時(0 W)の C_3H_8 転化率は 0.43%だが，0.6 W の電力を投入すると C_3H_8 転化率は 1.03%になり，300°C での平衡転化率(0.55%)を上回った。また，投入電力が 0.4 W と 0.8 W では，C_3H_8 転化率は，それぞれ 0.76%と 1.22%になった。このことから，電場触媒反応において C_3H_8 転化率は，投入電力に依存することがわかる。次に，Pt/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$ を用い，投入電力を 0.6 W に固定して担体の影響を調べた。電場の印加によって，どの触媒も平衡転化率を上回った。また，Zr の導入量が多くなるほど転化率が高くなり，$Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$ を担体にした触媒が C_3H_8 転化率 1.32%で最も高かった。

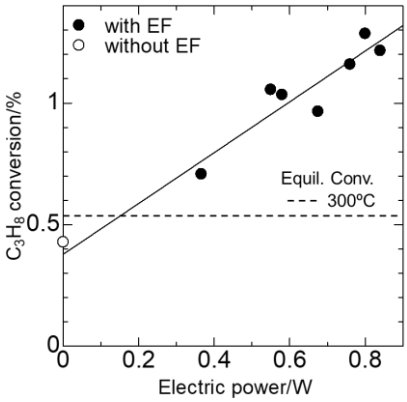


Fig. 1 Pt/CeO_2 を用いた電場触媒反応によるプロパン脱水素反応での C_3H_8 転化率と電力の関係.

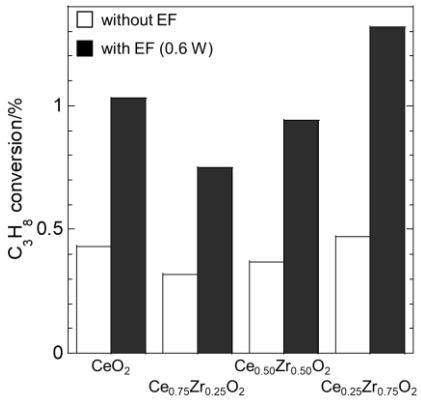


Fig. 2 種々の Pt 担持触媒を用いた電場存在下／非存在下におけるプロパン脱水素反応の C_3H_8 転化率.

1) J. Zhang, R. Ma, H. Ham, K. Shimizu, S. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc. Au*, 2021, *1*, 1688.
2) S. Ogo, Y. Sekine, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 2019, 62. *6*, 264.
3) K. Takise, A. Sato, K. Murakami, S. Ogo, J. G. Seo, K. Imagawa, S. Kado, Y. Sekine, *RSC Adv.*, 2019, *9*, 5918.

環状 C5 成分の脱水素反応による シクロペンタジエン製造のための担持 Pt 系触媒の開発

(埼玉大) ○浮田 龍一, 平原 実留, 荻原 仁志, 黒川 秀樹

1.緒 言

シクロペンタジエンは,優れた光学特性を有するシクロオレフィン系ポリマーの原料として用いられる.[1] このポリマーは,液晶テレビやスマートフォンのカメラレンズ材料として用いられ,今後需要の増加が予測されている.

当研究室では,*n*-ペンタンを原料とした環化脱水素反応によるシクロペンタジエンの効率的な製造を目指している. これまでの研究で反応温度 500～550 ℃,水素共存下での *n*-ペンタン環化脱水素反応において,Pt/$MgAl_2O_4$ 触媒が高い活性を示すことを報告している.[2] 本反応は,環化と脱水素という異なる反応を経由し,複数の中間体が生成する複雑な反応である. また,本反応の反応経路は研究例が少なく未だに不明な部分が多いため,『環化反応』と『環状生成物の脱水素反応』の二つに分けて反応を議論する必要がある.

本研究では後者の反応に着目し,シクロペンタン・シクロペンテン脱水素を効率的に進行させる触媒の開発を目的とし, Pt/$MgAl_2O_4$ および Pt/SiO_2 に対する第二金属成分の添加効果を調査した.

2.実験

Pt/$MgAl_2O_4$ 触媒および Pt/SiO_2 触媒は,$MgAl_2O_4$ または SiO_2 担体に $Pt(NO_3)_2$・$(NH_3)_2$ 溶液を用いて Pt を含浸担持した後,焼成,還元して調製した(SiO_2 系触媒は,還元のみ実施). PtSn/$MgAl_2O_4$ 触媒は,還元前 Pt/$MgAl_2O_4$ に Na_2SnO_3･$3H_2O$ 水溶液を用いて Sn を含浸担持した後,焼成,Na^+除去,還元して調製した. PtSn/SiO_2 触媒は,SiO_2 担体に Sn を含浸担持した後,焼成,Na^+除去を行った.さらに Pt を含浸担持,還元して調製した. 各触媒の Pt 担持量は 1 wt% , Sn/Pt 比は 4 となるように調製した.

シクロペンタン・シクロペンテン脱水素反応には,流通式反応装置を用いた. 触媒量は 0.50 g ,反応温度は 500 ℃,前処理として 1 h の水素還元を行った. 試料供給 mol 比は,原料：H_2：He = 1：2：2 とした.

3.結果および考察

Pt/$MgAl_2O_4$, PtSn/$MgAl_2O_4$, Pt/SiO_2, PtSn/SiO_2 触媒を用いて,シクロペンタン脱水素反応(3.5 h)を実施した. Fig.1 に各触媒の反応開始 90 min における収率を示す. Fig.2 に TG-DTA 測定より算出した反応後触媒のコーク堆積量を示す.

Fig.1 より,すべての触媒においてシクロペンテンとシクロペンタジエンの生成比は 1:1 に近いことが分かる. これは平衡計算より算出された 500 ℃における両者の組成比と一致する. この結果より,シクロペンテン脱水素によるシクロペンタジエン生成が容易に進行することが明らかになった.

第二金属成分の添加効果：Pt/$MgAl_2O_4$ 触媒に第二金属成分として Sn を添加すると,直鎖生成物の収率が大幅に減少した(7.0→0.3 %). 一方で目的生成物であるシクロペンタジエンの収率は約 1.4 倍に増加した(9.7→13.4%). この結果は,PtSn 合金が Pt に比べて環状生成物の開環反応を抑制し,脱水素反応を優位に進行させたことを示唆している.

担体の効果：Pt/$MgAl_2O_4$ 触媒の担体を SiO_2 に変更すると,コーク堆積量が減少した(3.9→0.8 wt%). また,シクロペンタジエン収率は約 1.3 倍に増加した(9.7→12.6 %). これは,酸点の少ない担体を用いることでシクロペンタジエンからコークが生成する副反応が抑制されたためであると言える.

総括：SiO_2 担体への変更と Sn 添加の両方を行うと,シクロペンタジエン収率は従来触媒(Pt/$MgAl_2O_4$)の約 2 倍に増加した(9.7→19.0 %). 本検討より,シクロペンタン脱水素において高効率にシクロペンタジエンを得るには,Sn 添加を行い環状生成物の開環反応を抑制すること,酸点の少ない SiO_2 担体を用いてコーク生成を抑制することが効果的であると明らかになった.

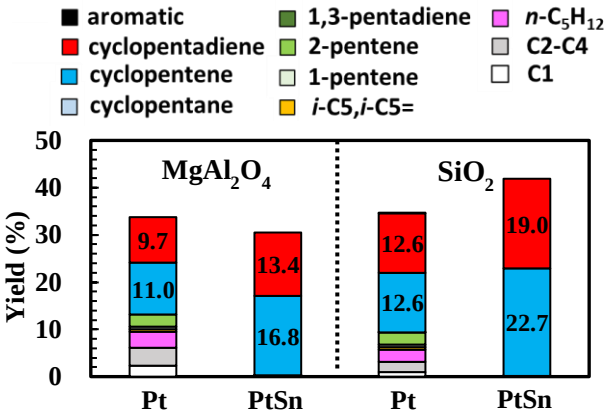


Fig.1 Yield of each catalyst (Feed：cyclopentane)

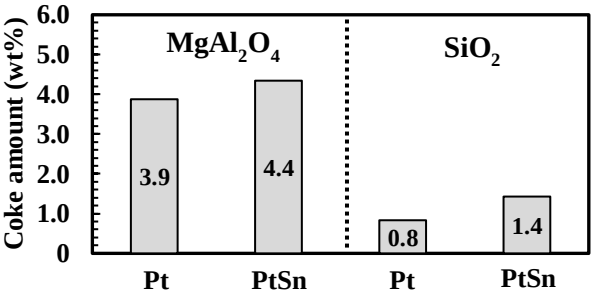


Fig.2 Coke amount of each catalyst (Feed：cyclopentane)

1) Y, Harauchi et al. kobunshi ronbunshu, 75, 477-485 (2018).
2) M, Komuro et al. TOCAT9, P1090, (2022).

