Fri. Oct 28, 2022

Room-B

Natural resource exploitation

[2B01-2B04] Natural resource exploitation (3)

Chair:Masanori Kurihara(Waseda Univ.)
9:00 AM - 10:00 AM Room-B (12C Conf. room)

[2B01] Trial of automated cuttings description based on image recognition
○Yuta Mizutani[1], Takuya Harada[1], Takashi Nanjo[2], Takuya Ishimaru[2], Yoshitami Fujisawa[3], Shota Inoue[3], Hirotaka Sakai[3], Kenta Watanabe[3] （1. JX Nippon Oil &Gas Exploration Corporation, 2. Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, 3. ITOCHU Techno-Solutions Corporation）
9:00 AM - 9:15 AM

[2B02] Numerical methods using Deep Neural Network in airborne electromagnetic exploration
○Takumi Ueda[1], Tamaki Nishino[1], Kengo Nakanishi[1] （1. Waseda University）
9:15 AM - 9:30 AM

[2B03] Development of wellbore stability analysis model cosidering discontinuity in shale formations
○Sata Tetsu[1], Furui Kenji[2] （1. Waseda University, 2. Graduate School of Creative Science and Engineering, Waseda University）
9:30 AM - 9:45 AM

[2B04] Transition of Environmental and Social Management Measures, and Initiatives as a Business Operator
Taiki Inoshita[1], ○Ryohei Anzai[1], Yasuaki Kigushi[1] （1. INPEX Corporation）
9:45 AM - 10:00 AM

Natural resource exploitation

[2B05-2B09] Natural resource exploitation (4)

Chair:Tomoyuki Suzuki(JX Nippon Oil &Gas Exploration Corp.)
10:15 AM - 11:30 AM Room-B (12C Conf. room)

[2B05] A quantitative approach to evaluate the effect of temperature and homogenizing conditions on crude oil emulsion stability
○Xingjuan Hao[1], Mai Shimokawara[2], Yoshitake Kato[2], Ryuta Kitamura[2], Yogarajah Elakneswaran[1] （1. Hokkaido University, 2. JOGMEC）
10:15 AM - 10:30 AM

[2B06] Influence of inorganic solids on the formation and stability of crude oil emulsions as a function of temperature history
○TOKIMA HATTORI[1], Xingjuan Hao[1], Yoshitake Kato[2], Mai Shimokawara[2], Ryuta Kitamura[2], Yogarajah Elakneswaran[1] （1. Hokkaido University, 2. JOGMEC）
10:30 AM - 10:45 AM

[2B07] MIC cases and immersion tests of metals in industrial water of LNG reciving plant
○Toshiyuki Sunaba[1], Hirotaka Mizukami[1], Satoshi Wakai[3], Yasuyuki Miyano[2] （1. INPEX Corpoiration, 2. Akita University, 3. JAMSTEC）
10:45 AM - 11:00 AM

[2B08] Crisis management at INPEX
○Atsuhiro MOROE[1], Takahiro TERANISHI[1], Masaki INOUE[1] （1. INPEX CORPORATION）
11:00 AM - 11:15 AM

[2B09] Considering history of Japan's oil development industry
○Masaru Ihara[1] （1. JOGMEC）
11:15 AM - 11:30 AM

Room-D

Test analysis/refining process

[2D07-2D09] Test analysis/refining process

Chair:Masaomi Amemiya(Japan Petroleum Energy Center)
10:45 AM - 11:30 AM Room-D (12D Conf. room)

[2D07] GC analysis of trace impuriteis in alternate fuel gases using on-line sampling with thermal desorption
○Katsura Sekiguchi[1], Sadao Nakamura[1] （1. Agilent Technologies Japan, Ltd.）
10:45 AM - 11:00 AM

[2D08] Slective hydrodesulfurization over rhodium phosphide catalyst
○Yasuharu Kanda[1], Ami Miyamoto[1] （1. Muroran Institute of Technology）
11:00 AM - 11:15 AM

[2D09] Analysis of sulfurization behavior for HDS catalysts with XAFS
○Yusuke Matsumoto[1], Risa Fujino[1], Kazunari Tagawa[1], Hiroyuki Seki[1], Takeharu Sugiyama[2], Hisahiro Einaga[2], Takeshi Kubota[3] （1. JGC Catalysts and Chemicals Ltd., 2. Kyushu University, 3. Shimane University）
11:15 AM - 11:30 AM

Heavy oil

[2D10-2D13] Heavy oil (1)

Chair:Koichi Matsushita(ENEOS Corp.)
1:00 PM - 2:00 PM Room-D (12D Conf. room)

[2D10] Development of High Performance Catalyst for Residue Hydro demetallization
○Kenji Yamane[1], Hiroshi Shintaku[1], Yusuke Matsumoto[1] (1. JGC Catalysts and Chemicals Ltd.)
1:00 PM - 1:15 PM

[2D11] Improvement of desulfurization activity by pre-add saturated fatty acids prior to active metal addition
○Soichiro Tokitsu[1], Kazuyuki Komori[1], Hikaru Yamada[1], Masaaki Haneda[2] (1. Cosmo Oil Co., Ltd., 2. Nagoya Institute of Technology)
1:15 PM - 1:30 PM

[2D12] Effect of phosphorus and zinc on alumina support used in hydrodesulfurization catalyst
○Hikaru Yamada[1], Kazuyuki Komori[1], Masaaki Haneda[2] (1. Cosmo Oil Co., Ltd. , 2. Nagoya Institute of Technology)
1:30 PM - 1:45 PM

[2D13] Development of residue hydrodesulfurization catalysts with zinc-titanium or zinc-boron additions
○Shin-ya Suzuki[1], Hikaru Yamada[1], Kazuyuki Komori[1], Masaaki Haneda[2] (1. COSMO Oil Co., Ltd., 2. Nagoya Institute of Technology)
1:45 PM - 2:00 PM

Heavy oil

[2D14-2D16] Heavy oil (2)

Chair:Yasuharu Kanda(Muroran Inst. of Technology)
2:15 PM - 3:00 PM Room-D (12D Conf. room)

[2D14] Effect of hydrothermal treatment of alumina support on hydrodesulfurization catalytic activity
○Shunsuke Takahashi[1], Hikaru Yamada[1], Shin-ya Suzuki[1], Kazuyuki Komori[1], Masaaki Haneda[2] (1. Cosmo Oil Co., Ltd., 2. Nagoya Institute of Technology)
2:15 PM - 2:30 PM

[2D15] Optimization of physical properties of guard catalysts in cracked heavy oil hydrodesulfurization unit
○DAISUKE USUI[1], TSUBASA SEKINE[1], KOJI TSUJI[1] (1. Cosmo Oil Co., Ltd)
2:30 PM - 2:45 PM

[2D16] Constructed a method for estimating catalyst performance of Hydrodesulfurization unit
○Tsubasa Sekine[1], Usui Daisuke[1], Koji Tsuji[1] (1. Cosmo Oil Co.,Ltd. ResearchDevelopment Center)
2:45 PM - 3:00 PM

Petroleomics

[2D17-2D22] Petroleomics

Chair:Shigeki Nagamatsu(JEPLAN, Inc.)
3:15 PM - 4:45 PM Room-D (12D Conf. room)

[2D17] Development of technologies to reduce CO2 emissions from refineries
○Hiroshi Kato[1], Kiyoshi Sase[1], Teruo Suzuki[1], Kotaro Matsumoto[1], Keita Katano[1] (1. Japan Petroleum Energy Center)
3:15 PM - 3:30 PM

[2D18] Development of machine-learning model to predict crude oil molecular information for CDU real-time optimization (Part 1)
○Jumpei Yoshizuka[1], Hiroaki Taniwaki[1], Masumi Hashimoto[2], Kotaro Matsumoto[2], Hiroshi Kato[2], Hiromasa Kaneko[3] (1. Meiji University Department of Applied Chemistry, Graduate School of Science and Technology, 2. Japan Petroleum Energy Center (JPEC) Advanced Technology and Research Institute Petroleomics Technology Laboratory, 3. Meiji University Department of Applied Chemistry, School of Science and Technology)
3:30 PM - 3:45 PM

[2D19] Improving accuracy of estimated distillation curve with FT-ICR MS data
○Keita Katano[1], Teruo Suzuki[1], Kotaro Matsumoto[1], Hiroshi Kato[1] (1. Japan Petroleum Energy Center)
3:45 PM - 4:00 PM

[2D20] Development of model for analysis of fouling in heat exchanger by co-processing of renewable feeds (part1)
○Kiyoshi Sase[1], Teruo Suzuki[1], Hiroshi Kato[1] (1. Japan Petroleum Energy Center Advanced Technology and Research Institute Petroleomics Technology Laboratory)
4:00 PM - 4:15 PM

[2D21] Average molecular structure analysis of fouling deposits in crude oil refineries

○Eri Fumoto[1], Toshihiro Kakinuma[1], Shinya Sato[1], Masato Morimoto[1], Toshimasa Takanohashi[1] (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

4:15 PM - 4:30 PM

[2D22] Hierarchical structure analysis of foulant using scattering methods

○Takeshi Morita[1], Eri Fumoto[2], Masato Morimoto[2], Ryuzo Tanaka[3,4], Teruo Suzuki[4] (1. Chiba University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 3. Idemitsu Kosan Co., Ltd., 4. Japan Petroleum Energy Center)

4:30 PM - 4:45 PM

Refining equipment

[2D01-2D06] Refining equipment (4)

Chair:Satoru Okamoto(ENEOS Corp.)
9:00 AM - 10:30 AM Room-D (12D Conf. room)

[2D01] Improvement of multi-point thermometer of CCR regeneration tower

○makoto kawamoto[1] (1. Seibu Oil Company Limited)

9:00 AM - 9:15 AM

[2D02] Introduction of a cold water tower renewal project using the uninterrupted water supply method during operation

○Shuta Tanaka[1], Yuuji Kitano[1] (1. Fuji Oil Company)

9:15 AM - 9:30 AM

[2D03] Application of high-performance insulation material and its installation method

○Kentarou Toyouchi[1], Takashi Motojima[1], Shinya Sasaki[1], Soji Tomono[2] (1. Cosmo Engineering Co., Ltd., 2. NICHIAS Corp.)

9:30 AM - 9:45 AM

[2D04] Upgrading Tube Skin Thermocouple for Improved Furnace Monitoring

○YUYA Kondo[1] (1. Fuji Oil Company,Ltd.)

9:45 AM - 10:00 AM

[2D05] Application of Kammprofile gasket to CSL type heat exchanger

○Shu Hasegawa[1] (1. Idemitsu Kosan Co.,Ltd. Hokkaido Refinery Engineering &Maintenance Section)

10:00 AM - 10:15 AM

[2D06] Seismic retrofitting of the control room. ~Non welding method to reinforce with bolts.~

○kyosuke Miyabe[1] (1. TOA OIL CO., LTD. ENGINEERING Division)

10:15 AM - 10:30 AM

Room-F

General petrochemistry

[2F08-2F11] General petrochemistry (1)

Chair:Ken Motokura(Yokohama National Univ.)
1:00 PM - 2:00 PM Room-F (13A Conf. room)

[2F08] Acetaldehyde Synthesis from Ethanol Using Gallium-based Catalysts

○Kento Norii[1], Kojiro Fuku[1], Naoki Ikenaga[1] (1. Kansai University)

1:00 PM - 1:15 PM

[2F09] Catalytic cracking of linear paraffin in the presence of hydrogen using various zeolite catalysts

○Yasumitsu Shimura[1], Keisuke Nishimura[1], Takuya Kitagawa[1], Satoshi Inagaki[1], Yoshihiro Kubota[1] (1. Yokohama National University)

1:15 PM - 1:30 PM

[2F10] Selective oxidation of methacrolein over strong-acid modified Fe_2O_3 with high surface area

○Shogo Sawada[1], Mitsuru Kan-no[2], Wataru Ninomoya[2], Ryoichi Otomo[1], Yuichi Kamiya[1] (1. Hokkaido University, 2. Mitsubishi Chemical)

1:30 PM - 1:45 PM

[2F11] Selective hydrogenation of nitriles to primary amines over nickel carbide nanoparticle catalysts

○Sho Yamaguchi[1], Daiki Kiyohira[1], Takato Mitsudome[1], Tomoo Mizugaki[1] (1. Osaka University)

1:45 PM - 2:00 PM

General petrochemistry

[2F12-2F14] General petrochemistry (2)

Chair:Yuichi Manaka(National Inst. of Advanced Industrial Science &Technology)
2:15 PM - 3:00 PM Room-F (13A Conf. room)

[2F12] Selective hydrogenation of nitriles over zirconia-supported palladium catalysts

○KISHIMOTO MASAAKI[1], NISHIDA YOSHIHIDE[1], HANEDA MASAAKI[1] (1. Nagoya Institute of Technology)

2:15 PM - 2:30 PM

[2F13] Development of supported iridium catalysts for the synthesis of N-containing chemicals utilizing SMSI effects

○Kenji Wada[1], Han Yu[1], Qi Feng[1] (1. Kagawa University)

2:30 PM - 2:45 PM

[2F14] Influence analysis of bacterial plasmid conjugal transfer under flow condition

○Ryujin Watanabe[1], Kazuhiro Takeda[1] (1. Shizuoka University)

2:45 PM - 3:00 PM

Room-E

Polymer, oligomer

[2E01-2E05] Polymer, oligomer

Chair:Toru Wada(Japan Advanced Inst. of Science &Technology)
9:00 AM - 10:15 AM Room-E (12E Conf. room)

[2E01] Synthesis of Biobased Aliphatic Polyesters with Optically Active Diol Moieties by Acyclic Diene Metathesis Polymerization

○Kanoko Isami[1], Kotohiro Nomura[1] (1. Tokyo Metropolitan University)

9:00 AM - 9:15 AM

[2E02] Synthesis of Biobased Polyesters by Acyclic Diene Metathesis (ADMET) Polymerization with Molybdenum-Alkylidene Catalyst

○Mika Kojima[1], Kotohiro Nomura[1] (1. Tokyo Metropolitan University)

9:15 AM - 9:30 AM

[2E03] Synthesis and characterization of multi-block copolymers by cross metathesis of norbornene/butadiene copolymers and partially hydrogenated polyconjugated diene

○Riki Otsuka[1], Ryo Tanaka[1], Yuushou Nakayama[1], Takeshi Shiono[1] (1. Hiroshima University Graduate School of Advanced Science and Engineering)

9:30 AM - 9:45 AM

[2E04] Bio-jet fuel production by oligomerization of butenes using heterogeneous catalysts consisting of nickel complex/$EtAlCl_2$

Itsuki Kamisaka[1], Shingo Haruta[1], Minoru Hirahara[1], Hitoshi Ogihara[1], ○Hideki Kurokawa[1] (1. Saitama University)

9:45 AM - 10:00 AM

[2E05] Development of hybrid ethylene-polymerization catalyst by immobilizing metallocene/late transition-metal complexes on montmorillonite

○Yusuke Tanaka[1], Kazuhiro Yamamoto[2], Miru Hirahara[1], Hitoshi Ogihara[1], Hideki Kurokawa[1] (1. Saitama University, 2. Japan polychem Corp.)

10:00 AM - 10:15 AM

Polymer, oligomer

[2E06-2E07] Polymer, oligomer (2)

Chair:Kotohiro Nomura(Tokyo Metropolitan Univ.)
10:30 AM - 11:30 AM Room-E (12E Conf. room)

[2E06] Relationship between molecular structure of internal donors and catalytic performance: Impact of alkyl groups of phthalates

○Mostafa Khoshsefat[1,2], Patchanee Chammingkwan[1,2], Minoru Terano[1,2], Toshiaki Taniike[1,2] (1. Graduate School of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology, 2. DPI)

10:30 AM - 10:45 AM

[2E07] [Invited] Development of living coordination-polymerization catalysts and its application for tailor-made cyclic-olefin copolymers

○Takeshi SHIONO[1] (1. Hiroshima University)

10:45 AM - 11:30 AM

Polymer, oligomer

[2E08-2E10] Polymer, oligomer (3)

Chair:Toshiyuki Oshiki(Okayama Univ.)
1:00 PM - 2:15 PM Room-E (12E Conf. room)

[2E08] Synthesis and properties of ethylene/norbornene gradient copolymers by ansa-fluorenylamidodimethyltitanium complex

○Taichi Usabayashi[1], Ryo Tanaka[1], Yuushou Nakayama[1], Takeshi Shiono[1] (1. Hiroshima University)

1:00 PM - 1:15 PM

[2E09] Titanium catalyzed transesterification of methyl-10-undecenoate and aliphatic polyesters for chemical recycling

○Yuriko Ohki[1], Tomoyuki Aoki, Yohei Ogiwara[1], Kotohiro Nomura[1] (1. Tokyo Metropolitan Univresity, Faculty of science, Department of Chemistry)

1:15 PM - 1:30 PM

[2E10] [Invited] Catalytic pyrolysis of polyolefin towards combination with petroleum refinery

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

1:30 PM - 2:15 PM

Polymer, oligomer

[2E11-2E14] Polymer, oligomer (4)

Chair:Takeshi Shiono(Hiroshima Univ.)
2:45 PM - 3:45 PM Room-E (12E Conf. room)

[2E11] Non-empirical structure determination of Ziegler-Natta catalyst nano structure using machine learning potential

○Hiroki Chikuma[1], Gentoku Takasao[1], Jörg Behler[2], Toshiaki Taniike[1] (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology, 2. Georg August University of Göttinge)

2:45 PM - 3:00 PM

[2E12] ^{183}W NMR measurements of homogeneous tungsten precatalysts for ring-opening metathesis polymerization

○Toshiyuki Oshiki[1], Hiroto Nagai[1], Kousuke Sano[1], Hiroyuki Koshino[2], Takanori Komatsu[3], Hitomi Mutou[3] (1. Okayama University, 2. RIKEN, 3. JEOL Ltd.)

3:00 PM - 3:15 PM

[2E13] Structural Investigation on Methylaluminoxane by X-ray Total Scattering

○Toru Wada[1], Patchanee Chammingkwan[1], Toshiaki Taniike[1] (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology)

3:15 PM - 3:30 PM

[2E14] Mechanistic studies on syndiospecific styrene polymerization using half-titanocene catalyst through solution XAFS analysis

○Ryuske Iwase[1], itsuki izawa, souichi kikkawa[1], seiji yamazoe[1], kotohiro nomura[1] (1. Tokyo Metropolitan University)

3:30 PM - 3:45 PM

Room-F

C1 chemistry

[2F15-2F19] C1 chemistry

Chair:Naoki Ikenaga(Kansai Univ.)
3:15 PM - 4:30 PM Room-F (13A Conf. room)

[2F15] Investigation of high performance catalysts for low temperature selective ethane dehydrogenation in the presence of steam

○Masaki Sato[1], Kosuke Watanabe[1], Takuma Higo[1], Hideaki Tsuneki[1], Shun Maeda[2], Kunihide Hashimoto[2], Yasushi Sekine[1] (1. Waseda Univ., 2. Kubota Corp.)