シリカ担持 Ir 触媒によるメチルシクロペンタンの加水素分解

（横浜国大）○稲垣 怜史・前川 裕城・若月 陸人・窪田 好浩

1. 緒言

水素エネルギーキャリアの1つに，メチルシクロヘキサン (MCH) ―トルエン相互変換系が挙げられる．MCH から水素とトルエンへの触媒反応で，MCH の異性化によってジメチルシクロペンタン (DMCP) 類，エチルシクロペンタン (ECP) などの五員環化合物が微量に副生し系内に蓄積することでキャリアの利用効率が低下してしまう．五員環化合物の代表例としてメチルシクロペンタン (MCP) がよく取り上げられており，その加水素分解 (hydrogenolysis) に対して Ir, Rh などが触媒として活性を示すことが知られている [1–3]．したがって，MCH 過剰存在下で五員環化合物の選択的な加水素分解によって，沸点が大きく異なる成分へ変換することで分留プロセスの省エネルギー化が期待できる．

本研究では，MCP および ECP をモデル基質として，Ir/SiO_2 触媒による過剰量の MCH の存在下での五員環化合物の選択的な加水素分解を検討した．

2. 実験

Fumed silica (Aerosil 380) を担体とし，0.5, 1.0, 2.0 wt%となるように Ir 源（$IrCl_3$ 水溶液）を蒸発乾固法で含浸担持した．乾燥後，H_2 流通下 400°C で 5 h 還元処理して Ir/SiO_2 を得た．

MCH 共存下での MCP および ECP の加水素分解は固定床流通反応装置を用いて実施した．触媒 約 200 mg を石英管に充填し，H_2 流通下 400°C で 1 h 前処理を行った．キャリアガスに H_2 を用い，H_2 : MCP（または ECP）: MCH = 30 : 0.1: 0.9 の混合ガスを流通して 200°C で反応を実施した．生成物は 60 min おきにサンプリングし，GC (FID) で分析した．

3. 結果・考察

調製した Ir/SiO_2 触媒を TEM で観察したところ，Ir 粒子の大きさは 1.8–2.4 nm であった．一方，CO パルス測定から見積もられる粒子径は 2–3 nm であり，TEM の結果と概ね一致した．

Fig. 1 に MCH 共存下での MCP の加水素分解の反応結果を示す．Ir 担持量によらず，どの触媒でも少量の MCP の加水素分解が十分進行するのに対して，過剰量の MCH の反応はほとんど進行しなかった．つまり Ir は MCP を選択的に加水素分解する優れた触媒であることがわかった．生成物分布を見ると MCP の転化率が高い場合でもヘキサン異性体が主生成物であり，Ir 触媒では開環反応が優先して進行することが確かめられた．また MCP の転化率の増加とともに C1–C5 パラフィンの選択率が増えることから，開環生成物であるヘキサン異性体が逐次的に加水素分解すると考えられる．

Ir/SiO_2 触媒では MCH 共存下でも ECP の加水素分解に由来する 3-エチルペンタンが多く生成したことから，Ir によって ECP の選択的な加水素分解も進行することが明らかとなった．

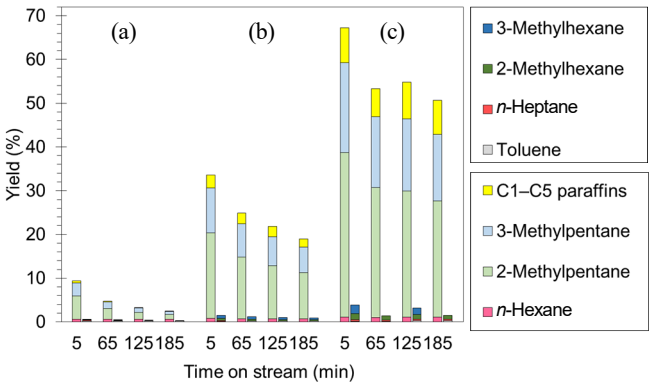


Fig. 1 Hydrogenolysis of MCP within abundant MCH (H_2 : MCP : MCH = 30 : 0.1 : 0.9) at 200°C over (a) 0.5wt%-Ir/SiO_2 (201 mg), (b) 1wt%-Ir/SiO_2 (202 mg), and (b) 2wt%-Ir/SiO_2 (204 mg). Left bars on each time on stream are corresponding to the products from MCP, and right bars the products from MCH.

1) Z. Paal *et al.*, *Nature*, **267**, 236 (1977)
2) G.B. McVicker *et al.*, *J. Catal.*, **210**, 137 (2002)
3) P. Samoila *et al.*, *Appl. Catal. A*, **369**, 104 (2009)

Plastic recycle

[1C01-1C05] Plastic recycle (1)

Chair:Atsushi Ishihara(Mie Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 9:30 AM - 10:45 AM Room-C (12B Conf. room)

[1C01] Alkaline earth addition to Ni catalyst for catalytic phenol refroming from pyrolysis gas

○Kazumasa Oshima[1], Akihide Yanagita[2], Keigo Tashiro[2], Masahiro Kishida[1], Shigeo Satokawa[2]
（1. Kyushu University, 2. Seikei University）

9:30 AM - 9:45 AM

[1C02] Conversion of plastic pyrolysis gas over zeolite catalyst

○Masataka Sakamoto[1], Keigo Tashiro[1], Kazumasa Oshima[2], Masahiro Kishida[2], Shigeo Satokawa[1] （1. Seikei University, 2. kyushu University）

9:45 AM - 10:00 AM

[1C03] Recovery of terephthalic acid derivatives by thermal decomposition of PET with PVC

○Akihiro Yoshida[1], Takumi Motomiya[1], Shogo Kumagai[2], Yasuo Nakatsuka[3], Ryuichi Takasawa[4], Yoshiyuki Toyooka[4], Toshiaki Yoshioka[2] （1. Hirosaki University, 2. Tohoku University, 3. ENEOS Corp., 4. Japan Petroleum Energy Center）

10:00 AM - 10:15 AM

[1C04] Effects of plastic-type on the pyrolytic interactions during co-pyrolysis of vacuum residue and plastics

Shogo Kumagai[1], Ryo Kusumi[1], Borjigin Siqingaowa[1], Yuko Saito[1], Tomohito Kameda[1], Akihiro Yoshida[2], Yasuo Nakatsuka[3], Ryuichi Takasawa[4], Yoshiyuki Toyooka[4], ○Toshiaki Yoshioka[1] （1. Tohoku University, 2. Hirosaki University, 3. ENEOS, 4. Japan Petroleum Energy Center）

10:15 AM - 10:30 AM

[1C05] Recent study on reaction mechanism of co-pyrolysis of vacuum residue and mixed plastics

○Ryuichi Takasawa[1], Yoshiyuki Toyooka[1], Toshiaki Yoshioka[2], Shogo Kumagai[2], Akihiro Yoshida[3], Yasuo Nakatsuka[4] （1. JAPAN PETROLEUM ENERGY CENTER, 2. Tohoku University, 3. Hirosaki University, 4. ENEOS）

10:30 AM - 10:45 AM

熱分解廃棄ガス中のフェノール改質のための触媒へのアルカリ土類金属添加

（九州大*・成蹊大**）○大島 一真*・柳田 晃秀**・田代 啓悟**・岸田 昌浩*・里川 重夫**

1. 緒言

物質循環を促進するために、プラスチックのフィードストックリサイクルへの注目が集まっている。我々は炭素繊維強化プラスチック(CFRP：Carbon Fiber Reinforced Plastic)の熱分解リサイクルにおいて、ゼオライトを用いることで廃棄ガス中の含酸素炭化水素をフェノールに転換できることを見出した。[1] これにより廃棄ガスからの有価物回収の可能性を示すことができたが、フェノール選択性に課題が残っており、より単一な物質へと転換できるプロセスの開発は重要である。そこで本研究ではフェノールのさらなる転換を狙い、水蒸気改質($C_6H_5OH + 11H_2O \rightarrow 6CO_2 + 14H_2$)による水素製造について検討した。具体的には Ni/Al_2O_3 触媒に対してアルカリ土類金属である Sr を添加することで、フェノール水蒸気改質のさらなる促進について検討した。