3:15 PM - 3:30 PM

[2F16] Direct synthesis of gasoline-ranged olefins from syngas over a Na promoted Fe@Na-ZSM-5 capsule catalyst

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

3:30 PM - 3:45 PM

[2F17] Electrochemical reduction of CO_2 to multi-carbon products using copper-based catalysts

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

3:45 PM - 4:00 PM

[2F18] Low Temperature Oxidative Coupling of CH_4 over Cerium Oxide Based Catalyst

○Ellen Gustiasih Maulidanti[1], Masashi Awaji[1], Riko Osaki[1], Kenji Asami[1] (1. The University of Kitakyushu)

4:00 PM - 4:15 PM

[2F19] Methanethiol synthesis from CO by Mo sulfide catalysts: improvement of methanethiol yield

○Ryo Watanabe[1], Natsu Oba[1], Hiroshi Akama[1], Kazumasa Oshima[2], Masahiro Kishida[2], Priyanka Verma[1], Choji Fukuhara[1] (1. Shizuoka University, 2. Kyushu University)

4:15 PM - 4:30 PM

Room-B

Utilization of biomass

[2B10-2B11] Utilization of biomass (3)

Chair:Tetsuya Fukunaga(Idemitsu Kosan Co., Ltd.)
1:00 PM - 2:00 PM Room-B (12C Conf. room)

[2B10] [Invited] Co-processing of biomass resources in catalytic cracking process – Reaction analysis with experiments and machine learning –

○Iori Shimada[1] (1. Shinshu University)

1:00 PM - 1:45 PM

[2B11] Effect of adding triglyceride in the catalytic cracking reaction of bio-oil

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

1:45 PM - 2:00 PM

Utilization of biomass

[2B12-2B15] Utilization of biomass (4)

Chair:Hiroyuki Imai(The Univ. of Kitakyushu)
2:15 PM - 3:15 PM Room-B (12C Conf. room)

[2B12] Effect of reaction conditions on the formation of cyclic compounds in the jet-fuel production through decarboxy decomposition of triglycerides
○Ryota Sano[1], Kenji Asami[1], Haruki Tani[2], Yayoi Murakami[3], Kaoru Fujimoto[3] (1. The University of Kitakyushu, 2. Environment Energy Co., Ltd., 3. HiBD Research Institute, Inc.)
2:15 PM - 2:30 PM

[2B13] Design of multifunctional catalyst for biojet fuels production from coconut oil
○Toshiya Tsunakawa[1], Kenji Kamiya[1], Eika W. Qian.[1] (1. Tokyo University of Agriculture and Technology Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering)
2:30 PM - 2:45 PM

[2B14] Development of carbon-supported Cu catalyst for selective hydrogenation of xylose to xylitol under relatively low hydrogen pressure
○Hiroyasu Fujitsuka[1], Taku Hiraoka[1], Yuki Yamaguchi[1], Teruoki Tago[2], Motoaki Kawase[1] (1. Kyoto University, 2. Tokyo Institute of Technology)
2:45 PM - 3:00 PM

[2B15] Hydrogenation of methoxyphenol using supported metal catalysts in supercritical carbon dioxide
○Aritomo Yamaguchi[1], Yuka Murakami[1], Norihito Hiyoshi[1] (1. AIST)
3:00 PM - 3:15 PM

Utilization of biomass

[2B16-2B19] Utilization of biomass (5)

Chair:Hiroyasu Fujitusuka(Kyoto Univ.)
3:30 PM - 4:30 PM Room-B (12C Conf. room)

[2B16] Investigation of reaction pathways in the hydrogenolysis of xylose using in-situ hydrogen generated from Fe particles and water during the reaction
○Kota Matsubara[1], Ryoga Higuchi[1], Keita Taniya[1], Chiaki Ogino[1], Yuichi Ichihashi[1], Satoru Nishiyama[1] (1. Department of Chemical Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kobe University)
3:30 PM - 3:45 PM

[2B17] Oxidative esterification of acetal-protected HMF to dimethyl 2,5-furandicarboxylate using a nitrogen-doped carbon-supported cobalt catalyst.
○Jan Wiesfeld[1], Kiyotaka Nakajima[1] (1. Hokkaido university)
3:45 PM - 4:00 PM

[2B18] Sustainable catalytic transesterification of polyesters using heterogeneous TiO_2-supported MoO_x catalyst
○S. M. A. Hakim Siddiki[1], Kotohiro Nomura[1] (1. Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University, Japan)
4:00 PM - 4:15 PM

[2B19] Polymer composite of plant-based linear and cross-linked polyesters with cellulose nanofibers and their mechanical properties
○Yuichi Matsumoto Matsumoto[1], Kotohiro Nomura[1], Lance O'Hari P Go[1] (1. Tokyo Metropolitan University)
4:15 PM - 4:30 PM

Room-A

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[2A01-2A04] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (6)

Chair:Kazuhiro Takanabe(The Univ. of Tokyo)
9:00 AM - 10:15 AM Room-A (12A Conf. room)

[2A01] [Invited] Future prospects of renewables and hydrocarbons
○Yasushi Sekine[1] (1. Waseda Univ.)
9:00 AM - 9:30 AM

[2A02] Doping effect of 13 and 14 group elements to Co/CeO_2 catalysts for CO_2 hydrogenation
○Yasuhiro Araya[1], Katsutoshi Sato[1], Hiroshi Yamada[1], Katsutoshi Nagaoka[1] (1. Nagoya University)
9:30 AM - 9:45 AM

[2A03] Self-processing methanation: A novel route of CO_2 methanation without heating
○Choji Fukuhara[1], Hiroshi Akama[2], Kentaro Uchida[3], Priyanka Verma[2], Ryo Watanabe[1] (1. Shizuoka University, 2. Shizuoka University, Faculty of engineering, 3. Shizuoka University, Graduate school of engineering)

9:45 AM - 10:00 AM

[2A04] Influence of preparation conditions on the activity of supported Ru catalyst for CO2 methanation

○Tsuyoshi Sanda[1], Yoshihide Nishida[1], Masaaki Haneda[1] （1. Nagoya Institute of Technology）

10:00 AM - 10:15 AM

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[2A05-2A08] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (7)

Chair:Satoshi Suganuma(Tottori Univ.)
10:30 AM - 11:30 AM Room-A (12A Conf. room)

[2A05] Hydrogen Formation from Hot Spring Gas in Hokkaido

○Masaya Arai[1], Hirotoshi Sakagami[1], Noriyasu Okazaki[1], Masato Kida[1], Hirotsugu Minami[1], Kazuto Ohmori[2], Keiichi Hayashi[2], Takahiro Suzuki[2] （1. Kitami Institute of Technology, 2. Hokkaido Research Organization）

10:30 AM - 10:45 AM

[2A06] Direct methane reforming reaction – The role of alumina in iron-based catalysts –

○Yohei Sakurai[1], Koichiro Iwama[2], Noriyasu Okazaki[3] （1. Kitami Institute of Technology, Mechanical and Electrical Engineering Program, 2. Kitami Institute of Technology, Applied Chemistry Program, 3. Kitami Institute of Technology,Department of Bio-Environmental Chemistry）

10:45 AM - 11:00 AM

[2A07] Direct methane reforming reaction – Utilization of biomethane–

○Sho Fukushima[1], Kouichiro Iwama[2], Noriyasu Okazaki[3] （1. Kitami Institute of Technology, Mechanical and Electrical Engineering Program, , 2. Kitami Institute of Technology, Applied Chemistry Program, 3. Kitami Institute of Technology, Mechanical and Electrical Engineering Program）

11:00 AM - 11:15 AM

[2A08] Direct methane reforming reaction – Effect of coexisting gas–

○Rei Satoh[1], Kouichiro Iwama[2], Noriyasu Okazaki[3] （1. Kitami Institute of Technology, Mechanical and Electrical Engineering Program, 2. Kitami Institute of Technology, Applied Chemistry Program,, 3. Kitami Institute of Technology, Department of Bio-Environmental Chemistry）

11:15 AM - 11:30 AM

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[2A09-2A12] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (8)

Chair:Yutaka Amao(Osaka Metropolitan Univ.)
1:00 PM - 2:00 PM Room-A (12A Conf. room)

[2A09] Design of Pt_1Co single atom alloy with high Pt mass activity for toluene hydrogenation reaction

○Takahisa Fujita[1], Akira Oda[1], Yuta Yamamoto[1], kyoichi sawabe[1], atsushi satsuma[1] （1. Nagoya university）

1:00 PM - 1:15 PM

[2A10] Carbon dioxide solid adsorbent properties under an electrostatic field

○Takumi Masuda[1], Kouki Saegusa[1], Kenshin Chishima[1], Hiroshi Sampei[1], Kota Murakami[1], Yasushi Sekine[1] （1. Waseda Univ.）

1:15 PM - 1:30 PM

[2A11] Catalyst development for carbon capturing from plasma processed gas of CO_2

○Daisuke Murata[1], Manabu Miyamoto[1], Yasunori Oumi[1], Shigeyuki Uemiya[1], Tsutomu Imai[1], Shinji Kambara[1] （1. Gifu University）

1:30 PM - 1:45 PM

[2A12] Photo-assisted chemical looping for CO_2 reduction using Pt-supported molybdenum suboxide.

○Taku Kishimura[1], Kazuki Kusu[1], Yasutaka Kuwahara[1,2], Hiromi Yamashita[1] （1. Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. JST PRESTO）

1:45 PM - 2:00 PM

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[2A13-2A17] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (9)

Chair:Kakeru Fujiwara(Yamagata Univ.)
2:15 PM - 3:30 PM Room-A (12A Conf. room)

[2A13] Synthesis of CaO-based composite oxides from iron &steel making slags and their applications in CO_2 capture

○Yasutaka Kuwahara[1,2], Aiko Hanaki[1], Hiromi Yamashita[1] （1. Osaka University, 2. JST PRESTO）

2:15 PM - 2:30 PM

[2A14] Effect of Cr addition to PdAg binary alloy catalysts on hydrogen production from formic acid

○Tatsuya Fujita[1], Kohsuke Mori[1], Hiromi Yamashita[1]
（1. Graduate School of Engineering, Osaka University,）

2:30 PM - 2:45 PM

[2A15] Formic Acid Synthesis by CO_2 Hydrogenation using Pd Nanoparticle Catalyst modified with GaO_x

○Kohsuke MORI[1], Hiroto Hata[1], Hiromi Yamashita[1]
（1. Osaka University）

2:45 PM - 3:00 PM

[2A16] Fluoride-catalyzed Synthesis of Formic Acid and Methanol from CO_2 and Waste Silicon

○Ken Motokura[1,2], Kaiki Nakao[2], Chihiro Nakagawa[2], Yuichi Manaka[3,2]（1. Yokohama National University, 2. Tokyo Institute of Technology, 3. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology）

3:00 PM - 3:15 PM

[2A17] Eco-friendly synthesis of polyurethane raw materials from 1 atmosphere of CO_2

○Katsuhiko Takeuchi Takeuchi[1], Ming-Yu Chen[1], Hiroki Koizumi[1], Kazuhiro Matsumoto[1], Norihisa Fukaya[1], Yoong-Kee Choe[1], Shinji Shigeyasu[2], Seiji Matsumoto[2], Satoshi Hamura[2], Jun-Chul Choi[1]（1. AIST, 2. Tosoh Corporation）

3:15 PM - 3:30 PM

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[2A18-2A21] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (10)

Chair:Keigo Tashiro(Seikei Univ.)
3:45 PM - 4:45 PM Room-A (12A Conf. room)

[2A18] Feasibility Study of DME Synthesis Process Using Waste Gas as Feedstock and CO2 Reduction

○Shinsei Shiotani[1], Kazuhiro Takeda[1], Kaoru Takeishi[1]
（1. Shizuoka University）

3:45 PM - 4:00 PM

[2A19] Development of visible light-driven synthesis system from carbon dioxide to produce unsaturated dicarboxylic acid

○Mika Takeuchi[1], Masanobu Higashi[2], Yutaka Amao[1,2]
（1. Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University, 2. Research Center for Artificial Photosynthesis (Recap), Osaka Metropolitan University）

4:00 PM - 4:15 PM

[2A20] One-pot synthesis of ingredients of biodegradable polymer from CO_2 and acetone using bio/visible-light absorption dye

○Yu Kita[1], Masanobu Higashi[2], Yutaka Amao[2]（1. Graduate School of Science, Osaka City University, 2. Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka Metropolitan University）

4:15 PM - 4:30 PM

[2A21] Development of the photochemical CO2 fixation reaction on the aromatic amine

○Kyosuke Gomi[1], Takeshi Matsumoto[1], Shuhei Yasuda[1], Junko N. Kondo[1], Toshiyuki Yokoi[1]（1. Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology）

4:30 PM - 4:45 PM

Room-F

Interenational sess.

[2F01-2F04] Interenational sess. (4)

Chair:Naohiro Shimoda(Tokushima Univ.)
9:00 AM - 10:00 AM Room-F (13A Conf. room)

[2F01] CeO_2-supported bimetallic Ni-Ag catalyst for ammonia synthesis from NO-CO-H_2O

Chandan Chaudhari[1], ○Yuichi Manaka[1,2], Tetsuya Nanba[1]（1. Fukushima Renewable Energy Institute, AIST, 2. School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology）

9:00 AM - 9:15 AM

[2F02] Plasmon-assisted hydrogenation and dehydrogenation reactions of noble metal nanoparticles

○Priyanka Verma[1], Kohsuke Mori[2], Yasutaka Kuwahara[2], Ryo Watanabe[1], Hiromi Yamashita[2], Choji Fukuhara[1]（1. Shizuoka University, 2. Osaka University）

9:15 AM - 9:30 AM

[2F03] Effect of Ca addition on the catalytic activity of $BaTiO_3$ for oxidative coupling of methane

○Rongguang Gan[1], Yoshihide Nishida[1], Massaki Haneda[1]（1. Nagoya Institute of Technology）

9:30 AM - 9:45 AM

[2F04] CO_2 hydrogenation reaction over Pd-containing MWW zeolite catalyst

○Willie Yang[1], Shuhei Yasuda[1], Sridharan Balu[2], Muyuan Yu[1], Toshiki Kaseguma[1], Toshiyuki Yokoi[1] (1. Tokyo Institute of Technology, 2. National Taipei University of Technology)

9:45 AM - 10:00 AM

Interenational sess.

[2F05-2F07] Interenational sess. (5)

Chair:Ryo Watanabe(Shizuoka Univ.)
10:15 AM - 11:15 AM Room-F (13A Conf. room)

[2F05] Direct synthesis of carbamates as polyurethane raw materials from low-concentration of CO_2 equivalent to thermal power plant exhaust gas

○Hiroki Koizumi[1], Katsuhiko Takeuchi[1], Kazuhiro Matsumoto[1], Norihisa Fukaya[1], Kazuhiko Sato[1], Masahito Uchida[2], Seiji Matsumoto[2], Satoshi Hamura[2], Jun-Chul Choi[1] (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology , 2. Tosoh Corporation)

10:15 AM - 10:30 AM

[2F06] Design of efficient catalyst for higher alcohols synthesis via CO_2 hydrogenation

○Minghui Zhao[1], Nozomi Kawamoto[1], Kenji Kamiya[1], Eika W. Qian[1] (1. Tokyo University of Agriculture and Technology)

10:30 AM - 10:45 AM

[2F07] [Invited] Oxidative coupling of methane over alkaline tungstate catalysts

○Kazuhiro Takanabe[1] (1. The University of Tokyo)

10:45 AM - 11:15 AM

Poser sess. room-A (P01-P08)

Poster presentation

[2a07-0900] Poster sess. A

9:00 AM - 3:00 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

[2a08-0900] Poster sess. B

9:00 AM - 3:00 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

Methane reaction catalysts

[2C01-2C04] Methane reaction catalysts (1)

Chair:Wataru Ueda(Kanagawa Univ.)
9:00 AM - 10:15 AM Room-C (12B Conf. room)

[2C01] [Invited] Considering the survival of oil industries in a turbulent environment such as climate change and decarbonization

○Masaru Ihara[1] (1. JOGMEC)
9:00 AM - 9:30 AM

[2C02] Liquid metal indium catalyst for dehydrogenative conversion of methane

○Shoji Iguchi[1], Yuta Nishikawa[1], Ayumi Nakaya[1], Ayako Suzuki[1], Kiyotaka Asakura[2], Ichiro Yamanaka[1] (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Hokkaido University)
9:30 AM - 9:45 AM

[2C03] Dehydrogenative coupling of methane on Pt catalysts

○Hitoshi Ogihara[1], Tatsuki Tomono[1], Riku Takamura[1], Hideki Kurokawa[1] (1. Saitama University)
9:45 AM - 10:00 AM

[2C04] *Rooted* catalysis centre for long-term stable carbon dioxide reforming of methane

○Shusaku Shoji[8], Xiaobo Peng[9], Ryo Watanabe[4], Yuta Yamamoto[5], Tomoharu Tokunaga[5], Ayako Hashimoto[1,7], Shigenori Ueda[1], Choji Fukuhara[4], Masahiro Miyauchi[2], Takeshi Fujita[3], Hideki Abe[1,6] (1. National Institute for Materials Science, 2. Tokyo Institute of Technology, 3. Kochi University of Technology, 4. Shizuoka University, 5. Nagoya University, 6. Sitama University, 7. Tsukuba University, 8. Cornell University, 9. Fuzhou University)
10:00 AM - 10:15 AM

Methane reaction catalysts

[2C05-2C08] Methane reaction catalysts (2)

Chair:Hitoshi Ogihara(Saitama Univ.)
10:30 AM - 11:30 AM Room-C (12B Conf. room)

[2C05] *In-situ* STEM observation of Ni/SiO_2 catalysts during dry reforming of methane

○Tomokazu Yamamoto[1], Youichirou Kamawi[1], Junko Matsuda[1], Osamu Nakagoe[2], Koki Urita[2], Syo Matsumura[3] (1. Kyushu University, 2. Nagasaki University, 3. Kurume College)
10:30 AM - 10:45 AM

[2C06] Computational Screening of Bimetallic Alloys for Methane Activation

○Takashi Kamachi[1], Masataka Yoshida[2], Yuta Tsuji[3], Kazunari Yoshizawa[3] (1. Fukuoka Institute of Technology, 2. Tokyo Institute of Technology, 3. Kyushu University)
10:45 AM - 11:00 AM

[2C07] Propane dehydrogenation over metal hydrides

○Zen Maeno[1], Shunsaku Yasumura[2], Xiaoming Hu[2], Takashi Toyao[2], Ken-ichi Shimizu[2] (1. Kogakuin University, 2. Hokkaido University)
11:00 AM - 11:15 AM

[2C08] Low-temperature oxidation of methane using platinum oxide catalyst and synthesis of hydrogen cyanide using an alumina-supported platinum catalyst

○Atsushi Takagaki[1], Tatsuya Yamasaki[1], Yuta Tsuji[1], Kazunari Yoshizawa[1], Junko Matsuda[1], Tatsumi Ishihara[1], Kyoko Bando[2], Tetsuya Shishido[3] (1. Kyushu University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 3. Tokyo Metropolitan University)

11:15 AM - 11:30 AM

Methane reaction catalysts

[2C09-2C12] Methane reaction catalysts (3)

Chair:Tetsuya Shishido(Tokyo Metropolitan Univ.)
1:00 PM - 2:15 PM Room-C (12B Conf. room)

[2C09] [Invited] Designing methane oxidation catalysts via catalysts informatics

○Keisuke Takahashi[1] (1. Hokkaido University)

1:00 PM - 1:30 PM

[2C10] Data-driven catalyst discoveries based on high-throughput experimentation -Implementation in oxidative coupling of methane-

○Toshiaki Taniik[1] (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology, Graduate School of Advanced Science and Technology)

1:30 PM - 1:45 PM

[2C11] Low-temperature oxidative coupling of methane over Ce-MFI-supported metal catalysts

○Ryota Osuga[1], Atsushi Neya[1], Motohiro Yoshida[1], Mizuho Yabushita[1], Shuhei Yasuda[2], Sachiko Maki[1], Kiyoshi Kanie[1], Toshiyuki Yokoi[2], Atsushi Muramatsu[1] (1. Tohoku University, 2. Tokyo Institute of Technology)

1:45 PM - 2:00 PM

[2C12] Development of Cu zeolite catalysts for direct oxidation of methane to methanol and investigation of catalytic reaction mechanism

○Junya Ohyama[1], Yuka Tsuchimura[1], Hiroshi Yoshida[1], Masato Machida[1], Shun Nishimura[2], Keisuke Takahashi[3] (1. Kumamoto University, 2. Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST), 3. Hokkaido University)

2:00 PM - 2:15 PM

Methane reaction catalysts

[2C13-2C17] Methane reaction catalysts (4)

Chair:Tomohiro Yabe(The Univ. of Tokyo)
2:30 PM - 3:45 PM Room-C (12B Conf. room)

[2C13] Investigation of active site structure in Cu-CHA for direct synthesis of methanol from methane

○Yuka Tsuchimura[1], Junya Ohyama[1], Hiroshi Yoshida[1], Masato Machida[1] (1. Kumamoto University)

2:30 PM - 2:45 PM

[2C14] Design and synthesis of zeolite catalyst for production of hydrocarbons from methane via methanol

Kengo Nakamura[1], Peipei Xiao[1], Shuhei Yasuda[1], Takeshi Matsumoto[1], Ryota Osuga[2], Mizuho Yabushita[2], Atsushi Muramatsu[2], ○Toshiyuki Yokoi[1] (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Tohoku University)

2:45 PM - 3:00 PM

[2C15] Direct oxidation of methane into formaldehyde over metal phosphate catalysts

○Keigo Kamata[1], Aoi Matsuda[1], Haruka Tateno[1], Kazuhiko Obara[1], Michikazu Hara[1] (1. Tokyo Institute of Technology)

3:00 PM - 3:15 PM

[2C16] Partial Oxidation of Methane to Oxygenates by Oxygen Transfer at Palladium and Ruthenium Bimetal Oxide

Zhao Ming[1], Song Yang[1], Higashikubo Daiki[1], Moriyama Masanaru[1], Imai Hiroyuki[1], Bando Kyoko[2], Takagaki Atushi[3], ○Xiaohong Li[1] (1. Faculty of Environmental Engineering, The University of Kitakyushu, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology , 3. Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University)

3:15 PM - 3:30 PM

[2C17] Selective oxidation of methane to formaldehyde over supported Cu-W catalyst

○Hiroki Iwai[1], Junya Ohyama[1], Hiroshi Yoshida[1], Masato Machida[1] (1. Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University)

3:30 PM - 3:45 PM

Methane reaction catalysts

[2C18-C21] Methane reaction catalysts (5)

Chair:Junya Ohyama(Kumamoto Univ.)
4:00 PM - 5:00 PM Room-C (12B Conf. room)

[2C18] Selective methane oxidation catalyzed by supported iron oxide subnanoclusters prepared

from a diiron-introduced polyoxometalate precursor

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

4:00 PM - 4:15 PM

[2C19] Oxidative Reforming of Methane over Zeolite-Supported Metal Catalysts

○Hirokazu Kobayashi[1,2], Lingcong Li[2], Kazuya Kato[2,3], Atsushi Fukuoka[2,3] （1. Komaba Institute for Science, Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, 2. Institute for Catalysis, Hokkaido University, 3. Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University）

4:15 PM - 4:30 PM

[2C20] Influence of Al atoms' distance contained in Co/MFI zeolite on methylation of benzene with methane

○Etsushi Tsuji[1], Nobuki Ozawa[2], Keigo Kanehara[1], Hitoshi Matsubara[1], Akiho Otsuka[1], Satoshi Suganuma[1], Momoji Kubo[2], Naonobu Katada[1] （1. Tottori University, 2. Tohoku University）

4:30 PM - 4:45 PM

[2C21] Enhancement of selectivity and rate of methylation of benzene with methane on Co/MFI catalyst by controls of gas phase composition

○Taiga Sakamoto[1], Akiho Otsuka[1], Hitoshi Matsubara[1], Etsushi Tsuji[1], Satoshi Suganuma[1], Naonobu Katada[1] （1. Tottori University）

4:45 PM - 5:00 PM

Natural resource exploitation

[2B01-2B04] Natural resource exploitation (3)

Chair:Masanori Kurihara(Waseda Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 10:00 AM Room-B (12C Conf. room)

[2B01] Trial of automated cuttings description based on image recognition

○Yuta Mizutani[1], Takuya Harada[1], Takashi Nanjo[2], Takuya Ishimaru[2], Yoshitami Fujisawa[3], Shota Inoue[3], Hirotaka Sakai[3], Kenta Watanabe[3] （1. JX Nippon Oil &Gas Exploration Corporation, 2. Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, 3. ITOCHU Techno-Solutions Corporation）

9:00 AM - 9:15 AM

[2B02] Numerical methods using Deep Neural Network in airborne electromagnetic exploration

○Takumi Ueda[1], Tamaki Nishino[1], Kengo Nakanishi[1] （1. Waseda University）

9:15 AM - 9:30 AM

[2B03] Development of wellbore stability analysis model cosidering discontinuity in shale formations

○Sata Tetsu[1], Furui Kenji[2] （1. Waseda University, 2. Graduate School of Creative Science and Engineering, Waseda University）

9:30 AM - 9:45 AM

[2B04] Transition of Environmental and Social Management Measures, and Initiatives as a Business Operator

Taiki Inoshita[1], ○Ryohei Anzai[1], Yasuaki Kigushi[1] （1. INPEX Corporation）

9:45 AM - 10:00 AM

AI 画像認識技術によるカッティングス記載自動化の試み

（JX 石油開発*・JOGMEC**・CTC***）○水谷（みずたに） 雄太（ゆうた）*・原田（はらだ） 拓哉（たくや）*・南條（なんじょう） 貴志（たかし）**・
石丸（いしまる） 卓也（たくや）**・藤澤（ふじさわ） 好民（よしたみ）***・井上（いのうえ） 翔太（しょうた）***・酒井（さかい） 博隆（ひろたか）***・渡辺（わたなべ） 健太（けんた）***

1. 緒言

坑井現場では、掘削時の岩片（カッティングス）を顕微鏡で観察し、その特徴をレポートでまとめる「カッティングス記載」作業がある。凡例と見比べて記載内容を決めるが、技術者の目と感覚に依るところが大きく、レポート内容は属人的なものとなっている。また、技術者は非常に多忙であり、空き時間を見つけて本作業を進めているのが現状である。本発表では、上記二点の課題意識から、属人性の低減および作業効率化を目指し、画像認識技術によってカッティングス記載業務の自動化を試みた。

2. 手法

本検討では画像認識技術を適用するため、視覚から判断できるカッティングス記載項目の自動化を試みた。具体的には、カッティングスの顕微鏡画像を入力として、岩相（岩石種の割合）、色調（各岩石種の色）、粒度（砂岩粒子の大きさ）、淘汰度（粒度のそろい具合）、球形度（砂岩粒子の形状がどれだけ球形か）および円磨度（砂岩粒子の角がどれだけ丸まっているか）の 6 項目の自動評価を試みた。

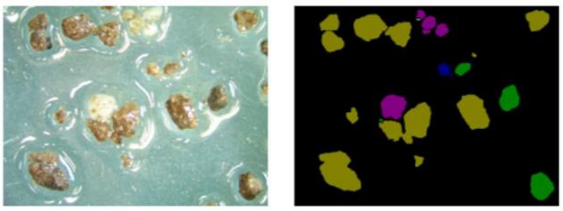
評価手順としては、まず、顕微鏡画像中の岩片、粒子の形状を高分解能に抽出し、どの岩石種に対応するかクラス分類する（図 1）。今回は、セマンティックセグメンテーションと呼ばれる深層学習による画像認識技術を採用し、岩片の抽出およびクラス分類を行った。このクラス分類結果に対して、画像解析、統計処理等を適用すれば、上記 6 項目が評価できる。例えば、岩石種ごとに画像中に占める面積を算出し、その割合を計算すれば、その結果が岩相評価結果となる。

3. 成果と課題

前項のアルゴリズムをもとに、岩相評価など 6 項目を自動評価できるソフトウェアを開発した。ただし、本ソフトウェアを用いた岩相評価結果と実際のカッティングスレポートを比較すると、評価結果に乖離があった。その原因の一つとして、画像中の岩片を岩石種に応じてクラス分類する深層学習モデルに用いた教師データが挙げられる。本検討では、5 名の技術者が教師データを作成したが、技術者間で評価が分かれる粒子もあり、データセットとして整合していない可能性が示唆された。

評価結果の精度に関する課題はあるが、本ツールの運用法としては、業務支援ツールとして活用することが一つ考えられる。具体的には、本ツールで簡易的に評価し、技術者が QC した上でレポートを作成するという作業フローである。当初課題であった業務効率化、属人性の低減につき、改善が期待できるだろう。

図 1 ：（左）入力する顕微鏡画像、
（右）各粒子を岩石種に応じて分類した結果
黒：背景、紫：石英粒子、黄：砂岩、
緑：シルト岩



謝辞
本事業は JOGMEC「石油天然ガス開発事業におけるデジタル技術適用に関する研究支援事業」の補助を受け、実施いたしました。記して感謝申し上げます。

電磁探査における深層ニューラルネットワークを用いた逆解析の適用可能性

（早稲田大学 創造理工学部*）○上田匠（うえだたくみ）*，西野玉城（にしのたまき）*，中西賢吾（なかにしけんご）*

1. 研究概要

空中電磁探査法（Airborne EM : AEM）は，空中からヘリコプターなどを用いて，地下情報を含む電磁場を測定する電磁探査法である．通常，観測データに対して正則化非線形最小二乗法などの逆解析によって地下比抵抗構造を推定するが，データ数が多いため解析には時間を要し，また，悪条件問題のため初期モデル依存などの課題がある。本研究では深層学習の一種を用いた電磁探査の逆解析手法 [1)]を開発し，国内の地熱地帯における AEM 探査の解析に適用して評価を行った。

2. 観測データと深層学習による解析

独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構(JOGMEC)による AEM データ [1)]に対して，深層学習解析コード [2)]を開発して逆解析を実施した。電磁探査の観測データと飛行高度を未知数（既知変数）とし，地下比抵抗値を目的変数（未知変数）としたネットワークモデルを構築した。本研究ではネットワークモデルとして DNN と CNN を結合させたモデルを実装している。また，教師データとしては，乱数を用いて様々な比抵抗値の地下構造を 40000 データセット用意し AEM に対応した人口データを生成し学習に利用した。テストデータに対する損失関数が十分減少することを確認した上で，北海道登別地域で JOGMEC が取得した AEM データに対して逆解析を適用した。

3. 結果と考察

図 1 に，JOGMEC が取得した AEM データ（北海道・登別地域）に対する，本研究で開発した DNN+CNN 及び既存手法 [1)]の逆解析結果を示す。解析結果断面の下端（黒点線）は電磁応答の浸透深度の目安とされる探査深度(Depth of Investigation, DoI）である。

地表から 200m程度までは 500Ωm以上の高比抵抗領域が広がり，その下部には 200Ωm程度の低比抵抗部が存在しているという構造が，DNN+CNN 及び既存手法のいずれでも同様の傾向として確認できる。DNN+CNN による解析は，学習時間を含めても既存の非線形最小二乗法よりも数10～100倍以上高速であり，初期モデルにも依存しない。よって，多量の観測データを扱う AEM の逆解析手法として有効であると考えられる。

謝辞

AEM データの利用と解析結果の発表を了承いただいた JOGMEC に御礼申し上げます。

1) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構（2017): 平成 28 年度「地熱資源ポテンシャル調査のための広域空中物理探査」業務報告書
2) 西野玉城・上田匠（2021）: 深層ニューラルネットワークを用いた周波数領域空中電磁探査データ逆解析の改良と実装，公益社団法人物理探査学会学術講演会講演論文集, 145, 17–20.

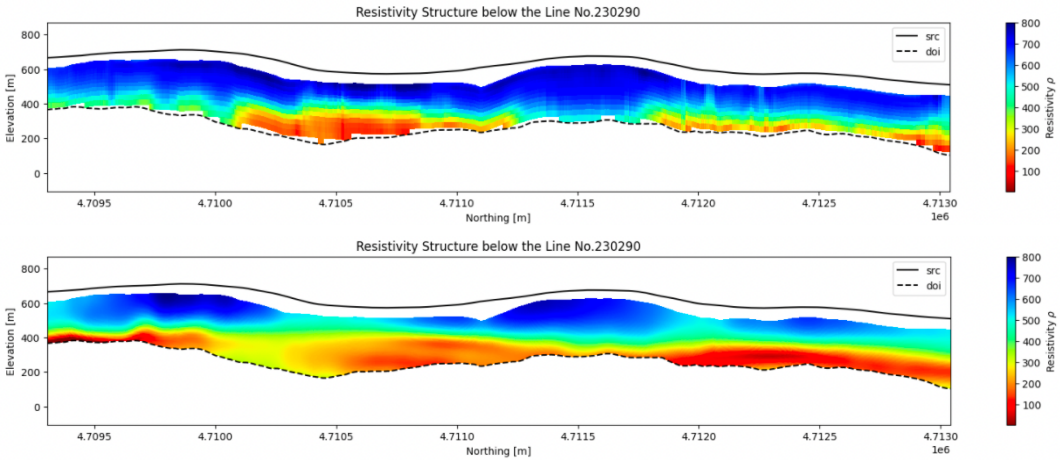


図 1 JOGMEC による AEM データに対する逆解析結果（上）開発した DNN+CNN（下）既存の非線形最小二乗法

頁岩層の不連続面分布を考慮した坑井安定性解析モデルの開発

（早稲田大学*）○佐田 哲*・古井 健二*

1. 緒言

頁岩層の掘削では、坑壁崩壊や逸泥などの掘削障害が数多く報告されており、頁岩に含有される節理や層理、き裂といった弱面の分布や力学的特性が坑壁安定性に大きな影響を与えることが指摘されている（山本,2000）。本研究では、層理面を有する岩盤についてクラックテンソル理論を用いて等価連続体へ置換し、有限要素法モデルによる坑井安定性解析を行い、様々な応力状態、クラックの走向・傾斜において、安全に掘削するための泥水比重条件について検討を行った。

2. 研究手法

2.1 クラックテンソル法を用いた三次元有限要素法モデル

Oda ら（1984）は、力学的弱面が均質に分布する岩盤について、巨視的な応力とひずみの関係から、弱面を有する岩盤を等価な異方性弾性体として定式化するクラックテンソル法を提案した。

本研究では、クラックテンソルを導入した応力ひずみ関係式を汎用の有限要素法プログラムへ導入し、坑井周辺の応力や変位の計算と岩盤の破壊判定を行うモデルを開発した。き裂を含む岩石の一軸圧縮試験の解析解と比較することで、数値モデルの妥当性を確認した。

2.2 最適泥水圧の検討

貯留層内に、任意の方向の層理面が一様に分布し、解析領域の中心に坑井が位置すると仮定しモデルを設定した。岩石の基質部と層理面には、内部摩擦角やせん断強度などの破壊判定で使用される力学的パラメータを個別に設定し、坑壁の表面には泥水圧による荷重を負荷し、岩石の破壊を生じる最小泥水圧の大きさを算出した。また、弱面の傾斜を 0～90 度、走向を 0～360 度の間で変化させ、最小泥水圧がどのように変化するかについて考察した。

3. 結論および考察

層理面の傾斜を 0～90 度に変化させ、走向を 0 度に固定した場合の最小泥水圧を図 1 に示す。傾斜角が 0～30 度までは岩石の基質部で破壊を生じたため、最小泥水圧は一定の値となっている。層理面の傾斜角が 40～90 度のケースでは、傾斜が大きくなるにつれて層理面で破壊が起こりやすくなり、最小泥水圧の値が大きくなることが分かった。一軸圧縮試験の解析解では、軸荷重方向に対してき裂の傾斜角が 60 度付近のとき、破壊に必要となる軸荷重の値が最小となることが知られている。しかし、坑壁の安定性解析においては、坑壁周辺の応力集中の影響で岩石破壊が発生する場所が層理面の走行や傾斜で複雑に変化するため、傾斜角が大きくなるにつれて、坑壁の安定性が低下する結果となった。これらの結果より、層理面の傾斜・走向は坑井周辺の岩石の安定性に大きな影響を与えることと、地圧の大きさや層理面の幾何学的特性の組み合わせで最適な泥水圧が変化することが示唆された。

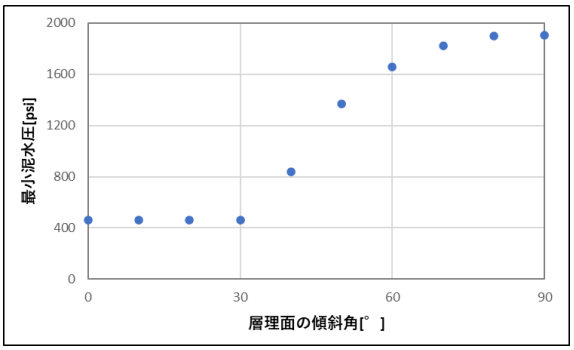


図 1 層理面の傾斜角と最小泥水圧の関係

1) 山本晃司、2000、石油開発における孔壁不安定に対する取り組み、石油技術協会誌.
2) Masanobu Oda、1984、Similarity rule of crack geometry in statistically homogeneous rock masses、Mechanics of Materials 3.