2. 実験

触媒は硝酸塩を前駆体とした含浸法により調製した。担体には Al_2O_3 を用いて、Ni 担持量は 8wt%とした。アルカリ土類金属は逐次含浸および共含浸法により添加し、Ni に対して等モルとした。

触媒のフェノール水蒸気改質特性は BELCAT II を用いた昇温反応法(TPR：Temperature-Programmed Reaction)にて評価した。触媒を 2 h 水素還元した後に降温し、フェノールと水を S/C=10 でバブリング供給しながら一定速度で昇温することで反応開始点を評価した。出口ガスは吸着剤にて原料をトラップした後、TCD シグナルにて反応性を評価した。

3. 実験結果および考察

まず合成した各触媒の XRD パターンを Fig. 1 に示す。Fig. 1 より Sr は水酸化物として担持されていることが分かった。また Sr を後から担持した $Sr/Ni/Al_2O_3$ や、共含浸した $Ni\text{-}Sr/Al_2O_3$ では、NiO のピークがブロードになっていることから、担持されている Ni 種の結晶性は低いことが分かった。

次に各触媒のフェノール水蒸気改質の TPR プロファイルを Fig. 2 に示す。Sr を添加することで、Ni/Al_2O_3 よりも反応開始が早まったことから、Sr 添加によってフェノール水蒸気改質が低温化されたことが示された。アルカリ土類金属はフェノールの吸着サイトになることから、[2] フェノール吸着性の向上が、低温化に寄与したと考えられる。その中でも $Ni/Sr/Al_2O_3$ が最も低温で反応が進行した。Fig. 1 より本触媒では結晶性の高い Ni 種が担持されていることから、Sr が吸着サイトとして機能しつつ、触媒である Ni の性能を阻害しなかったことが高活性に寄与したと考えている。

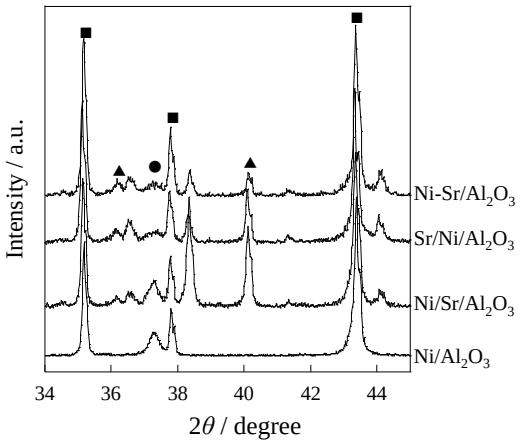


Fig. 1 XRD pattern of various Ni catalysts.
Circle: NiO, square: Al_2O_3, and triangle: Sr hydroxide

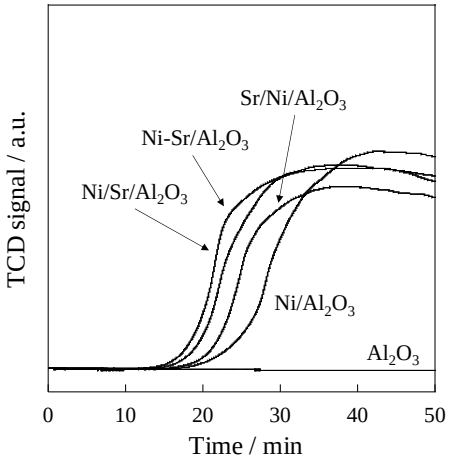


Fig. 2 TPR profile in phenol steam reforming over various Ni catalysts.

1) K. Oshima, H. Fujii, K. Morita, M. Hosaka, T. Muroi, S. Satokawa, Ind. Eng. Chem. Res., 59, 30, 13460-13466 (2020).
2) W. Nabgan, T.A.T. Abdullah, R. Mat, B. Nabgan, Y. Gambo, M. Ibrahim, A. Ahmad, A.A. Jalil, S. Triwahyono, I. Saeh, Renewable Sustainable Energy Rev., 79, 347-357, (2017).

ゼオライト触媒を用いたプラスチック熱分解ガスの変換

（成蹊大*・九州大**）○坂本（さかもと） 聖空（まさたか）*・田代（たしろ） 啓悟（けいご）*・
大島（おおしま） 一真（かずまさ）**・岸田（きしだ） 昌浩（まさひろ）**・里川（さとかわ） 重夫（しげお）*

1. 緒 言

廃棄プラスチックの有効利用が求められている。現在主流となっている利用法は、プラスチックの焼却によるエネルギー回収であるが、CO_2 の排出による環境負荷が大きい。持続可能な社会を実現するために、廃棄プラスチックを材料もしくは化学品にリサイクルする新たな方法が必要とされている。我々は、プラスチック熱分解ガスを触媒反応により有価物へ変換することで有効にプラスチックのリサイクルが可能ではないかと考えた。

本研究では、ゼオライトを触媒として熱分解ガスの変換を行った。我々は先行研究において炭素繊維強化プラスチックに用いられているエポキシ樹脂の熱分解ガスをゼオライト触媒上で改質することで、フェノールを選択的に得られることを報告した。[1] そこでエポキシ樹脂以外のプラスチック熱分解ガスの変換にも有効であると考え、本研究ではゼオライトを用いた汎用プラスチックの熱分解ガスの変換による有価物回収の可能性について検討した。

2. 実 験

評価プラスチックとして、低密度ポリエチレン（LDPE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）の各ペレットを用いた。ゼオライトはクラリアント触媒製の H-BEA 型（Si/Al＝18.5、92.5）粉末を 100～150 μm に整粒したものを用いた。プラスチックの熱分解はタンデム μ-リアクター（Rx-3050T；フロンティア・ラボ社製）を用いて実施した。20 mg のゼオライトを内径 3 mm の反応管に充填し、その両端を石英ウールで固定した。プラスチック片 2.0 mg を装置上部から加え、600 ℃の加熱分解炉（1st 反応器）で瞬間的に熱分解させることでガス化し、引き続き 600 ℃の触媒反応炉（2nd 反応器）に流通させた。生成物は、引き続きガスクロマトグラフ質量分析計（GCMS2030：島津製作所製）を用いて分析した。キャリアガスとして He を用いた。また、同じ触媒を用いて試験を繰り返し行った。

3. 実験結果および考察

LDPE の熱分解ガス及びそれを触媒変換した場合の生成物の分析結果を Fig. 1 に示す。LDPE 熱分解ガスを BEA 型ゼオライト（Si/Al モル比 18.5）に通した場合、C3（プロピレン）の他にベンゼン（B）、トルエン（T）、キシレン（X）などの芳香族化合物が生成した（Fig. 1 a）。一方、LDPE を触媒に通さず熱分解のみを行った場合は C3～24 までの様々な炭化水素が生成した（Fig. 1b）。したがって、ゼオライト触媒はさまざまな炭素数の炭化水素の炭素―炭素結合を切断して、芳香族化していくことがわかった。同じ触媒を用いて 30 回試験を繰り返しても同様の結果が得られたことから、触媒は繰り返し使用できることを確認した。

次に Si/Al モル比が 92.5 の BEA 型ゼオライトを用いてプラスチック熱分解ガスの変換を行った結果を Fig. 2 に示す。この場合は多種多様な化合物が生成した。したがって、酸点の密度が相対的に高いゼオライトを用いるほうが、プラスチック熱分解ガスから芳香族類（ベンゼン、トルエン、キシレン）を選択的に生成させる反応に有効であった。

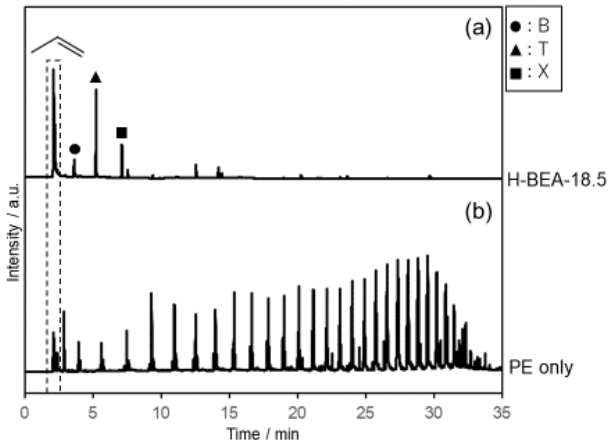


Fig. 1 Total ion chromatograph of products converted over H-BEA-18.5 catalyst of LDPE pyrolysis gas at 600 ºC (a), and that of the raw LDPE pyrolysis products (b).