環境社会管理の変遷及び資源開発事業者としての取組み

(株式会社 INPEX)○安齋竜平・井下太貴・木櫛安哲

1. はじめに

環境問題は、産業革命以降の経済や社会の急速な発展に伴う局所的な環境汚染から、酸性雨、熱帯雨林減少、気候変動、海洋汚染といった地球的規模の環境問題へと変遷している。これに伴い、環境政策も、特定の排出源に対して排出基準を定めて遵守を義務付ける直接規制的手法から、事業者の自主的取組みを推進する施策手法に変遷している。特に、地球的規模の環境問題への対応においては、事業者による自主的取組みが重要な要素と認識されており、昨今の SDGs、ESG 投資、TCFD や TNFD 等の非財務情報開示の潮流を生み出していると言える。

係る状況下、石油・天然ガス開発事業者としての環境社会管理の取組みについて紹介する。

2. コーポレートにおける環境社会管理

当社では、環境安全方針を上位文書とする HSE マネジメントシステム（以下、HSE MS）を構築している。コーポレートにおける環境社会管理については、この HSE MS の下、方針に基づいたコーポレート環境目標を設定し、この目標達成のためのコーポレート環境管理計画を策定し、実行することで全社的な環境社会管理を推進している。

当社は、日本、オーストラリア、インドネシア、UAE、米国でオペレータ事業を展開しており、事業のフェーズ、立地環境、適用される環境法規制も異なる。したがい、各事業拠点で特定された環境リスクと共に、当社における全社的な環境に関する重要課題（マテリアリティ）を勘案の上、各事業拠点の環境担当と密に協議・連携し、全社的な目標や計画を策定し、実行している。

3. プロジェクトにおける環境社会管理

当社の各プロジェクトでは、コーポレートの HSE MS の要求事項に従う形でプロジェクトの HSE MS を構築し、これを運用している。HSE MS の構成要素のうち、リスク管理はプロジェクトの HSE を推進する上で重要な要素であり、環境社会管理においても同様である。

プロジェクトにおける環境社会のリスク管理手法としては、ENVID（Environmental Impact / Risk Identification）や環境社会影響評価（以下、ESIA）がある。特に、新規開発プロジェクトでは、ESIA の実施を求められるが、当社では、事業実施国における ESIA 法制度の要求事項のみならず、当社が自主基準としている IFC Performance Standards の要求事項も考慮した ESIA を実施し、本影響評価結果に基づき、環境面や社会面の管理計画、並びにモニタリング計画を策定、実行している。

上述のとおり、当社は、日本国内のみならず、海外においてもオペレータ事業を展開しているが、海外においては、従来からの大気、水質、騒音、廃棄物等の環境面に関する管理だけでなく、生態系や生物多様性、さらに、場合によっては少数民族等についても十分な配慮が必要となる。

また、既存プロジェクトにおいても、操業に伴う環境リスクを定期的に特定、分析及び評価し、対応状況をレビューしており、これら一連の活動を管理計画に含めて管理している。

4. 地球環境課題への対応を見据えた管理へ

上述のとおり、当社では、事業活動に伴う環境面や社会面への負の影響の回避・低減に努めてきているが、今後は、ミティゲーションヒエラルキーに基づき、正の影響（ポジティブインパクト）の創出にも注力していく必要があると考えている。また、気候変動、生物多様性、水リスク等の地球環境課題に適切に対応するために、当社事業における「リスクと機会」を特定し、全社的な取組みを推進することで、資源開発事業者として、持続可能な開発に資することを目的としている。

Natural resource exploitation

[2B05-2B09] Natural resource exploitation (4)

Chair:Tomoyuki Suzuki(JX Nippon Oil &Gas Exploration Corp.)

Fri. Oct 28, 2022 10:15 AM - 11:30 AM Room-B (12C Conf. room)

[2B05] A quantitative approach to evaluate the effect of temperature and homogenizing conditions on crude oil emulsion stability

○Xingjuan Hao[1], Mai Shimokawara[2], Yoshitake Kato[2], Ryuta Kitamura[2], Yogarajah Elakneswaran[1] （1. Hokkaido University, 2. JOGMEC）

10:15 AM - 10:30 AM

[2B06] Influence of inorganic solids on the formation and stability of crude oil emulsions as a function of temperature history

○TOKIMA HATTORI[1], Xingjuan Hao[1], Yoshitake Kato[2], Mai Shimokawara[2], Ryuta Kitamura[2], Yogarajah Elakneswaran[1] （1. Hokkaido University, 2. JOGMEC）

10:30 AM - 10:45 AM

[2B07] MIC cases and immersion tests of metals in industrial water of LNG reciving plant

○Toshiyuki Sunaba[1], Hirotaka Mizukami[1], Satoshi Wakai[3], Yasuyuki Miyano[2] （1. INPEX Corpoiration, 2. Akita University, 3. JAMSTEC）

10:45 AM - 11:00 AM

[2B08] Crisis management at INPEX

○Atsuhiro MOROE[1], Takahiro TERANISHI[1], Masaki INOUE[1] （1. INPEX CORPORATION）

11:00 AM - 11:15 AM

[2B09] Considering history of Japan's oil development industry

○Masaru Ihara[1] （1. JOGMEC）

11:15 AM - 11:30 AM

A quantitative approach to evaluate the effect of temperature and homogenizing conditions on crude oil emulsion stability

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

1. Introduction

Water-in-oil (W/O) emulsion is highly undesirable in petroleum industry as it can cause pressure drop, pump malfunctions, enhanced corrosion of processing equipment, production capacity decrease, overused consumption of transportation energy, and cleanup difficulties. Many studies were carried out to analyze factors affecting crude oil emulsion stability. However, most studies were limited to ideal model oil. Few studies have evaluated emulsion stability quantitatively as well. There is still a lack of understanding on crude oil emulsion stability and influencing factors. In this study, the effect of temperature and homogenizing conditions on emulsion stability was quantitatively evaluated for different kinds of crude oils.

2. Experimental

Four types of crude oils (Oil A, Oil B, Oil C, and Oil D) with different properties and de-ionized (DI) water were used. Crude oil emulsion was prepared at oil volume ratio of 10%. The emulsion was formed by homogenizing crude oil with DI water under different conditions including temperature, homogenizing speed, and homogenization time. Thereafter, the samples were allowed to rest at the corresponding temperature for 24 h, and then the resolved water was separated by centrifugation at the speed of 10,000 rpm for 5 minutes. The volume of resolved water was measured for evaluating emulsion stability quantitatively. Moreover, the W/O emulsions obtained after centrifugation were observed by microscopy.

3. Results and Discussion

The stability of crude oil emulsion was significantly affected by temperature and homogenizing conditions, which can cause the amount of resolved water in oil emulsion systems (Fig.1.). It means that the lower percentage of Resolved water indicates the higher crude oil emulsion stability. With increasing the temperature (20℃~50℃), the stability of emulsion formed by different oils changed in different trends, which was considered due to the changes of interfacial tension and crude oil viscosity. The interfacial tension changes mainly depend on crude oil properties, especially total acid number (TAN) and total base number (TBN). It should be noted that increasing homogenizing speed produced more external energy for emulsion formation and consequently its stability. Fig. 2 shows Oil A W/O emulsions formed at different homogenizing speeds. Higher external energy contributed to more emulsion particles formed and stabilized.

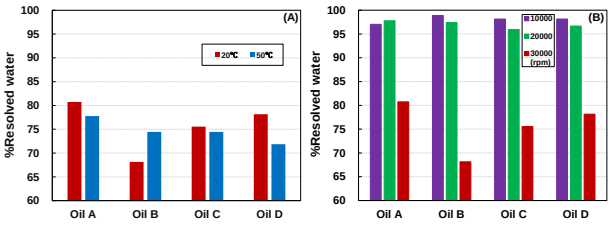


Fig.1. Variation of %Resolved water in different systems with condition changes. (A) temperature; (B) homogenizing speed

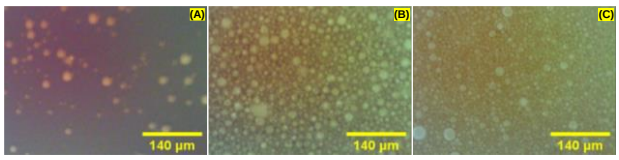


Fig.2. Micrographs of W/O emulsion obtained after centrifugation formed by Oil A at different homogenizing speeds. (A) 10,000 rpm; (B) 20,000rpm; (C) 30,000 rpm

保管温度の変化に伴う無機粒子の存在下における原油エマルジョンの生成と安定性

（北海道大学*・JOGMEC**）○服部秋真*・Xingjuan. Hao*

加藤是威**・下河原麻衣**・北村龍太**・Yogarajah. Elakneswaran*

1. 緒言

日本では安定供給を目的とした国家による原油備蓄が行われている。そんな原油備蓄における課題の一つに原油―水系エマルジョンの生成がある。この現象はタンク内に洗浄水が混入することや移送時に原油が攪拌されること等を原因としており、備蓄原油の有効体積の低下、圧力変化等による設備損傷の一因となる。これらへの対策のためエマルジョン生成に関わる因子の理解が必要である。エマルジョンは pH、イオン強度、温度など様々な要因に左右されることが報告されており [1)]、岩石鉱物由来等の無機粒子の存在がエマルジョンの安定化に大きな役割を果たすことも知られている。本研究では無機粒子の存在に着目し、粒子が原油表面に吸着することによって、エマルジョンに与える影響を評価した。

2. 実験

2.1 試料

本研究では原油と溶液の体積割合を 1:9 として作成したエマルジョンを使用した。無機粒子として Kaolinite と Calcite の 2 種類を用いた。

2.2 実験方法

作成したエマルジョンを対象に遠心分離試験を行うことにより、エマルジョン層の高さ及び分離水の体積を評価した。エマルジョン生成後の温度条件の変更(20℃, 50℃)、無機粒子(Kaolinite, Calcite)の添加による計 4 種類のエマルジョン生成量の時間経過に伴う変化を調査した。さらにこれら実験結果をもとに、分散層の凝集速度定数 k を導入し、エマルジョン層の時間変化のモデリングを行った。

2.3 モデル概要

提案されているエマルジョン層に含まれる分散相である溶液の流出に注目した下記の微分方程式 [2)] を本実験の条件へ適応させ、モデリングを行った。

$$\frac{dM_w}{dt} = m_{w,out}$$

$$m_{w,out} = kAh\emptyset(t)\rho \cdots (*)$$

M_w：時間 t でのエマルジョン層中の分散水質量
$m_{w,out}$：エマルジョン層から排出される水の質量流量
k：エマルジョン層中の溶液の凝集速度定数
A：エマルジョン層の断面積
h：エマルジョン層の高さ
$\emptyset$：エマルジョン層中の含水率
ρ：溶液の密度

上式を解き、t=0 における高さを 1 とした時間 t におけるエマルジョン層の無次元高さを算出した。

3. 実験結果及び考察

各時点におけるエマルジョン層の高さについて実験値とモデルによる計算値を Figure1 に示す。エマルジョン生成後間もない時点ではモデルと実験値の乖離が大きくなっている。本モデルではエマルジョン層の崩壊のみに注目した方程式を用いたが、早期段階ではエマルジョンの崩壊と追加生成が並行して生じているためにこの乖離が生まれたと考えられ、モデルの改良が必要である。定数 k を除く変数はすべて実験値であり、それらの値を基に、フィッティングによって凝集速度定数を決定している。この定数は Figure1 においてモデルの傾きを決定する大きな要因である。また式(*)よりこの値が大きいほどエマルジョンの脆弱性が高いことが示唆される。したがって凝集速度定数の増加を伴う、つまりグラフの傾きが大きくなる温度上昇及び、Kaolinite の添加はそれぞれ原油の粘性の低下、分散層の凝集促進により、エマルジョンの不安定化に寄与していると考察した。対して正の表面電荷を持つ Calcite の添加は原油-水界面への吸着により、エマルジョンを安定化させる要因になると結論付けた。

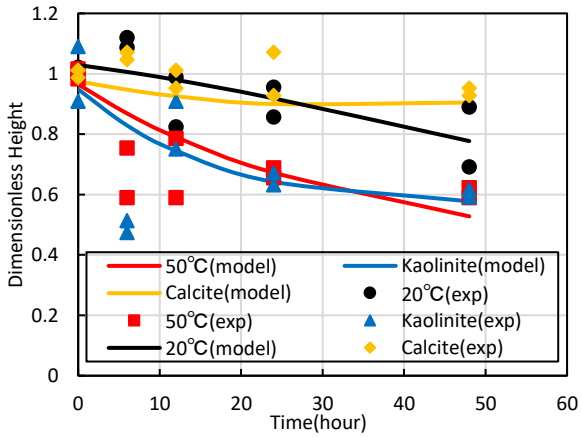


Figure1. 時間経過によるエマルジョン生成量の変化

1) A. Sadia et al. 石油技術協会誌, 86, 423-424 (2021)
2)Michaela K. McGurn, et al. The Canadian journal of chemical engineering (2017)

LNG 基地における工業用水で発生した微生物誘起腐食事例と浸漬試験

(INPEX*, 秋田大**, JAMSTEC***) ○砂場敏行*, 水上裕貴*, 宮野泰征**, 若井暁***

1. 緒言

LNG 受入れ基地の工業用水設備系において，炭素鋼やステンレス鋼に腐食が発生した．腐食が発生した環境条件や腐食の形態から MIC(微生物誘起腐食)と推定された．本発表では，腐食事例と実機で行った浸漬試験を報告する．

2. 腐食事例

Fig. 1 に示す SUS403(16Cr-0Ni)製の弁体と鋳鉄(FCD-S)製の弁箱で構成された逆止弁では，SUS403 ではすき間腐食が， FCD-S に局部及び全面腐食が発生した．その他，炭素鋼製熱交換器では局部腐食が，ステンレス製熱交換器ではすき間腐食が生じた．

Fig.1 逆止弁腐食状況(左: SUS403，右: FCD-S)

工業用水は河川水由来で, 塩化物イオン 30 ppm, pH7.4, 導電率 20 mS/m と一般的な工業用水の基準を満たした淡水であり，ステンレス系材料では腐食が生じないマイルドな環境である．しかし，工業用水系の設備は 40 ℃程度で微生物が繁殖しやすい温度域であった．そこで，工業用水系の腐食模擬と腐食機構の解析を目的とした現場での長期浸漬試験を行った．

3. 浸漬試験

試験材として FCD-S, 亜鉛メッキ鋼板, SS400, SUS(403，304，316) を用いた．試験片は板状(20×50 mm)とし 600 番まで湿式研磨した．試験片は工業用水の受水ピット水面より 1.5 m 以深に浸漬した．また，一部材料においては腐食電位測定も実施した．浸漬後 1，3，6，14，22 ヶ月経過後に試験片を回収, ASTM G1-03 に準拠し腐食生成物を除去し，重量測定および表面観察を実施した．また，別途試験片表面に付着した微生物を回収し DNA を指標とした群集構造解析を行った．

4. 浸漬試験結果及び考察

浸漬期間 22 ヶ月での腐食速度は，FCD-S および SS400 ともに全面腐食速度が 0.1 mm/y 強であり，特段高い値とはならなかった．また SUS403 では Fig. 2 および 3 に示す激しい局部腐食が認されており，実機での腐食が再現された．孔食内部の腐食形態は一様ではなく，異なる腐食形態が観察された．これら腐食形態の違いが微生物による腐食かは特定できなかったが，孔食内部における硫黄(S)の濃縮が EPMA 分析より確認されたことから SRB(硫酸塩還元菌)等の微生物が関与したと推察される．

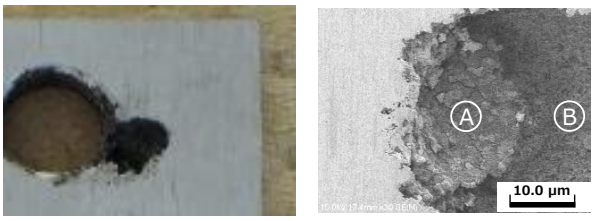


Fig. 2 浸漬 6 ヶ月後の SUS403 表面と SEM 像

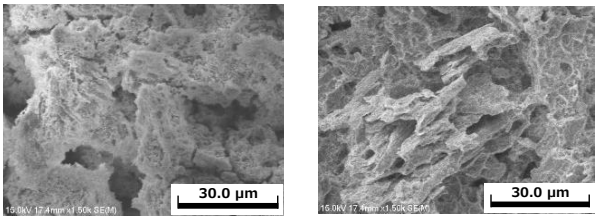


Fig. 3 局部腐食内部の SEM 像(左: Ⓐ，右: Ⓑ)

FCD-S や SS400 の微生物群集構造解析から，鉄酸化能を持つ *Dechloromonas* 属細菌が環境水より多く検出された. また, 局部腐食した SUS403 と目立った腐食が無かった SUS304 とでは異なる微生物群集構造が確認された．

5. まとめ

- 実機プラントの工業用水に炭素鋼およびステンレス鋼の長期浸漬試験を実施し，実際の MIC を再現された．
- SUS403 の孔食内部では SRB 等によると推定される硫黄の濃縮と SUS304 と異なる群集構造が確認された．

INPEX における危機管理の取り組みについて

（株式会社 INPEX　HSE ユニット）○諸江功裕（もろえあつひろ）・寺西孝裕（てらにしたかひろ）・井上正喜（いのうえまさき）

1. はじめに

株式会社 INPEX は、エネルギーの開発・生産・供給を持続的な形で実現するため、豪州やアブダビ、新潟など世界 20 数か国で探鉱・開発・生産プロジェクト等各種事業を展開している。近年の気候変動問題や低炭素社会への移行という経済社会の大きな変化の波が押し寄せる中、業務の中核であった石油・天然ガス上流事業に加えて CC(U)S や水素等新たな事業分野に取り組んでいる。この中でも、引き続き事業の安全確保及び環境保全が最優先との姿勢のもと、全社一丸となって HSE の取り組みに取り組んでいる。本発表では、安全確保及び環境保全を達成するため当社がどのように危機管理に取り組んでいるか紹介する。

2. 石油業界の危機管理の取り組み

2010 年のメキシコ湾原油流出事故を契機として、業界団体の IPIECA と IOGP は、業界 19 社協力のもと Joint Industry Program を立ち上げた。当社も参画したこの取り組みの中では、事故の教訓を踏まえて再発防止や効果的な対応の知見が整理され、Good Practice Guidelines や Technical Reports が発行された。特に緊急時対応の枠組みについては、米国由来の緊急時対応の仕組みである Incident Command System（ICS）が事故対応上非常に有効に機能したことを受け、業界標準として、各社が ICS を踏まえた緊急時対応の仕組みを導入することが推奨された。