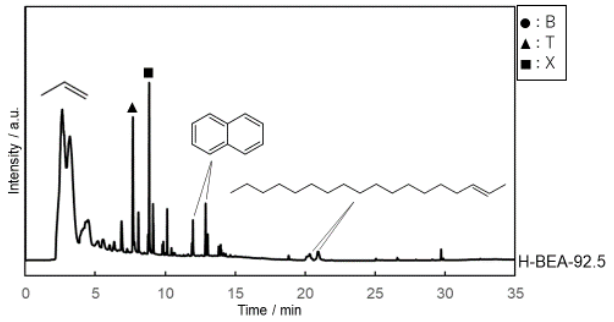


Fig. 2 Total ion chromatograph of product converted over H-BEA-92.5 catalyst of LDPE pyrolysis gas at 600 ºC.

1) K. Oshima, H. Fujii, K. Morita, M. Hosaka, T. Muroi, S. Satokawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **59 (30)**, 13460-13466 (2020).

PVC 共存下における PET 熱分解によるテレフタル酸誘導体の回収

（弘前大学*・東北大学**・ENEOS***・JPEC****）
○吉田 暁弘*、本宮 拓実*、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、食品包装材等の一般廃棄物を含む様々な廃プラスチックのリサイクルに対する社会的要求が高まっている。中でもケミカルリサイクルは、分別度の低い廃棄物への適用が期待されている。

熱分解は様々な廃棄物に適応可能なリサイクル法であるが、酸性化合物を生成し配管の腐食や閉塞を招くポリエチレンテレフタレート (PET)とポリ塩化ビニル(PVC)は忌避物質とされている [1]。また、石化プラントを活用した廃プラリサイクルでは、PET, PVC に加えて無機物も忌避物質となり得る。これら忌避物質を除去する前処理工程について研究する中で(図 1)、昨年度は廃プラ混合物からの無機物除去について報告した [2]。今回は、忌避物質の除去並びに混合廃プラからの PET ケミカルリサイクル技術としての可能性を持つ、PVC 共存下での PET 熱分解反応について報告する。

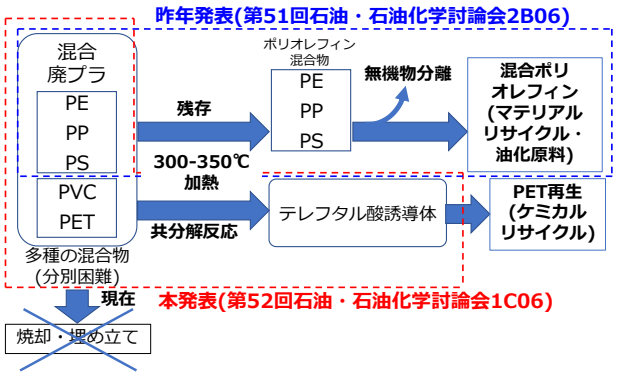


図 1　無機物除去ならびに PET-PVC 共熱分解反応を活用した混合廃プラの想定リサイクルスキーム

2．実験

熱分解実験は、PET 粉末と PVC 粉末の混合物 1~2 g を充填したガラス管の下部を電気炉により 330°C で加熱することで行った。温度、保持時間、PET-PVC 混合重量比を変更し比較した。加熱後、ガラス管上部の冷部に昇華した昇華固体とガラス管底部の残留物をそれぞれ回収した。これら回収物は、塩基で加水分解してテレフタル酸に変換した後、HPLC で定量した。

3．結果および考察

PET と PVC の粉末混合物を真空中 330°C で 2 時間加熱したところ、反応管の冷部に白色の昇華物が析出した。PET のみを同一条件で加熱しても昇華物を生成しないことから、この昇華物が PET と PVC の共熱分解により生成したことが確認された。この昇華物を GC-MS 及び ^{1}H NMR にて分析したところ、テレフタル酸及びその誘導体であることが明らかとなった。そこで、これら化合物の生成量をテレフタル酸ベースで定量した(表 1)。原料 PET を構成するテレフタル酸のうちで昇華したものの割合は、PET と PVC の混合比に大きく依存しており、2:1 の混合重量比の際に 92%に達することがわかった。一方、反応管の底部には黒色固体が残存しており、この底部残存物中のテレフタル酸含有量は、仕込み PET 量中の 9%にまで削減された。したがって、PVC の共存下で PET を加熱することで、テレフタル酸を昇華・回収できることが明らかとなった。発表では、テレフタル酸誘導体の昇華反応や反応条件の最適化について述べる。

表 1　PET-PVC 共熱分解反応による昇華生成物及び反応管底部残留固体中のテレフタル酸含有量(投入 PET を構成するテレフタル酸を 100 とした割合、反応温度 330°C、 2 時間加熱)

	PETのみ	PET-PVC混合物 (混合重量比)		
		4:1	3:1	2:1
昇華物	0.1	17	49	92
底部残留物	99	70	42	9

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)及び科学技術振興機構(JST)の大学発新産業創出プログラム(START)による研究の結果得られたものである。

1) Fukushima ら, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **2010**, *12*, 108–122.
2)吉田ら, 第 51 回石油・石油化学討論会 2B06(2021).

減圧残油とプラスチックの共熱分解効果に及ぼすプラスチック種の影響

（東北大学*・弘前大学**・ENEOS***・JPEC****）
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

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）。

前回の発表では、VR および高密度ポリエチレン（HDPE）の共熱分解における温度プロファイルの影響[3]を報告した。本発表では、減圧残油とプラスチックの共熱分解効果に及ぼすプラスチック種の影響について報告する。

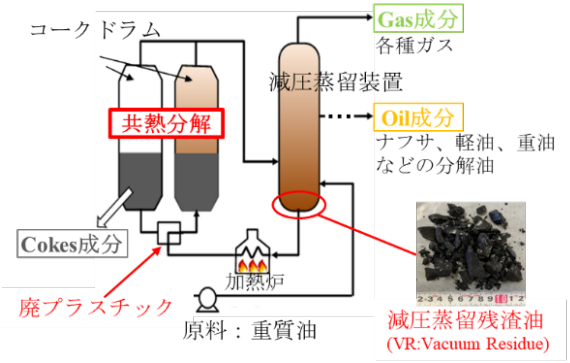


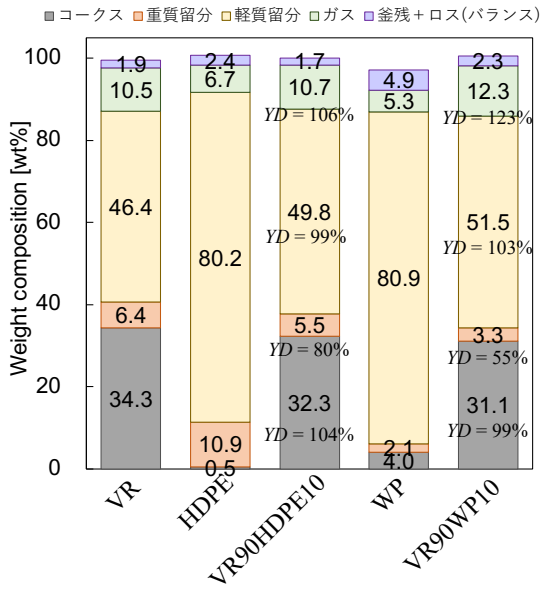
図 1　既存設備を活用した VR 及び廃プラスチックの共熱分解のイメージ

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 混合物を、5 °C/min で 470 °C まで昇温しながら共熱分解を行った。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 HDPE または PE・PP を主とする実廃プラ（WP）の共熱分解試験において得た生成物の収率を図 2 に示す。本条件下においては、VR を HDPE または WP と共熱分解することで、重質留分の減少およびガス収率の増加が確認された。WP との共熱分解においては、僅かではあるが軽質留分が増加するシナジー効果も確認された。軽質・重質留分の成分定量結果については、講演「1C05」において報告する。今後、熱分解生成物の詳細構造解析等を通じて共熱分解反応機構を明らかにし、熱分解生成物の性状が制御可能となれば、製油所活用と生成物の品質向上を可能とするケミカルリサイクルの一手法として有望となることが期待される。



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、HDPE、および WP の熱分解生成物及び VR:プラ ＝10:90 混合物の共熱分解生成物の収率

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) 熊谷将吾, 吉田暁弘, 中塚康夫, 高澤隆一, 豊岡義行, 吉岡敏明ら, 第 51 回石油･石油化学討論会

減圧残油と混合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 820 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み、前回は、VR と高密度ポリエチレンの共熱分解反応機構について報告したが、今回は、VR と混合プラスチックの共熱分解反応機構の検討結果他について報告する。

２．実験

２．１　試料

東北大学、ENEOS が VR とポリエチレン(PE)、実廃プラ、模擬プラを 470℃で熱分解させて３種類の生成物（気体、液体及び固体）を作製した。その後、液体生成物を 360℃で分留し、得られた軽質留分及び重質留分を試料として分析、解析に使用した。

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、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　VR と実廃プラの共熱分解反応結果

(VR+PE)系と(VR+実廃プラ)系の軽質留分、重質留分の各成分のマテリアルバランス（マテバラ）解析を行った結果、実廃プラ中には、ポリマー主鎖に分岐構造を有するポリプロピレンが混在していることが要因と考えられる成分（iso 体、不飽和体等）に違いが見られた（表１）。

３．２　VR と模擬プラの共熱分解反応結果

(VR+PE)系と(VR+模擬プラ)系の軽質留分、重質留分のマテバラ解析を行った結果、(VR+模擬プラ)系の場合、軽質留分が顕著に増大する一方、重質留分は大きく減少した。特に、重質留分において、飽和脂肪族成分が顕著に増大し、芳香族成分が極端に減少する等、特異な結果となった（表２）。

表１　実廃プラ系の軽質留分の成分定量結果

成分分類 [vol%]	VR90+PE10 *1		VR90+実廃プラ10 *1	
	実測値	計算値	実測値	計算値
n-飽和脂肪族炭化水素	52.8	49.8	49.8	47.0
iso-飽和脂肪族炭化水素	12.1	16.5	19.4	16.7
不飽和脂肪族炭化水素	24.1	21.1	19.2	21.1
環状飽和炭化水素	3.1	2.8	2.2	2.6
環状不飽和炭化水素	0.5	0.4	0.2	0.4
単環芳香族炭化水素	2.9	4.3	4.5	5.0
2環芳香族炭化水素	0.9	0.6	0.7	0.7
3環芳香族炭化水素	0.1	0.0	<0.1	0.0
ケトン類化合物	<0.1	0.0	<0.1	0.0
チオフェン類化合物	3.2	4.0	3.5	4.0
不明成分	0.4	0.3	0.3	2.5

*1:合計が100にならないケースあり

表２　模擬プラ系の重質留分の成分定量結果

成分分類 [vol%]	VR90+PE10 *1		VR90+模擬プラ10 *1 (PE9+ PVC0.7+PET0.3)	
飽和脂肪族(Sa)	30.7	30.7	75.8	75.8
単環芳香族(1A)	11.8	46.2	6.6	9.5
2環芳香族(2A)	5.8		1.2	
≧3環芳香族(3A+)	28.6		1.7	
極性レジン(Po)	19.4	23.0	12.2	14.7
多環レジン(PA)	3.3		2.4	
アスファルテン(As)	0.3		0.1	

*1:合計が100にならないケースあり

３．３　共熱分解反応機構について

(VR+実廃プラ)系は、提案している共熱分解反応機構と同様な機構だと考えられる。一方、(VR+模擬プラ)系の場合、新たな反応機構の検討が必要である。

３．４　共熱分解反応技術のポテンシャルについて

VR とポリオレフィンを中心とした混合プラ系の共熱分解反応によって、有用な脂肪族炭化水素が高収率で得られ、ケミカルリサイクルの一手法として共熱分解反応技術が有望であることが示唆された。

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。

Plastic recycle

[1C06-1C07] Plastic recycle (2)

Chair:Masahiko Matsukata(Waseda Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 11:00 AM - 12:00 PM Room-C (12B Conf. room)

[1C06] [Invited] Life cycle thinking on the role of oil refineries in a society towards carbon neutrality

○Yasunori Kikuchi[1] （1. Institute for Future Initiatives, The University of Tokyo）

11:00 AM - 11:30 AM

[1C07] NEDO project on chemical recycling of plastics

○Masahiko Matsukata[1] （1. Waseda University）

11:30 AM - 12:00 PM

カーボンニュートラルへ向かう社会における製油所の役割に関するライフサイクル思考

(東京大学 未来ビ)○菊池（きくち） 康紀（やすのり）

1. はじめに

カーボンニュートラル（CN）が実現したとき、化石由来炭素を一切使用しないと仮定すると、化学産業における炭素源は大きくリサイクル由来、バイオマス由来、空気からの CO_2分離回収由来、など、限られていく[1)]。ここで、バイオマス由来炭素は、一定の制限の在る中[2)]、廃棄物系バイオマスを含めれば脱化石資源化の効果があり[3)]、農林業への経済波及的影響[4)]を考慮すると、入手可能な範囲で活用すべきといえる。ただし、入手可能量としては化成品原料に対する需要を満たすためにはバイオマス資源の入手可能量は十分ではなく[2)]、化成品需要を満たすためにはリサイクル由来炭素の活用量を増加させ、高品質化させることが不可欠である[1)]。

本稿においては、CN へ向かう社会における製油所の役割について、ライフサイクル思考に基づき議論する。特に、廃プラの循環型ケミカルリサイクル(CR)のうち廃プラの熱分解により低分子炭化水素を得る化学原料化についてプロセスモデリングおよび温室効果ガス（GHG）排出量の評価を行った事例[5)]について触れる。

2. 既存インフラとしての製油所に期待される役割

原油から生産される連産品の多くは、CN 後も化成品・燃料として必要となると想定できる。バイオマス資源やプラスチック資源としての廃プラは、熱分解や水素化処理等を行うことにより、従来の石油精製のための製油所で用いられる炭化水素に近い成分のものとなりうる。実際に、廃食用油や油脂などから化学原料を生産し、製油所もしくは石化プラントと同様な設備から化成品を生産する事例は存在し、ライフサイクル評価（LCA）による GHG 排出削減効果が確認されている[3)]。廃プラに関しては産廃・一廃の別や用途により収集できる状態が異なるが、バイオマス由来原料とともに、油化等の適切な処理により製油所・石化プラント内にて利用可能な炭化水素に変換できる可能性がある。製油所の機能としての炭化水素連産品の生産を、原料を転換し維持することで、CN 後の化成品・原料生産を可能としうる。

3. 廃プラ由来の化学原料化システム

廃プラを化学原料化することにより、製品を生産できることは既に知られており[6)]、細かな技術の組み合わせた必要となっている。原油からの原料転換により、製油所内のフロー[7)]は変化しうるが、これらを適切にモデリングし、LCA 等により解析していくことで、廃プラ由来原料を新たな製油所原料として活用できる可能性がある。例えば、触媒による選択的熱分解や、減圧残渣などとの共熱分解により、化学原料を直接生産したり、ナフサ同等品をクラッカーへ投入したり、重質分を接触分解させたりすることで、炭化水素連産品を生産できる可能性がある[5)]。ただし、回収できた廃プラの性状によっては、マテリアルリサイクルにて素材として再資源化すべき場合があったり、混在しているプラ以外成分によっては分解工程にとって忌避すべき廃プラであったりしうる。個別の技術の性能に偏らず、ライフサイクル全体から製油所が担うべき機能を定義していくことが必要といえる。

4. おわりに

化石資源からの原料転換を進めるためには、個別技術の単位量あたりの生産性だけではなく、社会全体の需要を満たしうるマテリアルフローを意識した技術評価と開発が必要となる。ライフサイクル思考により、起こりうる課題を探索し、対処していく必要がある。

謝辞

本研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 「革新的プラスチック資源循環プロセス技術開発」の支援を受けている。

参考文献

1) Meng, F., Wagner, A., Kremer, A.B., Kanazawa, D., Leung, J.J., Goult, P., Guan, M., Herrmann, S., Speelman, E., Sauter, P., Lingeswaran, S., Stuchtey, M.M., Hansen, K., Masanet, E., Serrenho, A.C., Ishii, N., Kikuchi, Y., Cullen, J.M., *ChemRxiv*, https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2022-hx17h-v2
2) Energy Transition Commission, "Bioresources within a Net-Zero Emissions Economy: Making a Sustainable Approach Possible" (2021)
3) Kikuchi,Y., Torizaki, N., Tähkämö, L., Enström, A., Kuusisto, S., *Proc. Saf. Environ. Protec.*, 166, 693-703, (2022)
4) Kikuchi, Y., Nakai, M., Kanematsu, Y., Oosawa, K., Okubo, T., Oshita, Y., Fukushima, Y., *Sustai. Sci.*, 15, 1473-1494 (2020)
5) 野村祐貴、藤井祥万、兼松祐一郎、下野僚子、菊池康紀、化学工学会第 87 年会、PC266 (2022)
6) Keller, F. Voss, R.L., Lee, R.P., Meyer, B., Resour. Conserv. Recycl. 179, 106106 (2022).
7) 吉留俊英、齋藤健一郎、稲村和浩, PETROTECH, 45 (1), (2022), 21-28.