3. INPEX の危機管理体制

上記で紹介した国際的な取り組みを踏まえ、当社でも ICS を取り入れた危機管理体制を準備している。当社では HSE マネジメントシステムを整備して Health、Safety 及び Environment に関して各事業体を管理している。危機管理も HSE が所掌しており、「緊急時対応要領」という文書を整備して各事業体が取り組むべき要求事項を取りまとめている。各事業所はその要求事項に基づき、事業所の特性に応じた緊急時対応文書を整備している。当社危機管理の代表的な特徴として①Tiered Response、また上記②ICS によるオールハザードアプローチが挙げられるため、特にこれらの内容について紹介する。また各種緊急時対応文書の策定や定期的な訓練の実施、COVID-19 対応や 2019 年の台風 19 号といった当社における取り組み・実対応についても、その内容を紹介する。

4. 新たな脅威への備えの強化

2021 年に米コロニアルパイプラインがサイバー攻撃を受けて操業が停止したように、サイバー空間からの攻撃による操業停止については、エネルギー業界もその標的の一つとなっている。当社ではこうした事象を危機管理上の新たな脅威と捉えて万が一の備えを強化しており、こうした取り組みについて内容を紹介する。

当社ではエネルギーの安定供給という社会的使命を果たすため、引き続き危機管理の強化についても積極的に取り組んでいく。（了）

2B09 日本の石油開発産業史を考える

Considering history of Japan's oil development industry

（石油天然ガス・金属鉱物資源機構） ○伊原 賢（いはら まさる）

日本書紀に「天智7年（668年）、越の国（現在の新潟県）からもえる水・もえる土が近江大津宮に献上された」とある。その後、石油が実際に燃料やエネルギー源として認識され、活用され始めたのは、19 世紀後半以降となる。電灯が普及する 20 世紀初頭ころには、製造産業の工業化が進み、エネルギー源が石炭利用の蒸気機関から石油を燃料とする内燃機関に転換し、石油の需要が飛躍的に増え始めた。石油の重要性が認識され始めたのである。

我が国の近代的石油開発の黎明期は、以下にまとめられよう。

◆1871 年：石坂周三が「長野石炭油会社」を設立。米国から綱式掘削機を 2 基購入し、1873 年、日本で最初の石油掘削を長野善光寺の北方にて実施、結果は不成功。

◆1872 年：明治政府の大鳥圭介が米国石油産業を視察。

◆1876 年：ライマン(B. S. Lyman) による日本国内の油田調査の開始。

◆1888 年：日本石油設立。

◆1891 年：日本石油が、新潟県尼瀬海岸にて綱式機械掘りにより出油し、日本における近代石油産業の誕生。

第 1 次世界大戦では、飛行機、戦車の登場、戦艦（蒸気機関から内燃機関）の登場により、石油はますます必要不可欠な戦略物資となった。そして、第 2 次世界大戦になると、戦略物資となった石油が戦争のきっかけの一つともなったのである。

第二次世界大戦後の石油産業では、南方へ動員された石油技術者の帰国、と米軍占領時代(1945 年～1952 年)に占領軍司令部(GHQ)の天然資源局(NRS)による指導が特筆される。

1955 年以降の展開に目を移すと、同年、石油及び可燃性天然ガス資源開発促進委員会（PEAC）による「石油資源総合開発に関する答申」に基づく「国内石油及び可燃性天然ガス開発 5 ヵ年計画」が開始され、1958 年にアラビア石油、1961 年に石油鉱業連盟が設立された。

先人の努力の賜物となる日本の主な油・ガス田を示す。

1970 年代に入ると、日本企業の海外の油・ガス田開発は東南アジアや中東を中心に展開した。著者は 1995 年から 1999 年にかけて、UAE のザクム油田で洋上現場作業や油層シミュレーションを通じた油層管理に従事した。毎月、油層毎の残存可採埋蔵量の計算・調整に産油国の意向を受け、細心の注意を払っていた。石油人としてモチベーションがかなり高かったことが思い出される。

第 2 次世界大戦後の石油産業は、中東の時代、産油国による石油ショック、21 世紀を迎え新たな資源ナショナリズムの台頭、エネルギー安全保障の必要性と、相変わらず石油は国際政治の中心となった。

脱炭素化社会への移行が叫ばれる現在においても、一次エネルギーにとしての化石燃料資源の存在なくして経済活動を語ることはできないとすれば、新しい油ガス田の発見のため、また、隠れた埋蔵量の発見のため、そして油ガス田の性状の正しい理解のために、新しい技術の適用だけにとどまらず、さまざまな方向から問題を解き明かす努力が今後も必要だろう。一方 2021 年後半から化石燃料をめぐる需給のミスマッチが、石油や天然ガス、石炭の同時多発的な価格上昇を引き起こした。世界では脱炭素時代、エネルギー転換に係る争奪戦は続くのだろう。「石油の世紀」とも呼ばれた 20 世紀からエネルギーの円滑な主役交代を乗り切る広角で着実な戦略は本当に描けるのだろうか。

了

Test analysis/refining process

[2D07-2D09] Test analysis/refining process

Chair:Masaomi Amemiya(Japan Petroleum Energy Center)

Fri. Oct 28, 2022 10:45 AM - 11:30 AM Room-D (12D Conf. room)

[2D07] GC analysis of trace impuriteis in alternate fuel gases using on-line sampling with thermal desorption

○Katsura Sekiguchi[1], Sadao Nakamura[1] （1. Agilent Technologies Japan, Ltd.）

10:45 AM - 11:00 AM

[2D08] Slective hydrodesulfurization over rhodium phosphide catalyst

○Yasuharu Kanda[1], Ami Miyamoto[1] （1. Muroran Institute of Technology）

11:00 AM - 11:15 AM

[2D09] Analysis of sulfurization behavior for HDS catalysts with XAFS

○Yusuke Matsumoto[1], Risa Fujino[1], Kazunari Tagawa[1], Hiroyuki Seki[1], Takeharu Sugiyama[2], Hisahiro Einaga[2], Takeshi Kubota[3] （1. JGC Catalysts and Chemicals Ltd., 2. Kyushu University, 3. Shimane University）

11:15 AM - 11:30 AM

オンラインサンプリング−加熱脱着 GC 法による代替燃料ガス中の不純物分析

（アジレント・テクノロジー）○関口（せきぐち） 桂（かつら） ・ 中村（なかむら） 貞夫（さだお）

1. 緒言

水素などの代替燃料ガスに含まれる不純物、とくに硫化水素などの硫黄化合物は燃料電池に悪影響を及ぼすため低濃度での正確な定量が必要とされている。しかし、そのままでは検出が難しいため濃縮を行ってGC 分析を行う方法が有効である。

本研究ではオンラインサンプリングと加熱脱着法により水素ガス中の硫黄化合物を sub ppb レベルまで検出・定量できるように種々の条件検討を行った。

2. 実験

ガスをオンラインでサンプリングできる Markes 社 Air Server−Kori−_Unity−xr と Agilent 社の GC−SCD を組み合わせ、分析に用いた。冷媒を用いない電子冷却や、複数の捕集剤を組み合わせることができるコールドトラップを使用して揮発性の高い硫化水素などを濃縮できる構成とした。GC 検出器として硫黄化合物以外も同時検出できるように分離カラムの出口を分岐し、SCD の他に MSD おとび FID でも実験を行った。

捕集管での分析が難しい硫化水素と、硫化カルボニル、メチルメルカプタンおよび二硫化炭素を主な対象成分として実験を行った。

3. 結果および考察

加熱脱着条件を最適化するためにコールドトラップの初期温度、最高温度、昇温レートについて実験を行った。コールドトラップの温度と化合物のレスポンスの関係を調べた結果、硫化水素とメチルメルカプタンは −20℃以下に設定する必要がある一方、硫化カルボニルとエチルメルカプタンは 10℃程度でも捕集することが可能であることが分かった。コールドトラップの初期温度と検出器の相対レスポンスの関係を図 1 に示す。

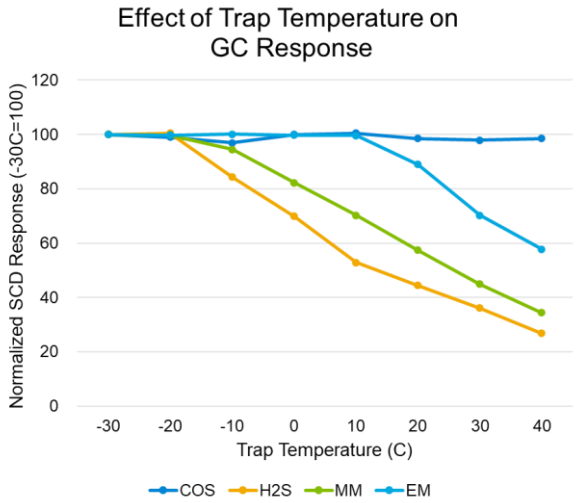


図 1. コールドトラップの温度と硫黄化合物のレスポンスの関係

コールドトラップの昇温条件は通常用いられる高速昇温（約 100℃/sec）よりも遅いレートの方がピーク形状がよく、最高温度はベースラインの上昇を抑えるために低めに設定した。

サンプル濃度と検出器レスポンス、サンプリング量と検出器レスポンスの直線性は共に良好な結果が得られた。サンプル濃度 0.5ppb,1ppb,10ppb の 3 点および 100ppb を追加した 4 点のどちらでも硫化水素で良好な直線性が得られた。0.5ppb サンプルでの S/N 比から硫化水素は 100ppt 程度まで、他の化合物は 10−50ppt 程度まで検出できることが分かった。

リン化ロジウム触媒による選択的水素化脱硫反応

（室蘭工大）○神田康晴（かんだやすはる），宮本亜未（みやもとあみ）

1. 緒言

新規水素化脱硫(HDS)触媒としてリン化物が報告されており、当研究室ではリン化ロジウム(Rh_2P)が高い活性[1)]と水素化能[2)]を有することを明らかにした。しかし、この触媒をナフサの HDS 反応に用いるとガソリンや化学原料として有用なオレフィンも同時に水素化してしまう可能性がある

Komatsu らは、RhBi 触媒が 1,4-ヘキサジエンの選択的水素化反応に対して高い2-ヘキセン選択率を示し、これは水素の拡散方向の制御および大きな Bi 原子が存在する幾何学的な効果によって説明できると報告している[3)]。これを踏まえると、Rh 触媒をリン化することでも同様にオレフィンの水素化を防ぐことができ、選択的 HDS 反応が可能になると予想した。本研究では、Rh-P 系触媒によるナフサモデル化合物としてのベンゾチオフェン(BT)および 1-ヘキセン(1-C6')混合物(BT+1-C6')に対する選択的 HDS 反応を行った。

2. 実験

$RhCl_3 \cdot 3H_2O$ および $NH_4H_2PO_4$ を用いた含浸法によりリン添加ロジウム(Rh-P)触媒を調製した。担体には SiO_2 を用い、担持量は Rh: 5.0 wt.%、P: 1.5 wt.%とした。蒸発乾固後に乾燥し、500℃で空気中 4 時間焼成した。なお、同様の方法で Rh 触媒も調製した。

触媒活性は常圧固定床流通式反応装置を用いて評価した。触媒の前処理として He 処理(500℃)および H_2 還元(450～650℃)を行った。前処理した触媒を H_2 気流中 350℃に保持し、BT+1-C6'の n-デカン溶液を流通することで HDS 反応を行った。生成物はガスクロマトグラフにより分析した。

3. 結果と考察

Table 1 に Rh および Rh-P 触媒による選択的 HDS 反応の結果を示す。Rh 触媒では、還元温度によらず BT 転化率、1-C6'転化率およびヘキセン(C6')残存率は一定であった。Rh-P 触媒では還元温度 550 °C で最大の BT 転化率が得られた。この触媒を 500 °C 以上で還元すると、Rh_2P 相が生成することを XRD パターンから確認した。そのため、高い BT 転化率は活性相である Rh_2P の生成に起因するといえる。また、この際の BT 転化率は Rh 触媒および硫化 CoMoP 触媒よりも高かった。一方で、還元温度 600 °C 以上で BT 転化率は低下した。これは、Rh_2P のシンタリングと P の被覆で説明できると考えられる。また、還元温度の上昇にともない、C6'残存率は向上した。とくに BT 転化率が同等の還元温度 450℃と 600℃では、C6'残存率は 10 ポイントほど異なるため、リン化により C6'残存率が向上していると判断できる。しかし、Rh 触媒とは BT 転化率が著しく異なるため、W/F を制御し、C6'残存率について詳細に評価した。BT 転化率約 65%付近での C6'残存率は、Rh 触媒では 85.0%だったが、Rh-P 触媒では 91.5%であった。この Rh-P 触媒の結果は硫化 CoMoP 触媒(C6'残存率 89.1%)よりも優れていた。

以上のことから、Rh-P 触媒の高い選択的 HDS 活性は、Rh_2P の生成に起因すると判断した。

1) Y. Kanda et al., *Appl. Catal. A: Gen.*, **386**, 171 (2010).
2) Y. Kanda et al., *Catalysts*, **8**, 160 (2018).
3) T. Komatsu, S. Furukawa, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **63**, 336 (2020).

Table 1 Effect of reduction temperature on 1-C6' conversion, product selectivities, and C6' remaining rate in selective HDS of BT and 1-C6' mixture over Rh and Rh-P catalysts.

Catalyst	Reduction temperature (°C)	BT conversion (%)	1-C6' conversion (%)	C6' remaining rate (%)
Rh	450	43.6	92.8	92.6
	550	42.0	91.8	92.1
Rh-P	450	86.7	93.9	75.6
	550	94.1	93.7	79.6
	600	83.3	93.1	86.1

XAFS 測定による HDS 触媒の硫化挙動解析

（日揮触媒化成[*1]・九州大学[*2]・島根大学[*3]）
○松元 雄介[*1]・藤野 李紗[*1]・田川 和成[*1]・関 浩幸[*1]・杉山 武晴[*2]・永長 久寛[*2]・久保田 岳志[*3]

1. 緒言

石油精製における水素化処理触媒の活性点は、硫化モリブデンのエッジサイトに Co や Ni が配位した Co(Ni)MoS 相と言われており [1)]、前処理硫化によって発現する。高水素化、高脱硫、高脱窒素が求められる高度な触媒設計のためには、活性点の詳細構造解析が重要であり、これまでに様々なアプローチがなされてきた。しかしながら、硫化工程の解析はその手法だけでなく設備的にも難しい側面があり、未だに不明な点が多い。とりわけ、Co、Ni および S の微細構造状態についての情報は多くはない。

以上を背景に、シンクロトロン放射光を用いた K-edge 透過 XAFS 測定によって、触媒の in-situ 環境下での硫化挙動解析を試みた。本研究では、2 つのタイプの CoMoP 系触媒を用い、硫化過程による Co と S の変化を観察した。

2. 実験

活性金属構造の解析は、焼成物系と乾燥物系の軽油脱硫向け CoMoP 触媒 2 種（日揮触媒化成製）を対象に実施した。両触媒は共含浸法にて担持活性金属量が同一となるよう調製した。

XAFS の測定は、2-4keV の X 線を利用できる九州大学シンクロトロン光利用研究センターの九州大学ビームライン SAGA-LS を用いた。測定サンプルは適切な厚みになるように成型し、in-situ で 2000 ppm H_2S/Ar 気流中で 673K までの昇温処理中に Co と共に S の K 端スペクトルを測定した。

また同触媒の水素化脱硫反応実験は、4,6-DMDBT をモデル物質として用い、オートクレーブにて初期水素圧 4MPa、623K で 3h の条件で実施、生成油の分析は GC にて行った。

3. 結果および考察

両触媒の室温硫化処理前と 573K で硫化処理した Co K 端 XANES スペクトルを図 1 に示す。ここで 7725 eV 付近の極大ピークは Co^{2+}カチオンすなわち CoO の存在と関連付けられることが知られている [2)]。触媒間でスペクトルを比較すると焼成物系では硫化後でもこのピークが残存した一方乾燥物系では消失していることから、Co の硫化難易が大きく異なることがわかる。一般的に乾燥物系の方が高い HDS 活性を発揮できる傾向にあるため、このように未硫化部分の少ない硫化構造の違いが触媒性能に影響すると推測できる。

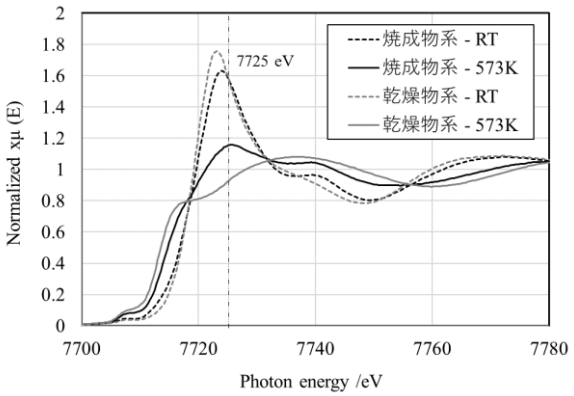


図 1. Co K 端 XANES スペクトル

図 2 には、それぞれ 373K で硫化後に測定した S K 端 XANES スペクトルを示す。ここで 2471 eV のピークは Mo や Co 硫化物の S^{2-}、2482 eV のピークは 6 価の S すなわち SO_4^{2-}の化合物と推定されるが触媒間で 2482 eV のピークに僅かな違いが観察された点が興味深い。乾燥物系では硫化挙動や担体との相互作用の調整のために触媒調製時に有機化合物を使用しており、その有機化合物由来の酸素原子による影響が考えられる。なお、このピークは高温での硫化処理での消失を確認した。

発表では、in-situ 環境下での硫化挙動解析方法とその結果の詳細、モデル反応評価結果を踏まえての触媒設計と活性点構造について言及する。

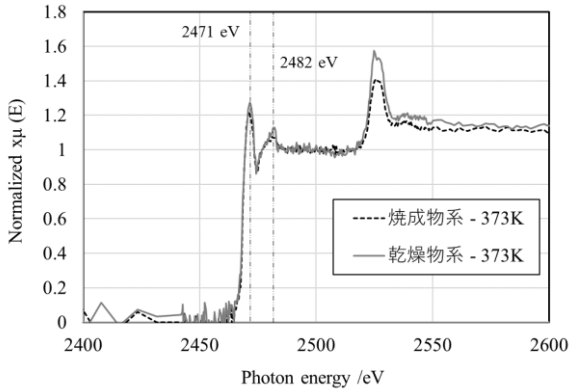


図 2. S K 端 XANES スペクトル

1) H.Topsoe et al., J. Catal. 249 (2007) 220-233
2) T. Kubota et al., Appl. Catal., 373 (2010), 214-221

Heavy oil

[2D10-2D13] Heavy oil (1)

Chair:Koichi Matsushita(ENEOS Corp.)