11:30 AM - 12:00 PM (Thu. Oct 27, 2022 11:00 AM - 12:00 PM Room-C)

[1C07] NEDO project on chemical recycling of plastics

○Masahiko Matsukata[1] (1. Waseda University)

Plastic recycle

[1C08-1C11] Plastic recycle (3)

Chair:Shigetaka Fujii(Chiyoda Corp.)

Thu. Oct 27, 2022 1:15 PM - 2:15 PM Room-C (12B Conf. room)

[1C08] Effect of zeolite type on catalytic cracking of low-density polyethylene catalyzed by gel skeletal reinforcement silica-zeolite hierarchical catalysts

○Koudai Mizuno[1], Tadanori Hashimoto[1], ATSUSHI Ishihara Ishihara[1] （1. Graduate School of Engineering, Mie University）

1:15 PM - 1:30 PM

[1C09] Catalytic decomposition of polypropylene in *n*-cetane

○Mahiro Matsushita[1], Tohru Kamo[2], Motomu Sakai[2], Masahiko Matsukata[1,2,3] （1. Department of Applied Chemistry, Waseda university, 2. Research Organization for Nano &Life Innovation, Waseda University, 3. Advanced Research Institute for Science and Engineering, Waseda University）

1:30 PM - 1:45 PM

[1C10] Catalytic decomposition of polyethylene in *n*-cetane over zeolite catalyst

○Eri Miura[1], Tohru Kamo[2], Motomu Sakai[2], Masahiko Matsukata[1,2,3] （1. Department of Applied Chemistry, Waseda University, 2. Research Organization for Nano &Life Innovation, Waseda University, 3. Advanced Research Institute for Science and Engineering, Waseda University）

1:45 PM - 2:00 PM

[1C11] Effects of coexisting substances on the catalytic pyrolysis of polyolefins

○Hiroki Masuda[1], Yuya Kawatani[1], Satoshi Suganuma[1], Etsushi Tsuji[1], Naonobu Katada[1] （1. Tottori University）

2:00 PM - 2:15 PM

ゲル骨格補強シリカ-ゼオライト階層構造触媒による低密度ポリエチレンの接触分解反応に及ぼすゼオライトの種類の影響

（三重大院工）○水野皓太（みずのこうだい）・橋本忠範（はしもとただのり）・石原（いしはら）　篤（あつし）

１．緒言

ポリエチレンは、容器や包装材料などさまざまな分野で大量に使用されるが、製品寿命が短い。そのため発生する廃棄物の再利用が求められているが、その中で廃プラスチックの接触分解により石油化学品原料や輸送用燃料を製造するプロセスが有望である[1-3]。当研究室では、これまで大きなメソ細孔を有するメソポーラスシリカを調製するためのゲル骨格補強法 (GSR)を開発してきた[1-3]。

本研究では、GSR 法シリカで多層化したゼオライト含有階層構造触媒を用いて低密度ポリエチレン（LDPE）の接触分解を検討し、石油化学原料や輸送燃料としてのオレフィンや芳香族化合物を得ることを目的とした。

２．実験

シリカ源としてのテトラエチルオルトシリケート(TEOS)、酸触媒およびテンプレートとしてリンゴ酸を用いて、β-ゼオライト（東ソー、SiO_2/Al_2O_3＝37）および Y-ゼオライト（東ソー、SiO_2/Al_2O_3＝5.5）の存在下で TEOS を加水分解し、2 層構造触媒を得た。次に TEOS をシリカ源とし、2 層構造触媒存在下で TEOS を加水分解し、補強溶液としてヘキサメチルジシロキサン（HMDS）-無水酢酸（AA）混合溶液を使用して 50℃で保持後乾燥した。焼成は乾燥空気流中、600℃で 3 時間行った（共ゲル型）。GSR シリカと 2 層構造触媒を混合した 3 層構造触媒は物理混合型として用いた。2 層構造触媒は 2L-β(37)(Z50)と 2L-Y(5.5)(Z50)、3 層構造触媒は、共ゲル型が 3L-co-gel-β(37)(Z25)と 3L-co-gel-Y(5.5)(Z25)、物理混合型が 3L-mix-β(37)(Z25)と 3L-mix-Y(5.5)(Z25)である。

触媒の特性評価として、XRD、窒素吸脱着測定、NH_3-TPD、TEM、TG-DTA を行った。

反応実験は、キュリー・ポイント・パイロライザー(CPP, JCI-22)を用いて、触媒 1.0mg、500℃、LDPE0.2mg、He 雰囲気 0.6MPa の条件下で実施した。液体および気体生成物は GC-FID で分析した。

３．結果および考察

XRD 測定により、すべての階層型触媒において β ゼオライト および Y ゼオライトのピークが確認され，ゼオライトの結晶構造が維持されていることが示された。階層構造触媒ではゼオライト結晶量が減少することが確認された。

窒素吸脱着測定の結果から β-ゼオライト単独および Y-ゼオライト単独と比較して、2L および 3L 階層触媒の表面積および細孔容積は大きく増加し、触媒構造に大きなメソ孔が導入されたことが示された。さらに、3L 触媒の細孔容積は 2L 触媒のそれよりもはるかに大きく、2 層構造触媒と GSR 法を用いた 3 層構造触媒の調製が、大きなメソ孔の導入に寄与したと考えられる。

LDPE 接触分解特性として β-ゼオライト含有触媒を使用した場合、転化率は約 70%であった。Y ゼオライトは非常に高い水素移動能力を有することが知られている[4]。そのため、Y 型ゼオライトを含む触媒は、β 型ゼオライトを含む触媒よりも高いパラフィン比率を示すことがわかった。さらに、階層型触媒はゼオライトの含有量が少ないため、オレフィン選択性が高くなる傾向があった。Y-ゼオライト含有触媒の転化率は，β-ゼオライト含有触媒より低く，3L-Y 触媒では最大 57%であった。Y-ゼオライトでは Al 含有量が高いので、酸点量は多く計測されるが、ゼオライト骨格外に存在する Al も多く、低い活性と関係している。

ガス状生成物の転化率および選択率は、β-ゼオライト含有触媒の方が Y-ゼオライト含有触媒よりも高く、β-ゼオライト含有触媒では過分解が進行することが示唆された。Y-ゼオライト含有触媒は，ガソリン留分の選択性が高く、ゼオライトの細孔径も生成物選択性に関係していると考えられる。β-及び Y-ゼオライト含有触媒は，階層構造触媒の接触分解において，ガソリン選択性を向上させた。RON 値は，β-ゼオライト含有触媒の方が Y-ゼオライト含有触媒よりも高く、これは前者の方が、オレフィン選択性が高いためと考えられる。

４．まとめ

ゲル骨格補強法を用いて調製した 3 層の β-および Y-ゼオライト含有階層構造触媒は、LDPE の接触分解において、転化率を大きく向上させ、ガソリン選択性およびガソリン留分中のオレフィン選択性と RON 値を向上させることができた。

1) K. Mizuno, K. Mori, S. Matsuura, T. Hashimoto, A. Ishihara, Chem. Lett., 2022 in press. 2) S. Matsuura, T. Hashimoto, A. Ishihara, Fuel Process. Technol., 2022, 227, 107106. 3) A. Ishihara, S. Matsuura, F. Hayashi, K. Suemitsu, T. Hashimoto, Energy Fuel, 34 (2020), pp. 7448. 4) A. Ishihara, Fuel Process. Technol., 2019, 194, 106116.