Fri. Oct 28, 2022 1:00 PM - 2:00 PM Room-D (12D Conf. room)

[2D10] Development of High Performance Catalyst for Residue Hydro demetallization

○Kenji Yamane[1], Hiroshi Shintaku[1], Yusuke Matsumoto[1] （1. JGC Catalysts and Chemicals Ltd.）

1:00 PM - 1:15 PM

[2D11] Improvement of desulfurization activity by pre-add saturated fatty acids prior to active metal addition

○Soichiro Tokitsu[1], Kazuyuki Komori[1], Hikaru Yamada[1], Masaaki Haneda[2] （1. Cosmo Oil Co., Ltd., 2. Nagoya Institute of Technology）

1:15 PM - 1:30 PM

[2D12] Effect of phosphorus and zinc on alumina support used in hydrodesulfurization catalyst

○Hikaru Yamada[1], Kazuyuki Komori[1], Masaaki Haneda[2] （1. Cosmo Oil Co., Ltd. , 2. Nagoya Institute of Technology）

1:30 PM - 1:45 PM

[2D13] Development of residue hydrodesulfurization catalysts with zinc-titanium or zinc-boron additions

○Shin-ya Suzuki[1], Hikaru Yamada[1], Kazuyuki Komori[1], Masaaki Haneda[2] （1. COSMO Oil Co., Ltd., 2. Nagoya Institute of Technology）

1:45 PM - 2:00 PM

高性能な新規直脱脱メタル触媒の開発

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

1. 緒言

残油水素化脱硫（直脱）装置は、重質油の燃料生産および RFCC 装置における原料精製の役割を担っており、製油所の収益向上にとって重要である。特に近年、重質油処理量や VR ブレンド比率の増加に対応するため、原料油中のメタル分（バナジウムやニッケル）をより一層除去処理可能な高い脱メタル能を持つ直脱触媒システムが求められている。当社はこれまでに、高度に細孔分布を制御することで高い脱メタル性能を持たせた CDS-RS シリーズを直脱脱メタル向けに開発し、国内外の製油所に使用頂いてきた。

今回、更に調製法を改良した細孔径制御担体の適用により、メタル分を多く含むアスファルテン分子を効率よく分解する高脱メタル機能を有する触媒 CDS-RS431（以下 RS431）を新たに開発・工業化した。本発表では、新触媒 RS431 の触媒設計の特徴及びこの触媒を含むシステムの反応特性について報告する。

2. 実験

触媒は、押出成形した焼成済みペレット担体に活性金属溶液をポアフィリング法で含浸担持し、空気中で焼成することで調製した。触媒細孔径は、水銀圧入法（カンタクローム社製　ポアマスターGT-60）によって微分細孔容積分布を測定した。

触媒活性の評価には流通式固定床反応装置を用いた。充填した触媒を予備硫化した後に、中東系常圧残油を主体とした原料油を通油し、各運転条件での生成油を得た。

触媒は上流側から脱メタル/トランジション触媒/脱硫触媒の順で積層し、開発触媒は中段部に充填した。触媒活性は当社既存触媒 CDS-RS420（以下 RS420）との相対活性で評価した。

3. 実験結果および考察

新触媒 RS431 のコンセプトは、メタル分を多く含むアスファルテン分子を効率よく分解する 15～25nm の細孔径割合を多く有する担体設計とした。均一かつ大細孔を有する担体をトランジション触媒部に適用することで、直脱システムの脱メタル性能及び耐メタル性が向上し、さらに生成油のアスファルテン分が低下することで後段の FCC での反応性向上も期待できると考えたものである。

本コンセプトを基に開発した担体の水銀ポロシメーター測定から求めた細孔径に対する細孔容積の割合を図 1 に示す。開発担体では、脱メタル反応に寄与する細孔径 15～25nm の細孔容積の増加を観察し、コンセプト通りの大細孔径担体の調製を確認出来ている。

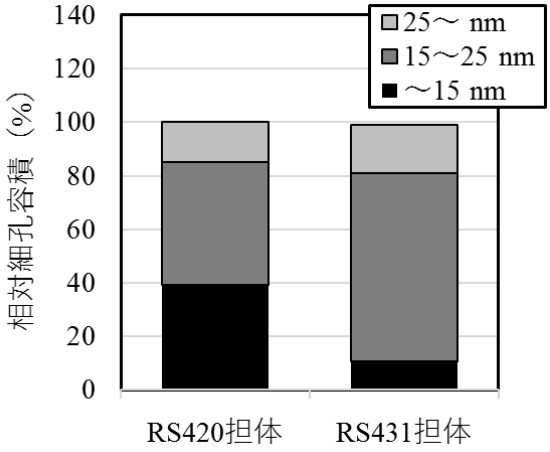


図 1. 担体の相対細孔容積の比較

続いて表 1 には、開発触媒のベンチ装置での初期活性評価結果を示す。開発触媒 RS431 を新トランジション部に適用したシステムでは、既存の RS420 適用システムと比較して脱メタル活性で 26%、脱アスファルテン活性で 41%もの向上を示す結果が得られた。担体の大細孔径化がアスファルテン分解と脱メタル反応の促進に寄与したと考えられる。更には、重質油を用いた加速劣化試験により、耐メタル性と脱メタル性能が向上することを確認している。このような脱メタル選択性の高い触媒を組み合わせることで、各製油所での多くのニーズに対応することが可能になることが期待できる。

発表では、開発触媒のより詳細な物性や反応試験結果についても紹介する。

表 1. 各触媒システムの初期活性評価結果

	相対活性 (%)		
	脱硫	脱メタル	脱アスファルテン
RS420適用システム	100	100	100
RS431適用システム	99	126	141

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

飽和脂肪酸添加による重質油脱硫触媒活性の向上

（コスモ石油*、名工大**）○時津総一郎*、小森一幸*、山田晃*、羽田政明**

1. 背景

近年、重質油の需要が減退しているなか、直接脱硫装置では重質油を処理し、脱硫、分解することで、付加価値の高い中間品を製造している。処理能力の向上のためにはより高活性な触媒が求められており、さらなる触媒活性の向上方法を検討していたところ、飽和脂肪酸を固体酸触媒担体に添加することで、活性金属の分散性が向上することが報告された [1)]。この効果を用いることで、重質油脱硫触媒においても同様に活性金属分散性を向上させ、重質油脱硫触媒の活性が向上できると考え、活性金属担持前に飽和脂肪酸を添加する方法による脱硫触媒の活性向上を検討した。

2. 試験方法

飽和脂肪酸としてミリスチン酸を 2-ブタノールに溶解し、アルミナ担体に含浸法にて添加後、120℃で減圧乾燥し 2-ブタノールを除去した。この担体にさらに活性金属として Ni、Mo を担持し、表 1 の触媒を調製した。また比較対象としてミリスチン酸を添加しない触媒 B を調製した。活性金属担持量は各触媒とも同量で調製した。

表 1　調製した触媒の詳細

Cat.	Fatty acid	C No.	Add.
A	Myristic	14	2mol%
B	None	—	—

ミリスチン酸添加による金属の分散性を確認するために、活性金属担持後の触媒流通式触媒前処理装置を用い、硫化水素/水素混合ガスの流通下、400℃で 6 時間の硫化処理を行い、触媒上の Mo を MoS_2 とした後、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて MoS_2 の層状構造を観察した。さらに脱硫触媒活性を比較するために、この触媒を固定床流通式の評価装置内で硫化水素を用いて硫化後、常圧残油と減圧残油の混合油を用いて脱硫活性を比較した。

3. 結果と考察

3.1. TEM 観察

図 1 に Cat. A の、図 2 に Cat. B の TEM 観察結果を示す。また表 2 に TEM による MoS_2 構造の解析結果を示す。

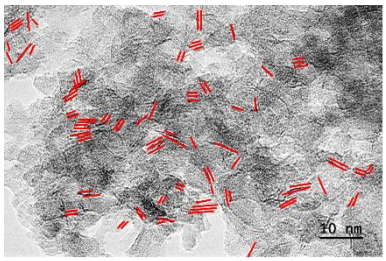


図 1　Cat. A の MoS_2 構造の分布

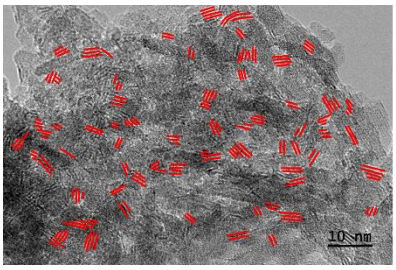


図 2　Cat. B の MoS_2 構造の分布

表 2　TEM による MoS_2 構造観察結果

Fatty acid	Length nm	Layer No.
Cat. A (Myristic)	3.2	2.2
Cat.B（None）	2.8	2.5

表 2 のようにミリスチン酸を添加することで、MoS_2 層が伸び、層数が減少することが確認された。

3.2. 脱硫活性評価

Cat. A の脱硫活性は Cat. B に対して、反応速度比で約 1.1 倍の活性を示した。

4. 結論

活性金属担持前にミリスチン酸を添加することで、活性金属の分布が高分散化され、より高活性な触媒を得ることができた。

参考文献
1)張文コン他、化学工学会第 80 回年会 D304（2015）

リンと亜鉛が水素化脱硫触媒に使用するアルミナ担体へ与える影響

（コスモ石油*･名古屋工業大学**）○山田 晃*・小森 一幸*･羽田 政明**

１．緒言

重油の需要減少が予想される中、重油を軽質油へ効率良く変換する技術が求められている。その一つとして、水素化脱硫装置において高温で重油を水素化分解するマイルドハイドロクラッキング(MHC)がある。MHCの様な高温下ではコーク生成が助長されることから、触媒が劣化しやすい。我々はこれまで担体へのZn添加がコーク劣化抑制に有効であり、活性金属添加時に用いるPとZnの相互作用により酸強度が低減している可能性を確認した[1)]。また、過去の検討より、担体焼成温度を変化させたときのZn-Al複合酸化物の形成が触媒活性に影響を与えていることからアルミナ担体との相互作用も示唆されている[2)]。

本発表では、PとZnさらにはアルミナ担体との相互作用について確認するために、焼成温度、添加元素を変化させたサンプルを調製し、担体へ与える影響からコーク抑制要因を考察した。

２．実験

２．１　担体調製

P試薬やZn試薬を純水に溶解させ、担体細孔容積相当量の含浸液を作成し、担体に含浸させた。作成担体はγ-Al、γ-Al+P、γ-Al+Zn、γ-Al+Zn+Pとし、焼成温度を600℃、700℃、800℃とした。

２．２　分析条件

NH_3TPDは粉末状サンプルを酸素1時間、He1時間600℃で前処理した。その後、5% NH_3/He1時間流通させ、Heパージを30分100℃で行い、NH_3を吸着させた。脱離挙動はHe流通下にて600℃まで10℃/minで昇温し、脱離ガスを質量分析計により連続分析した。

ピリジンIR、CO吸着IR共にディスク状に成型したサンプルを酸素中600℃で1時間処理後、さらに600℃で排気処理を実施した。排気後は室温でピリジン/COを10Torrで導入した。

３．結果および考察

３．１　XRD測定結果

XRDより焼成温度影響を確認した。Znが添加されたγ-Al+Zn、γ-Al+Zn+Pでは、Zn-Al複合酸化物の生成を確認した。また、P添加により、焼成温度を上げてもγ-Alの半値幅が小さくならず、焼結を抑制する効果を確認した。しかし、どの担体も焼成温度によるピーク位置は変化しないため、相変化は無い。よって、600℃以上の焼成は結晶性の変化による担体表面積/細孔容積への影響のみと考えられる。

３．２　担体酸特性評価

XRDピーク位置に変化がないことから、600℃のサンプルのみを分析した。図1にNH_3TPD、図2にピリジン吸着IRの結果を示す。

図1では脱離温度が高いほど、酸強度が強いことを示すが、Pを添加したγ-Al+P、γ-Al+P+Znで250℃以上の酸量減少を確認した。

図2では、酸点の性質を把握することができる。γ-Al+PではB酸が出現し、Zn添加(γ-Al+P+Zn)によりB酸の低減を確認した。

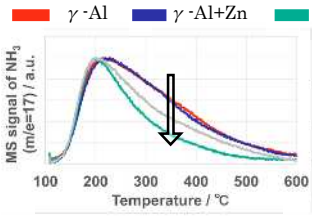


図 1 NH_3TPD 結果

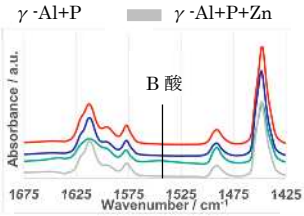


図 2 ピリジン吸着 IR 結果

次に、L酸の特性を把握するために、CO吸着IR測定を実施した(図3)。CO吸着は高波数であるほど、強酸である。γ-Al+Zn、γ-Al+Pでは、強いL酸($2231cm^{-1}$)が残存しているが、γ-Al+Zn+Pでは$2231cm^{-1}$の消失を確認した。

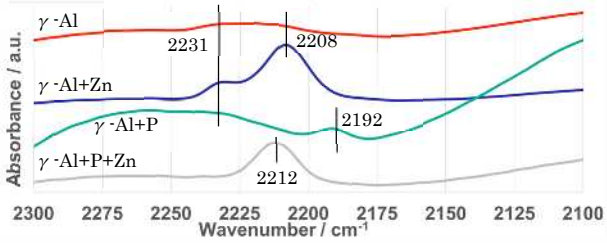


図 3 CO 吸着 IR 結果

３．３　考察・まとめ

B酸点の低減やL酸性質の変化からアルミナ担体上でZnとPは相互作用していると考えられる。B酸点はβ水素脱離により発生したオレフィンの縮合によるコーク生成に寄与する。L酸はコーク前駆体と担体の結合の強さ、コーク生成しやすさに影響する。よって、Zn,P相互作用によるコーク抑制の要因は担体の酸性質変化（B酸点の低減、強L酸の消失）であると考えられる。

1)　第51回石油・石油化学討論会 山田 晃
2)　第50回石油・石油化学討論会 鈴木 伸也

亜鉛-チタンまたは亜鉛-ホウ素添加直接脱硫触媒の開発

(コスモ石油*・名古屋工業大学**) ○鈴木 伸也*・山田 晃*・小森 一幸*・羽田 政明**

1. 緒言

我々は、これまでの直接脱硫触媒(直脱触媒)高性能化に向けた技術開発により、担体への亜鉛の添加が直脱触媒のコーク劣化抑制や脱残炭選択性向上に有効であることを見出し、開発触媒にて実証している[1)]。さらに、この添加効果が主に亜鉛の水素分子解離能に由来する水素化能力の向上によることを確認した[2)]。

本研究では、更なる脱硫性能の向上を目的とし、新規添加物系亜鉛添加直脱触媒の開発を実施した。

2. 実験

新規添加物としては、亜鉛による水素分子解離反応や生成した活性水素原子のスピルオーバー[2)] (担体表面上への拡散・移動および脱硫活性点への供給)の効率化に寄与すると推測される、チタンおよびホウ素を選定した。

まず、チタンまたはホウ素を含む水溶液を亜鉛およびリンを混練したアルミナ担体に含浸・焼成することで、亜鉛-チタン担体および亜鉛-ホウ素担体を調製した。

次に、各担体にニッケルおよびモリブデンを含む水溶液を含浸・焼成することで、亜鉛-チタン触媒および亜鉛-ホウ素触媒を調製した。

調製した各触媒について、ベンチ評価装置を用いた触媒性能評価を実施した。原料油には常圧残油または常圧残油と減圧残油の混合油を用い、加速劣化条件における脱硫活性を比較した。

また、各担体、触媒、使用後触媒、および気相硫化触媒について、種々のキャラクタリゼーションを実施した。

3. 結果および考察

3.1 触媒性能評価

新規添加物系触媒では、初期活性が同等～やや低下する傾向が見られた(図1)。これは、添加物によって担体の表面積が低下し、脱硫活性金属(ニッケルおよびモリブデン)の分散性も低下したため等と推察される。

但し、新規添加物系触媒では運転初期の急激な活性劣化が抑制されており、結果的に安定期の脱硫活性は基準触媒と比較して1.2～1.3倍程度向上した。これは、新規添加物により亜鉛添加直脱触媒のコーク劣化耐性がさらに向上したためと考えられる。

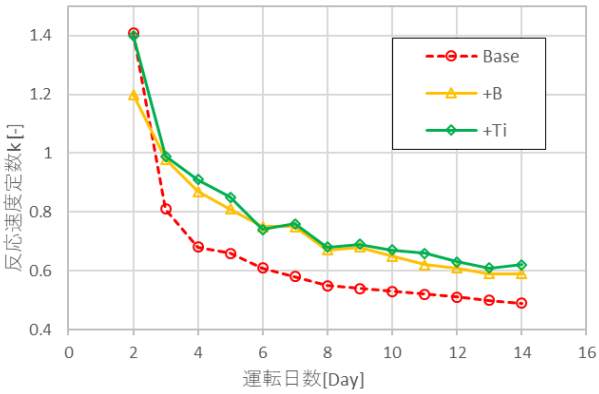


図 1. ベンチ触媒性能評価結果

3.2 触媒キャラクタリゼーション

新規添加物による性能向上の機構を解明するため、各気相硫化触媒について、重水素をプローブ分子としたIR測定を実施した。本法では、担体アルミナ上のOH基における水素⇔重水素交換速度を観測することで、間接的に重水素分子の解離速度を評価する。

結果として、新規添加物の存在によってOD基(2600 cm^{-1}付近)のスペクトル強度に増大が見られた(図2)。このことから、チタンおよびホウ素による水素解離能および水素化能の向上が推測される。

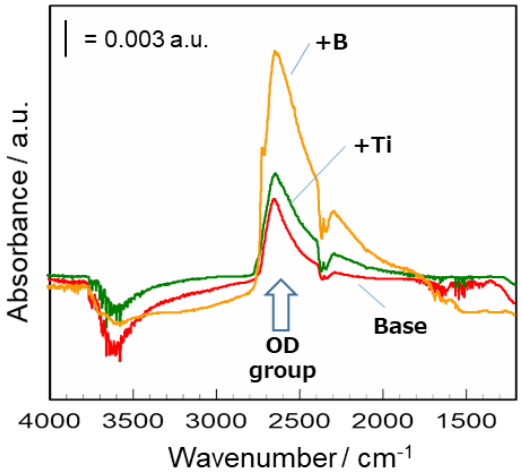


図 2. 重水素プローブ IR 測定結果

1) Nakajima, N., *et al.*, *Jpn. Petrol. Inst.*, **56**, (6), 388(2013).
2) 鈴木ら，第49回石油・石油化学討論会 1D01, 2019