ノルマルセタン中でのポリプロピレンの触媒分解

（早大先進理工*・早大ナノ・ライフ**・早大理工総研***）
○松下真大*・加茂　徹**・酒井　求**・松方正彦*,**,***

1. 緒言

廃プラスチックの主な処理法として、マテリアルリサイクル(MR)、ケミカルリサイクル(CR)、エネルギーリカバリー(ER)が挙げられる。国内においてはER による処理が過半数以上を占めているため、最終的に多くの廃プラスチックが二酸化炭素に変換されている。資源循環を行うためにも MR,CR の技術力向上は重要であり、我々はケミカルリサイクルに着目した。

廃プラスチック中に含まれる忌避物質の除去を見込み、有機溶媒中に廃プラスチックを溶解させ、熱分解・触媒分解によって化学品原料に転換を行うこととした。本研究ではポリプロピレン(PP)を対象に、大細孔を有する Beta 型ゼオライトを用い、有機溶媒としてノルマルセタン(*n*-C16)を選択した。*n*-C16中における PP 分解反応での生成物について検討を行った。

2. 実験方法

n-C16、PP(Mw ~370,000)、Beta (TOSOH HSZ-900 931HOA Si/Al=15.1)をそれぞれ20 g、5 g、1 g を用いて分解実験を行った。100 cc の回分反応器にて窒素置換後におよそ10 ℃/ min で昇温し、反応温度に到達した瞬間を反応時間0分とした。反応終了後は室温まで冷却した後、気体生成物の体積を測定した。反応後の反応器の重量を測定した後、内標準物質としてテトラリンを1.0 g 加え、ミニザルトにて濾過し、液体生成物を回収した。その後、吸引濾過を行い残渣、触媒を回収し、*n*-C5を用いて溶媒置換後、一晩放置して PP の転化率を算出した。気体生成物は GC-FID にて定量し、液体生成物は蒸留 GC, GC-MS を用いて生成物の炭素数分布、脂肪族・芳香族の割合を算出した。

Fig. 1に示した収率は(a) *n*-C16+Beta の重量(21 g)を分母とし、(b) *n*-C16+PP+Beta (26 g)、(c) *n*-C16+PP (25 g)をそれぞれ算出した。

3. 実験結果および考察

反応温度400 ℃、反応時間60分における PP の有無による生成物および、触媒の効果について検討した。Fig. 1 (a)より、PP 無しの場合、*n*-C16転化率は97.7%であり、熱分解・触媒分解によって50%以上が C5~C9の脂肪族に分解されたことが分かった。次に PP 有りの場合(b)では *n*-C16転化率は96.9%、PP 転化率は97.9%であった。PP 転化率は100%に近く、C5~C9の脂肪族が主生成物であった。触媒を加えず、*n*-C16と PP を熱分解させた場合(c)においては、*n*-C16の転化率は48.7%、PP の転化率は73.8%であった。熱分解のみでは PP の転化率は100%に達せず、C10~C16の脂肪族が主生成物であった。また、芳香族の生成はみられなかった。

PP 有無の結果の比較より、気体生成物、芳香族の割合は *n*-C16のみを分解させた場合と大きな違いがなく、C5~C9の脂肪族の収率が大きく増加した。Fig. 2に PP 有りの結果(b)から PP 無しの結果(a)を差し引いた結果を示す。PP からの生成物はおよそ24%であるが、そのうち14%が C5~C9の脂肪族であることが分かった。これより PP を加えた際には化学品原料となるものの割合が増加することが分かった。次に触媒の有無を比較すると、触媒を用いた際の PP 転化率が97.9%で、主生成物が C5~C9の脂肪族であるのに対し、熱分解のみの場合は PP の転化率が73.8%で、主生成物が C10~C16の脂肪族であり、C5~C9の脂肪族の割合が小さいことから、触媒を用いることによって PP の分解が促進されることが分かった。一方で触媒を用いることで溶媒である *n*-C16も分解された。

以上より、*n*-C16中において PP は十分に触媒分解し、化学品原料となる C5~C9の脂肪族が主生成物であった。

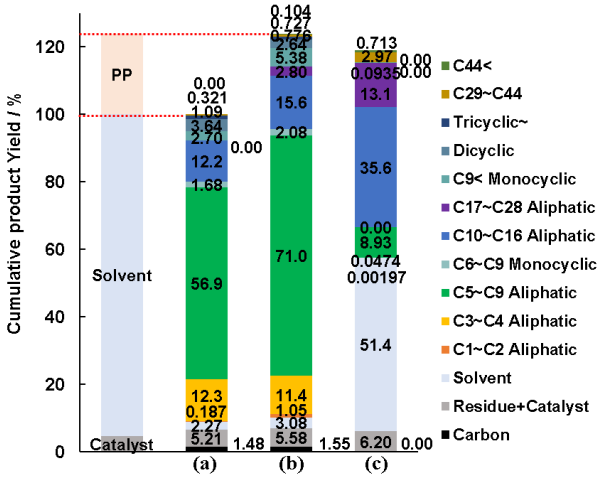


Fig. 1 Product yields for the cases of (a) *n*-C16+Beta (b) *n*-C16+PP+Beta (c) *n*-C16+PP.

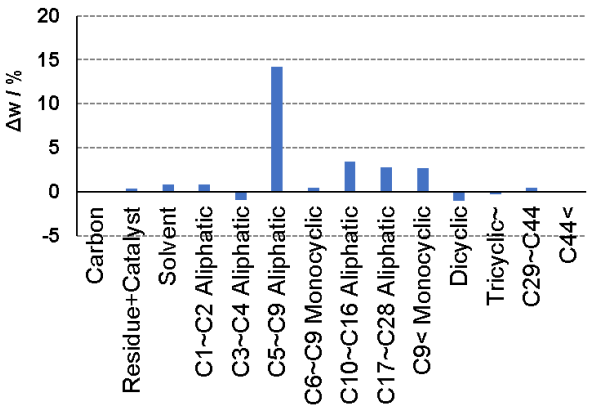


Fig. 2 Product distribution in comparison of the cases of (a) *n*-C16+Beta and (b) *n*-C16+PP+Beta.

ゼオライト触媒を用いたノルマルセタン中のポリエチレンの触媒分解

(早大先進理工*・早大ナノ・ライフ**・早大理工総研***)
○三浦えり*・加茂徹**・酒井求**・松方正彦*,**,***

1. 緒言

現在年間約 880 万トンの廃プラスチックが排出されており、持続可能な社会実現に向けて，ケミカルリサイクル(CR)が着目されている。しかし、CR 率は約 4%と低く、CR 率の拡張には廃プラスチックにおける忌避物質の混在なども問題である。そこで、有機溶媒を用いて廃プラスチックを溶解し、忌避物質を分離し除去することで、リサイクル率向上につながると考えた。そこで、本研究は有機溶媒中においてプラスチックを触媒分解させ、その分解挙動を検討することを目的とした。

プラスチックには汎用樹脂であるポリエチレン(PE) を選定し、触媒は熱安定性が高く、大細孔である Beta ゼオライトとした。また溶媒には分解挙動を検討する上でシンプルな構造で軽油留分の代表であるノルマルセタン(*n*-C16)を用いた。

2. 実験方法

100 cc バッチ式反応器を用いて、PE (Mw~35,000) を 5 g、*n*-C16 を 20 g、Beta(931-HOA)を 1 g 反応器に充填した。一部の実験では PE を加えず、*n*-C16 と Beta のみで実験を行った。反応器は、昇温速度 10 ºC min^{-1} で目標温度 400 ºC まで加熱し、1 h 保持した後、約 1 h かけて室温まで冷却した。PE の転化率は反応物中に残存する未反応 PE と原料 PE の重量の差から求めた。

GC-FID を用いてガス生成物を、蒸留 GC と 2 次元 GC を用いて液体生成物の炭素数分布や脂肪族と芳香族の割合などの分析を行った。また TG を用いて活性試験後の触媒への炭素析出量を測定した。

3. 結果および考察

Fig. 1に PE 添加と無添加の場合の生成物収率を、Fig. 2に PE 由来の分解生成物の分布を示す。Fig.1 では、分母を *n*-C16と触媒の合計量として収率を求めたので、PE を添加した場合には収率が120%以上となっている。PE 存在下では、PE 転化率が94.1%、*n*-C16転化率が97.9%となった。PE の熱分解開始温度が439 ºC であるのに対して、反応温度400 ºC において90%以上の PE が分解されたことから、触媒が PE の分解に寄与していることが示された。

Fig. 1の結果より、分解生成物は脂肪族の割合が多く、PE 存在下では、Aliphatic / Aroma = 5.27となった。PE の有無に関わらず *n*-C16は9割以上分解され、PE が存在しない場合の分解生成物では、C5~C9の割合が56.9%を占めた。PE と共に溶媒も分解されるので、PE 由来の分解生成物を定量的に示すため、PE を加えた際の生成物収率から加えなかった場合の結果を差し引くことで、PE 由来の分解生成物を算出した（Fig. 2）。その結果、C5~C9の直鎖留分が10%と最も多く、PE は *n*-C16溶媒中で低級炭化水素にまで分解することがわかった。その他にも C17~28の直鎖留分が3.50%、単環芳香族が4.16%、二環芳香族が2.33%生成した。芳香族生成物については、β開裂によって分解した直鎖の一次分解生成物が芳香族化したものと考えられる。

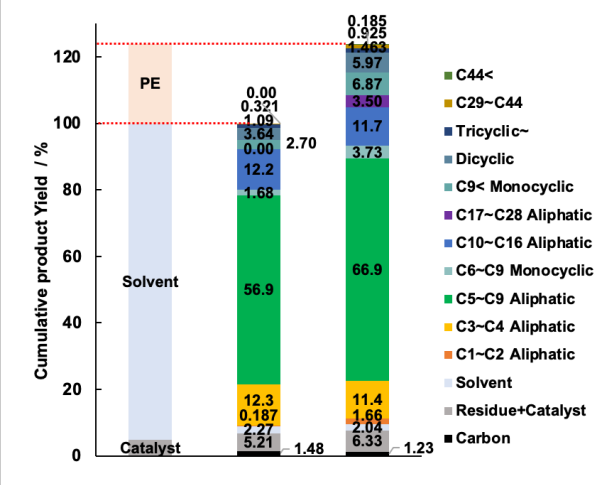


Fig. 1　Comparison of product yields with and without PE (400 ºC, 60 min).

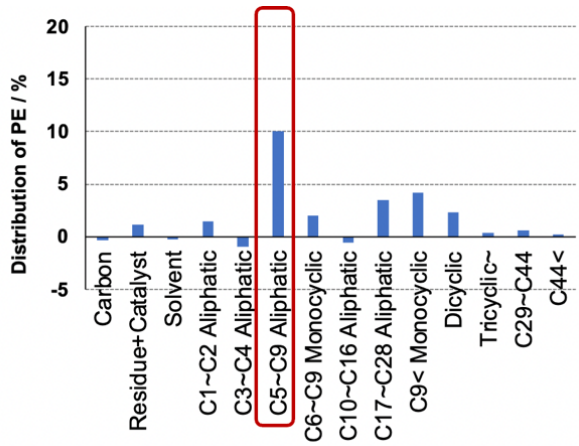


Fig. 2　Distribution of decomposition products from PE (400 ºC, 60 min).

ポリオレフィンの触媒分解に対する共存物質の影響

（鳥取大）○増田 大毅，川谷 優也，菅沼 学史，辻 悦司，片田 直伸

１．緒言

成型が容易な三大汎用プラスチックであるポリエチレン(PE)，ポリプロピレン(PP)，ポリスチレン(PS)は欠かせない物質で，需要は高まり続けている．持続性社会を実現するためにはこれらポリオレフィンのリサイクルが必要である．プラスチックリサイクルとされる方法の中でも，燃焼によるエネルギー回収や劣化したプラスチックでできた製品としての再利用とは異なり，ポリオレフィンから原料であるナフサに相当する炭化水素混合物を再び生成するケミカルリサイクルが有用で，これによって初めて資源のサイクルが完成する．当研究室では酸型ゼオライトを触媒，アルカンを溶媒とするポリオレフィンの分解によってナフサ相当の炭化水素が得られることを見出している[1]．実際にはプラスチックの分別に寄与すること，コストなどを考慮して溶媒が選択され，ポリオレフィンは混合して供給され，ポリ塩化ビニル(PVC)，ポリエチレンテレフタラート(PET)などが最大数%含まれることとなる．本研究では実用化に向けてこれら共存物質が与える影響について調査した．

２．実験

直径10 mm，容積3.6 mLのSUS管に触媒(H-Betaゼオライト) 50 mg，JPECから供給されたLLDPE (低密度直鎖ポリエチレン)，HDPE (高密度ポリエチレン)，PP，PS 250 mg，溶媒(ヘキサデカン) 1000 mgを入れ気相をN_2でパージし，密閉して振動を加えながら400 ℃で1 h加熱し，常温になるまで放冷し，気・液・固体を回収した．固体をペンタンで溶媒置換して乾燥させ，触媒重量を差し引いた重量を未反応ポリマー量とした．したがってポリマー転化率はペンタンに不溶な固体が消失した割合である．気体は体積測定後，水素炎イオン化検出器(FID)を備えたガスクロマトグラフ(GC)で定量した．液体は内部標準物質法でFIDを備えた二次元GCで定量した．

３．結果および考察

本条件でPP・溶媒とも90 %程度が主にC5-20脂肪族と単環芳香族に転換され，PVC・PET・ナイロン・ウレタンを加えても大きな変化がないことがわかった(Fig. 1)．詳細には，PVC1 %・PET・ウレタン4.3 %を加えるとPP・溶媒転化率は減少し，液体中のGC非検出成分(>C28)が増えたことから，触媒活性が少し下がっており，添加した物質または添加物由来の生成物が活性点を被毒していると考えられる．PVCやウレタンを増すとPP転化率は上昇に転じた．これまでに溶媒として脂肪族に代えて極性の高い芳香族を用いるとPP転化率が高くなることを見出しており，極性物質の共存によってPP高分子鎖が溶液中で触媒とよく接触するようになるなどの効果が推測される．PPに比べPE (LLDPE・HDPE)では転化率が低くGC非検出成分が多かったことから，反応が遅いと言える(Fig. 2)．PSはよく反応したが，単環芳香族に加え利用価値の低い二～四環芳香族を生成した．ポリオレフィンを混合しPVC・PET・ナイロン・ウレタンを加えても，収率や選択率はそれらを加えていないときと同程度となった．

以上のように，数%以内の添加物を加えたり原料ポリオレフィンが混合物であっても，致命的な影響はないことがわかった．

謝辞　本研究の一部は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．

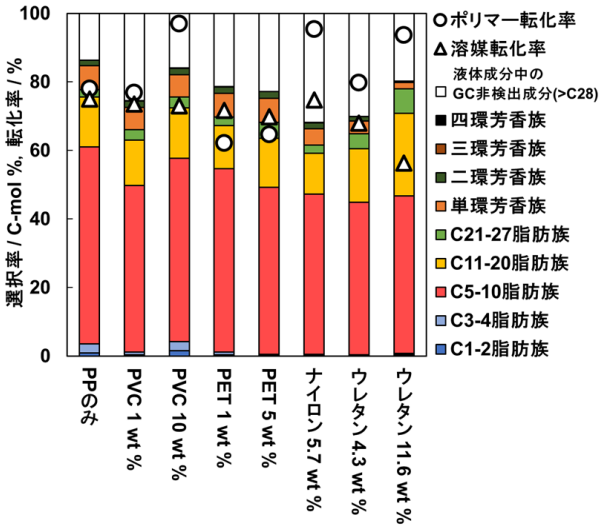


Fig.1 添加物によるPPの反応性の変化．添加物量はPPに対する重量比．

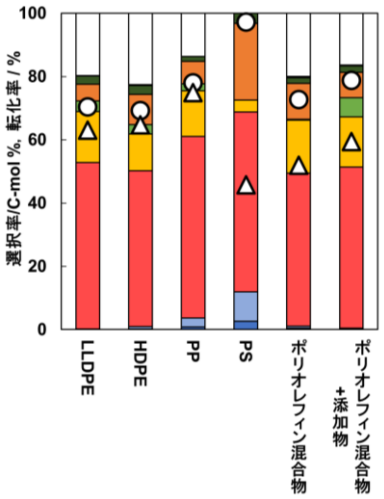


Fig.2 ポリオレフィンの種類の影響．記号はFig.1と同じ．ポリオレフィン混合物はLLDPE：HDPE：PP：PS重量比= 15 : 15 : 30 : 10で混合．添加物はPVC・PET・ナイロン・ウレタンをそれぞれ1 wt%を混合．

1）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）