Heavy oil

[2D14-2D16] Heavy oil (2)

Chair:Yasuharu Kanda(Muroran Inst. of Technology)

Fri. Oct 28, 2022 2:15 PM - 3:00 PM Room-D (12D Conf. room)

[2D14] Effect of hydrothermal treatment of alumina support on hydrodesulfurization catalytic activity

○Shunsuke Takahashi[1], Hikaru Yamada[1], Shin-ya Suzuki[1], Kazuyuki Komori[1], Masaaki Haneda[2]
（1. Cosmo Oil Co., Ltd., 2. Nagoya Institute of Technology）

2:15 PM - 2:30 PM

[2D15] Optimization of physical properties of guard catalysts in cracked heavy oil hydrodesulfurization unit

○DAISUKE USUI[1], TSUBASA SEKINE[1], KOJI TSUJI[1] （1. Cosmo Oil Co., Ltd）

2:30 PM - 2:45 PM

[2D16] Constructed a method for estimating catalyst performance of Hydrodesulfurization unit

○Tsubasa Sekine[1], Usui Daisuke[1], Koji Tsuji[1] （1. Cosmo Oil Co.,Ltd. ResearchDevelopment Center ）

2:45 PM - 3:00 PM

アルミナ担体の水熱処理による水素化脱硫触媒活性の影響

（コスモ石油*・名工大**）○髙橋（たかはし） 駿佑（しゅんすけ）*・山田（やまだ） 晃（ひかる）*・鈴木（すずき） 伸也（しんや）*
小森（こもり） 一幸（かずゆき）*・羽田（はねだ） 政明（まさあき）**

１． 緒言

重油の需要減少が予想される中、重油を軽質油へ効率良く変換する技術が求められている。その一つに既存の直接脱硫(直脱)装置で常圧残油に加えて、より重質な減圧残油を混合処理し、生成油を流動接触分解装置によりガソリン留分に変換するプロセスが挙げられる。減圧残油の混合処理では目的の生成油性状のためにより厳しい反応条件が求められるので、高性能触媒の開発に対する期待は非常に大きい。

直脱触媒は、活性金属である Mo、Ni と S が相互作用した活性サイト (Ni-Mo-S) 上で脱硫反応が進行する。この活性サイト上の Ni は硫化前の触媒上の八面体配位した Ni の数と同数である [1]。そのため八面体配位 Ni の増加は、活性サイトの増加に寄与する。触媒担体（γ-アルミナ）への含浸において Ni は L 酸点に八面体配位する [2]。γ-アルミナの L 酸点は格子欠陥であるため [3]、意図的に格子欠陥を作ることで L 酸点を増加させることができる。そこで本発表では格子内 Al を脱落させたγ-アルミナを担体とした脱硫触媒を調製し、脱硫活性および触媒表面状態に及ぼす影響について検討した。

２． 実験

２．１ 触媒調製

水熱処理を行っていない担体(Car.0)と、高温、水蒸気雰囲気下で 6 時間の水熱処理を行った担体を用いて、$NiMo/Al_2O_3$ 触媒を含浸法にて調製した。担体への水熱処理の温度は 400℃(Car.1)、600℃(Car.2)、800℃(Car.3)とした。それぞれの担体を用いて調製した触媒を Cat.0、Cat.1、Cat.2、Cat.3 とする。

２．２ 分析条件

ピリジン吸着 IR はディスク状に成型したサンプルを酸素中 600℃で 1 時間処理後、さらに 600℃で排気処理を実施した。排気後は室温でピリジンを 10Torr で導入した。

２．３ 脱硫活性評価

固定床流通式のリアクターを用いて各触媒の脱硫活性を評価した。原料油には常圧残油と減圧残油の混合油を用い、運転温度を一定にして評価を行った。

３． 結果および考察

３．１ 担体分析結果

XRD から、担体への水熱処理によってピーク位置の変化は確認されなかった。そのため、水熱処理による担体の相変化はない。また担体のピリジン吸着 IR の結果を図 1 に示す。400℃で水熱処理した担体は L 酸量が増加したが、600℃、800℃では減少した。

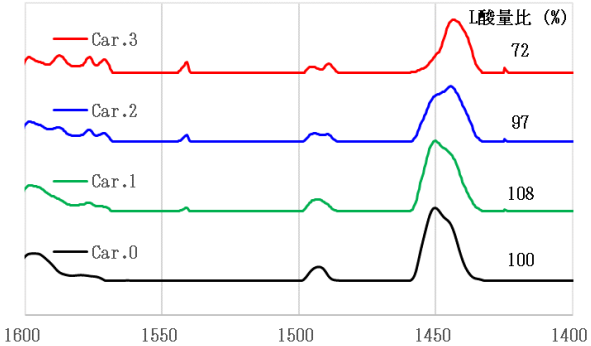


図１ ピリジン吸着 IR 結果

３．２ 脱硫活性評価

脱硫活性評価の結果を表 1 に示す。Cat.0 と比較して Cat.1 の活性は向上したが、Cat.2、Cat.3 は低下している。しかし、Cat.1、Cat.2、Cat.3 ともに Cat.0 と比較して表面積当たりの活性が向上していた。また表面積当たりの活性は、水熱処理温度に関わらず同程度であった。

表１ 脱硫活性評価結果

	反応速度定数比 (%)	表面積比 (%)	単位表面積当たりの反応速度定数比 (%)
Cat.0	100	100	100
Cat.1	107	97	109
Cat.2	83	77	111
Cat.3	55	50	111

３．３ 考察・まとめ

焼結では L 酸量は増加しないため、L 酸量の増加は水熱処理によるものと考えられる。また水熱処理は、同時に表面積の減少を引き起こしていると考えられる。Car.2、Car.3 では水熱処理による L 酸量の増加を表面積の減少によるピリジン吸着サイトの減少が上回ってしまったと推測される。さらに、脱硫活性は表面積に比例するため、L 酸量の増加による活性向上を表面積の減少による活性低下が上回ったため、Cat.2、Cat.3 は活性が低下したものと考えられる。また表面積当たりの活性の向上は水熱処理温度によらず同程度であると考えられる。

1) H. Topsøe, *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**, 25(1986)
2) C. T. J. Mensch, *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4961(1988)
3) S. G. Hindin, S. W. Weller, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1506 (1956).

分解重油水素化脱硫装置におけるガード触媒の物性最適化検討

（コスモ石油）○薄井（うすい） 大輔（だいすけ）、関根（せきね） 翼（つばさ）、辻（つじ） 浩二（こうじ）

1. 緒言

重質油熱分解装置(コーカー装置)ではSi系の泡消剤を使用する。それに起因し、本装置の生成油には Si 化合物が混入する。また、この Si 化合物は下流に位置する水素化脱硫装置の触媒の永久被毒物質であり、触媒上に Si 化合物が堆積すると触媒性能が低下することが知られている[1)]。そこで、コーカー装置由来の油を処理する分解油水素化脱硫装置触媒床の上層部には、Si 除去を目的としたガード触媒を充填し、下層部の触媒へ Si をリークさせない運用を指向する。

分解油水素化脱硫装置はナフサセクション/軽油セクション/重油セクションの3つで構成されており、ナフサセクション/軽油セクションでは触媒の Si 捕集能力は比表面積に依存することが知られている[2) 3)]。一方、重油セクションでは触媒物性と Si 捕集能力に関する知見は報告されていない。そこで本報では、重油セクション(分解重油水素化脱硫装置)における最適触媒充填系を決定する一助とすべく、物性の異なる8種の触媒のSi捕集能力を評価し、ガード触媒の最適物性について検討した結果を報告する。

2. 実験

2. 1 評価触媒

評価に使用した8種の触媒銘柄と組成を表1に示す。触媒 A～触媒 G は $NiMo/Al_2O_3$ 触媒を用いた。また触媒 H は金属が担持されていない Al_2O_3 担体を用いた。触媒 A～触媒 G では比表面積および細孔径を変化させ、NiMo 担持量は同一とし、触媒 E～触媒 G は担体内に ZnO と P_2O_5 を混練した触媒とした。

表1 評価触媒

触媒銘柄			A	B	C	D	E	F	G	H
組成	MoO_3	質量%	12.0	11.8	12.2	12.0	12.4	12.1	12.1	0.0
	NiO	質量%	4.1	4.2	4.1	4.1	3.9	3.8	3.9	0.0
	ZnO	質量%	0.0	0.0	0.0	0.0	3.4	3.4	3.4	0.0
	P_2O_5	質量%	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	1.0	0.0
	SiO_2	質量%	0.1	0.2	0.2	1.1	0.1	0.1	0.2	1.3

2. 2 Si 堆積試験

固定床流通式のパイロットプラントで各触媒の Si 捕集能力を評価した。評価には実装置より採取した原料油を用い、運転条件は実装置運転条件相当とした。また、評価期間は原料油 Si 濃度と生成油 Si 濃度が同一となるまでとし、評価済み触媒の Si 堆積量は、ICP 発光分光分析装置(ICP-AES)を用い分析した。

3. 結果

表2に評価済み触媒の Si 堆積量を示す。触媒 A と触媒 E の Si 堆積量が 10.8 質量%であり、他の触媒に対し高い結果となった。一方、触媒 D と触媒 H の Si 堆積量は、それぞれ 8.4 質量%と 7.8 質量%と低い結果であった。

表2 評価済み触媒の Si 堆積量

触媒銘柄			A	B	C	D	E	F	G	H
物性	細孔容積	mL/g	0.69	0.60	0.71	0.53	0.61	0.61	0.59	0.63
	平均細孔径	nm	10.2	8.5	12.2	6.2	9.9	11.7	8.5	5.8
	比表面積	m^2/g	269	277	246	345	233	196	258	389
Si堆積量		質量%	10.8	10.1	10.0	8.4	10.8	10.6	10.2	7.8

次にSi堆積量と触媒の物理性状の関係を整理すると、図の通り平均細孔径とSi堆積量の関係に相関があり、平均細孔径が約 10.0nm の触媒が最大の Si 捕集能力を示した。また、それ以上の増減では Si 堆積量が減少し、平均細孔径に最適値が存在することがわかる。

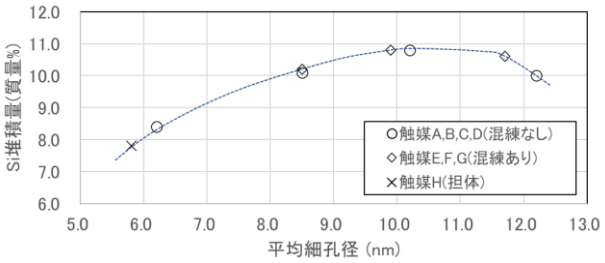


図 平均細孔径とSi堆積量の関係

4. 考察

分解油水素化脱硫装置に混入する Si 化合物の種類は、各セクションの原料油の沸点範囲に応じ異なる。沸点が低いナフサセクション/軽油セクションでは、分子サイズが小さい環状シロキサン類が原料油に混入する。一方、本評価で検討した重油セクションでは、ヘキサデカメチルシクロオクタシロキサン、オクタデカメチルシクロノナシロキサン等の分子サイズが大きい環状シロキサン類が混入する。そのため、重油セクションでは、触媒の細孔径が極端に小さいと触媒ペレット内部までSi化合物が細孔内を拡散せず、十分に Si が捕集されない。一方で細孔径が大きすぎると、Si 化合物の細孔内拡散は起きるものの、触媒表面の吸着サイト自体が少ないため、触媒の Si 捕集能力は低下すると考える。

1) Rasmus Breivik etc. , Haldor Topsøe,
Coker naphtha hydrotreating, digital refining, Jan-2008
2) P.Perez-Romo etc., Appl.Catal.A.Gen,485 (2014) 84-90
3) K.A.Nadena etc., Catalysis Today, 329 (2019) 53-62

分解重油水素化脱硫装置における触媒性能推定方法の構築

（コスモ石油）○関根（せきね） 翼（つばさ）、薄井（うすい） 大輔（だいすけ）、辻（つじ） 浩二（こうじ）

1. 緒言

分解重油水素化脱硫装置には重質油熱分解装置で用いる消泡剤由来のシリコン化合物（以下、Si）が原料油中に混入する。脱硫触媒に Si が堆積すると、触媒性能の低下が引き起こされることが知られている [1)]。製油所において計画外の装置停止は多大な損害を発生させることから、触媒性能を最大限引き出しつつ、最適な触媒交換時期を決定する必要がある。そこで本発表では、Si 堆積による触媒性能低下影響を考慮した触媒性能推定ツール（脱硫シミュレーター）を構築し、本装置の運転最適化に活用した事例を報告する。

2. 検討内容

まず固定床流通式のベンチプラントを用い、コーク被毒による触媒の劣化モデル（以下、コーク劣化モデル）を構築した。なお、この検討では Si を含有していない実装置原料油を評価油とし、コーク劣化モデルの構築に必要な各種パラメーターを採取した。

次にこのコーク劣化モデルをもとに、実装置に適用した脱硫シミュレーターVer.1 を作成した。そして、推定結果と実装置の要求温度推移の比較を行い、精度/解離を評価したうえ、Si 被毒による触媒の劣化モデル（以下、Si 劣化モデル）を組み込み、Si 被毒を考慮した脱硫シミュレーター（以下、脱硫シミュレーターVer.2）を構築した。

3. 結果

3. 1 コーク劣化モデルの構築

失活しやすい活性種と失活しにくい活性種の2種の活性点が存在すると考え、それぞれの活性種が一次的に劣化すると仮定したコーク劣化モデルを構築した。

3. 2 脱硫シミュレーターVer.1 の精度評価

構築したコーク劣化モデルをもとに脱硫シミュレーターVer.1 を作成した。そのシミュレーターを用いた推定結果と実装置の要求温度推移を比較した結果を図1に示す。

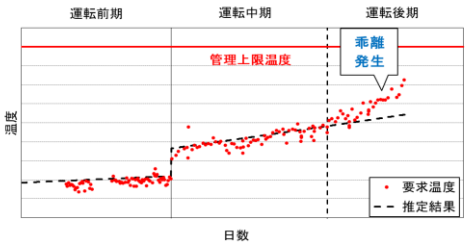


図1 推定結果と実装置要求温度推移の比較

運転前期～中期にかけては推定結果と要求温度推移はほぼ一致した推移を示したが、運転後期の部分で要求温度の方が高く推移する乖離が認められた。この乖離は、Si 被毒による触媒性能低下影響を脱硫シミュレーターVer.1 に組み込んでいないことで生じたと考え Si 劣化モデルを構築し、脱硫シミュレーターVer.1 に組み込むこととした。

3. 3 Si 劣化モデルの構築

Si 被毒による劣化は、Si 堆積による活性点の被覆と細孔閉塞による硫黄化合物の拡散阻害により起こると考え、重質油の拡散性劣化モデルとして提案されている劣化式を応用することとした [2)]。

3. 4 脱硫シミュレーターVer.2 の精度評価

劣化式を「コーク劣化モデル」と「Si 劣化モデル」の 2 種を組み合わせた式として再構築し、脱硫シミュレーターVer.2 を作成した。

図2に作成した脱硫シミュレーターVer.2 の精度を評価した結果を示す。図2より運転後期においても推定結果と要求温度推移は、ほぼ一致した推移であり、脱硫シミュレーターVer.2 の推定精度が高いことがわかる。

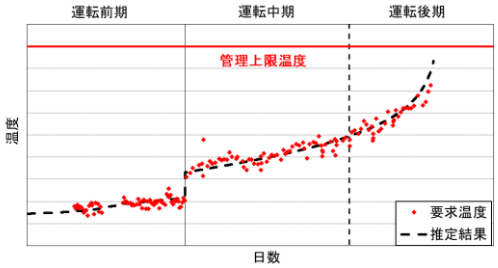


図2 脱硫シミュレーターVer.2 の精度評価

4. まとめ

脱硫シミュレーターVer.2 は当該装置特有の劣化ファクターである「Si 堆積による被毒」を考慮したものであり、その因子を脱硫シミュレーターVer.1 に組み込むことで触媒性能を精度良く推定することが可能となった。現在の装置運転状況に対しても、脱硫シミュレーターVer.2 は精度良く触媒性能を推定できており、運転計画の策定や計画的な触媒交換時期の推定に活用できる。

1) Rasmus Breivik etc. , Haldor Topsøe,
Coker naphtha hydrotreating, digital refining, Jan-2008
2) 出井一夫 ,化学工学論文集 ,第 21 巻第 6 号 (1995)

Petroleomics

[2D17-2D22] Petroleomics

Chair:Shigeki Nagamatsu(JEPLAN, Inc.)

Fri. Oct 28, 2022 3:15 PM - 4:45 PM Room-D (12D Conf. room)

[2D17] Development of technologies to reduce CO2 emissions from refineries

○Hiroshi Kato[1], Kiyoshi Sase[1], Teruo Suzuki[1], Kotaro Matsumoto[1], Keita Katano[1] （1. Japan Petroleum Energy Center）

3:15 PM - 3:30 PM

[2D18] Development of machine-learning model to predict crude oil molecular information for CDU real-time optimization (Part 1)

○Jumpei Yoshizuka[1], Hiroaki Taniwaki[1], Masumi Hashimoto[2], Kotaro Matsumoto[2], Hiroshi Kato[2], Hiromasa Kaneko[3] （1. Meiji University Department of Applied Chemistry, Graduate School of Science and Technology, 2. Japan Petroleum Energy Center (JPEC) Advanced Technology and Research Institute Petroleomics Technology Laboratory, 3. Meiji University Department of Applied Chemistry, School of Science and Technology）

3:30 PM - 3:45 PM

[2D19] Improving accuracy of estimated distillation curve with FT-ICR MS data

○Keita Katano[1], Teruo Suzuki[1], Kotaro Matsumoto[1], Hiroshi Kato[1] （1. Japan Petroleum Energy Center）

3:45 PM - 4:00 PM

[2D20] Development of model for analysis of fouling in heat exchanger by co-processing of renewable feeds (part1)

○Kiyoshi Sase[1], Teruo Suzuki[1], Hiroshi Kato[1] （1. Japan Petroleum Energy Center Advanced Technology and Research Institute Petroleomics Technology Laboratory）

4:00 PM - 4:15 PM

[2D21] Average molecular structure analysis of fouling deposits in crude oil refineries

○Eri Fumoto[1], Toshihiro Kakinuma[1], Shinya Sato[1], Masato Morimoto[1], Toshimasa Takanohashi[1] （1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology）

4:15 PM - 4:30 PM

[2D22] Hierarchical structure analysis of foulant using scattering methods

○Takeshi Morita[1], Eri Fumoto[2], Masato Morimoto[2], Ryuzo Tanaka[3,4], Teruo Suzuki[4] （1. Chiba University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 3. Idemitsu Kosan Co., Ltd., 4. Japan Petroleum Energy Center）

4:30 PM - 4:45 PM

製油所の脱炭素化に向けた技術開発

（ＪＰＥＣ）○加藤洋（かとうひろし）、佐瀬潔（させきよし）、鈴木昭雄（すずきてるお）、松本幸太郎（まつもとこうたろう）、片野恵太（かたのけいた）

1. 緒言

石油産業を取り巻く環境は、需要構造の変化や中東依存度の高さによる地政学的リスクに加え、地球温暖化問題への関心の高まりによる脱炭素化の流れの加速により年々厳しさを増している。今後も製油所が石油製品や石油化学品原料を安定的に供給していくためには、製油所操業の更なる最適化により事業活動に伴う CO2 排出量を削減するとともに、製油所生産品の低炭素化を実現することにより低炭素排出型製油所への転換を進めていくことが必要である。

製油所操業の最適化は従来から取組みが進められているが、更なる最適化を実現するためにはエネルギー消費量の多い装置をより高いレベルで最適化することや、長期連続運転時の省エネ阻害要因となっている熱交換器のファウリング低減に資する革新的技術が必要である。一方、製油所生産品の低炭素化については、海外の製油所では輸送用燃料の低炭素化を図るためバイオマス由来の原料油と石油系基材の混合処理(コプロセッシング)技術の導入が始まっており(表１)、今後、コプロセッシング技術による輸送用燃料製造が拡大することが予想される。

表１ 欧米製油所での Co-Processing 実施例[1)]

国	石油会社	製油所
スウェーデン	Preem	Göteborg製油所
スペイン	Cepsa	Tenerife製油所
		La Rabida製油所
		San Roque製油所
	Repsol	–
ポルトガル	Galp	Sines製油所
アイルランド	Irving Oil	Whitegate製油所
英国	Phillips 66	Humber製油所
米国	Marathon Petroleum	Martinez製油所* (2018年、Tesoroから買収)

また、コプロセッシングで使用される低炭素原料としては、今後、廃プラスチック再生油等多様な原料の利用が予想されるが、原料多様化や今後加速が予想される輸送用燃料の需要減に伴う石油製品の需要構造変化に対応可能なコプロセッシング型製油所(図 1)の実現に必要な技術はまだ確立されていない。

そこで、JPEC では、ペトロリオミクス技術等による原油/低炭素原料の詳細な成分情報や AI 技術の活用により、製油所の脱炭素化に資する基盤技術開発を行っている。本発表では本技術開発の概要について紹介する。

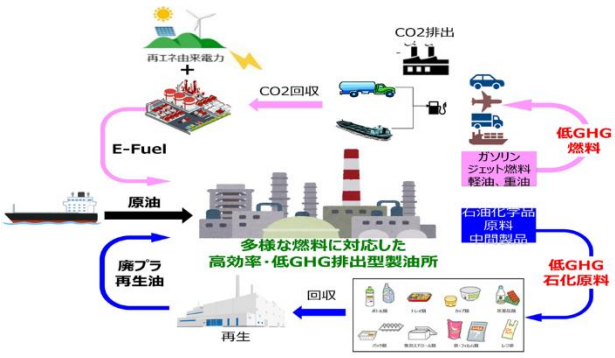


図１ コプロセッシング型製油所イメージ

２．製油所の脱炭素化技術開発

本技術開発では、製油所装置群の中でエネルギー消費量が最も多い装置の１つである常圧蒸留装置(CDU)のエネルギーロスを低減するため、原油の成分情報や機械学習技術の活用により、CDU 運転制御の更なる高度化及び CDU 熱交換器におけるファウリング低減に資する基盤技術開発の開発を行っている。また、石油製品需要の変化や多様な低炭素原料の利用拡大に対応するため、各種低炭素原料の評価を行うとともに、原料特性を踏まえたコプロセッシングによる石化原料製造技術開発、及びコプロセッシング時のファウリング挙動解析技術の開発を行っている。(図 2)

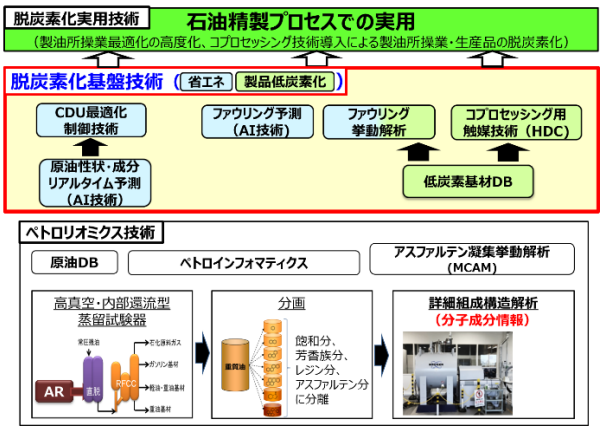


図２ 製油所脱炭素化技術開発体系

謝辞

本研究は経済産業省・資源エネルギー庁の補助事業の一環として実施された。ここに記し、謝意を表する。

参考文献

1) JPEC レポート No.201004, 2020 年 10 月

機械学習に基づく処理原油成分情報のリアルタイム予測モデルの開発（その１）

(明治大*・JPEC**)○吉塚淳平*、谷脇寛明*、橋本益美**、松本幸太郎**、加藤洋**、金子弘昌*

１． 緒言

原油には一般的な原油および原油留分の性状や留分得率を記載したアッセイデータが存在し、原油調達や製油所の処理計画に利用されている。しかし、原油種によっては採取時期により季節変動や年次変動が見られるため、アッセイデータと原油性状に差異があり、アッセイデータを更新するためには原油の蒸留から各留分の性状評価を含めると数か月程度の時間と労力が必要である。そこで、原油調達時(製油所処理前)にアッセイデータおよび簡易的な分析データから機械学習を用いて原油・留分一般性状を予測する AI モデル①と、常圧蒸留装置入口のオンライン分析計データから処理混合原油・留分の組成（成分情報）および一般性状を予測する AI モデル②の検討を行っている(図 1)。

本発表では限られた原油性状から予測する AI モデル①-1 について、線形および非線形の回帰分析手法を用いてモデル構築を検討した結果を報告する。

２．実験：原油一般性状予測モデルの検討

モデル構築では、教師データとして記載率の高い項目から採取年、産油国および原油名称の 3 項目と原油組成と関係性の深い密度、硫黄分、動粘度（20℃，30℃，50℃）および残炭の合計 9 項目、予測する対象は留分の密度や Yield といった留分性状とした。回帰分析手法は線形手法 7 種類、非線形手法 16 種類を用いた(表 1)。モデルの評価指標は決定係数(R2)と Root Mean Square Error(RMSE)を用いた。

３．結果・考察

過去のアッセイデータを用いて、簡易的に分析可能な限られた原油性状から、現状の原油性状にアッセイデータをアップデートする AI モデル①-１を構築した。外部データに対する予測を繰り返すダブルクロスバリデーションによりモデルの予測精度を評価したところ、回帰分析手法として GBDT を用いた Gravity (g/cm³ at 15℃)の予測精度は R^2 = 0.99、RMSE = 0.013 であり、良好な予測精度をもつモデルを構築できることを確認した(図 2)。

４．まとめ

原油調達時におけるアッセイデータおよび分析データから受入れ原油の性状を予測する AI モデルの検討を行った。今後はサンプルの追加やデータセットを精査したデータの取捨選択および特徴量選択による予測精度の向上が考えられる。

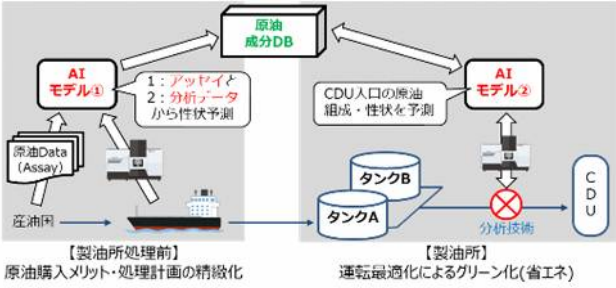


図１　原油一般性状予測技術開発の概要

表１　検討に用いた回帰分析手法

線形手法	Ordinary Least Squares (OLS)、Partial Least Squares Regression (PLS)、Ridge Regression (RR)、Least Absolute Shrinkage and Selection Operator (LASSO)、Elastic Net (EN)、Linear Support Vector Regression (LSVR)、Gaussian Process Regression (GPR_0)、
非線形手法	Support Vector Regression (NLSVR)、Decision Tree (DT)、Random Forests (RF)、Gaussian Process Regression (GPR_1～GPR_10)、Gradient Boosting Decision Tree (GBDT)、eXtreme Gradient Boosting(XGB)、Light Gradient Boosting Model (LGBM)

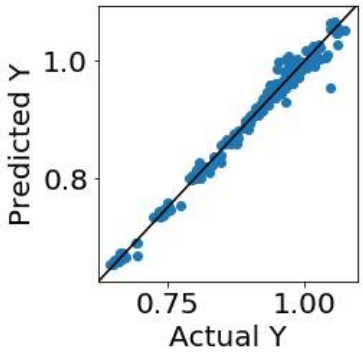


図２　原油留分性状(Gravity)の予測結果

謝辞

本研究は経済産業省・資源エネルギー庁の補助事業の一環として実施された。ここに記し、謝意を表する。

FT-ICR MS による蒸留性状推定精度の改善検討

（JPEC）○片野恵太、鈴木昭雄、松本幸太郎、加藤 洋

１．緒言

常圧蒸留装置(CDU)は製油所装置群の中で最も CO_2 排出量が多い装置の１つである。JPEC では CDU 処理原油の成分等を AI でリアルタイムに予測する技術を開発するとともに、成分情報から推算された処理原油の蒸留性状等を活用することで CDU 最適化制御を高度化し、CDU からの CO_2 排出量の削減を目指している。これまでの検討から、成分情報から原油の蒸留性状を精度よく予測するには、常圧残油(AR)の予測精度の改善が必要であることが分かっている [1]。そこで、フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析計(FT-ICR MS)により得られる AR の成分情報から推定した蒸留性状を GC 蒸留(ASTM D7169)と同等レベルとするデータ処理方法を開発したので報告する。

２．実験

AR を溶媒抽出とカラムクロマトグラフィーで飽和分(Sa)、3 種の芳香族分(1A, 2A, 3A+)、極性・多環レジン(Po, PA)、アスファルテン(As)に分画した後、FT-ICR MS(solariX 12T, ブルカージャパン社製)で測定した [2]。測定結果は、JPEC が独自に開発した分析結果解析システム(MATLAB)により各ピークへ分子式を網羅的に帰属し、分子式から推算した沸点 [3]に基づいて AR の蒸留性状を推定した。この結果を AR の蒸留性状測定法として広く用いられている GC 蒸留法(ASTM D7169)の結果と比較し、FT-ICR MS の蒸留性状補正法を検討した。

３．結果及び考察

図 1 に AR の各分画物の分子分布を示す。MATLAB により各ピークに分子式を帰属した結果、各分画物で 2305～18399 のピークが検出された。図 2(a)に分子式帰属を基に推定した AR の蒸留性状を示す。FT-ICR MS 測定結果から推定した蒸留性状を GC 蒸留の結果(図 2(d))と比較すると大幅に乖離していることが分かった。そこで、GC 蒸留結果を基準とした AR 組成割合の補正法を検討した。

AR 全体の組成を GC 蒸留結果と一致するよう補正した場合、各分画物の蒸留性状の違いから分画物の重量割合が測定値と乖離することが分かった。そこで、重量割合を維持したまま分画物ごとに補正倍率を調整した結果、GC 蒸留結果との誤差は 1wt%以内とすることが出来た(図 2(b))。さらに、20 種類以上の AR から求めた平均倍率での補正結果(図 2(c))は、個別の GC 蒸留結果を基準に補正した場合(図 2(b))と同様の精度となっており、本手法が GC 蒸留結果の無い AR に対しても適用できることが確認できた。

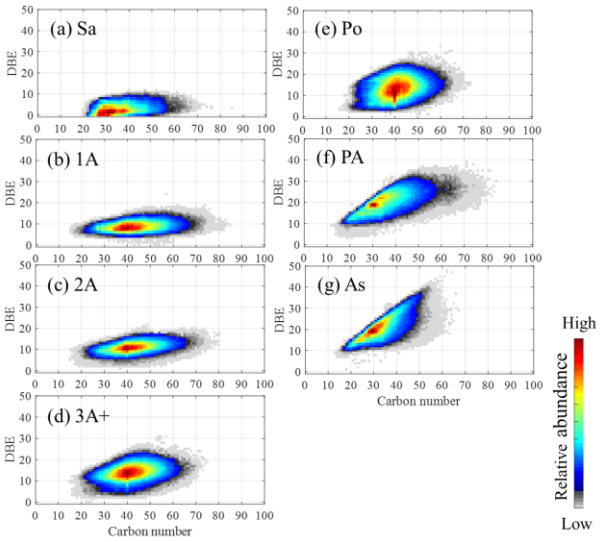


図 1　分画物の分子分布

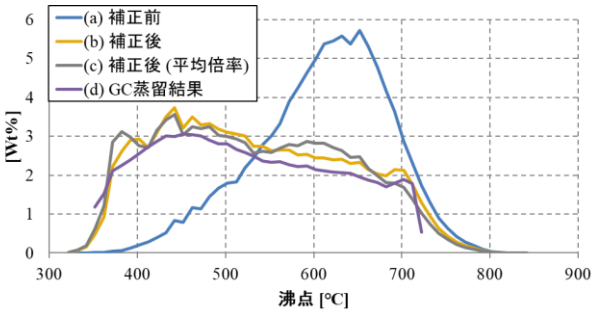


図 2　補正前後の推定蒸留性状の変化

４．まとめ

AR 向けに蒸留性状の推定精度を高めるデータ処理法を開発した。本法により FT-ICR MS の測定結果から GC 蒸留と同様の精度で蒸留性状を推定できることが出来た。

５．謝辞

本研究は経済産業省・資源エネルギー庁の補助事業「製油所の脱炭素化研究開発事業」の一環として実施された。ここに記し、謝意を表する。

参考文献

1) 令和元年度　高効率な石油精製技術に係る研究開発事業（委託事業）成果報告書（2019）.
2) Katano, K. et al., *Energy Fuels*, 35, 13687–13699 (2021)
3) 平成 30 年度　高効率な石油精製技術に係る研究開発事業（委託事業）成果報告書（2018）.

コプロセッシングにおける熱交換器ファウリング解析モデルの開発（その１）

（JPEC）○佐瀬 潔（させきよし）、鈴木昭雄（すずきてるお）、加藤 洋（かとうひろし）

１．緒言

世界的に脱炭素化の流れが加速しており、製油所においても生産品の低炭素化を実現するため、今後、石油系基材と低炭素基材(バイオマス由来油、廃プラスチック再生油等)の共処理(コプロセッシング)技術の導入拡大が見込まれる。(図 1)

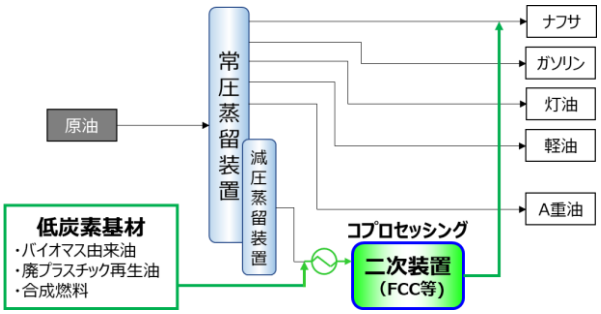


図 1：コプロセッシング技術の導入イメージ

熱交換器における汚れ(ファウリング)は製油所の省エネ阻害要因となっており、脱炭素化を実現する上で汚れの抑制は重要であるが、コプロセッシング時のファウリング挙動に関する知見は少なく、低炭素基材の成分情報等を活用してファウリング挙動を解析するモデルが開発できればコプロセッシング時のファウリング抑制に大きく寄与することが期待できる。そこで本発表では、モデル開発に必要な情報を得るために実施した低炭素基材のファウリング挙動の評価結果について報告する。

２．試験方法

ファウリング評価は HLPS(Hot Liquid Process Simulator)試験装置(図 2)を用いて実施した。

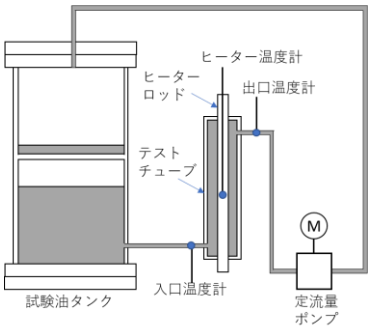


図 2：HLPS 試験装置概略

タンク内の試験油は定流量ポンプにより、中央にヒーターロッドを設置したテストチューブ内に送られる。テストチューブ入口・出口およびヒーターロッド内には温度計が設置されており、汚れが進行するとヒーターからの伝熱効率が低下し、出口温度が低下することから、温度・流量及び試験油の物性値から伝熱効率の指標である総括伝熱係数(Ud)を算出し、初期値(Uc)からの変化を求めた。

試験油は、FAME(脂肪酸メチルエステル)、廃ポリエチレン(PE)と廃ポリプロピレン(PP)混合物の熱分解油、及び比較例として減圧蒸留装置残油を用いた。また、試験温度はコプロセッシングの実施が想定される二次装置の運転温度を参考に 345℃とした。

３．結果及び考察

総括伝熱係数の経時変化の比較を図 3 に示す。FAME、減圧蒸留装置残油、PE+ PP 熱分解油の順に汚れが進みやすいことがわかった。

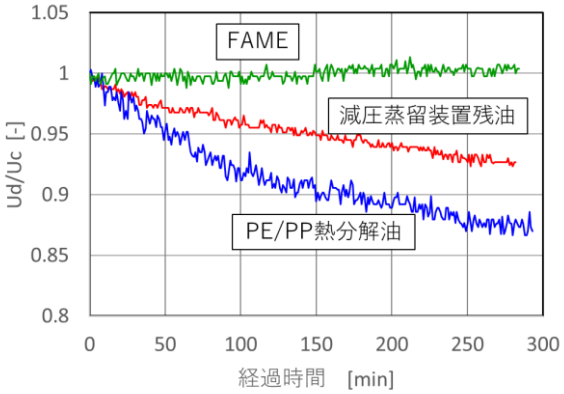


図 3：各試験油総括伝熱係数の経時変化

PE+ PP 熱分解油は、約 50%含まれるオレフィンが熱交換器内で重合・付着しファウリングが進行したと考えられる。一方、FAME は約 80%含まれる不飽和脂肪酸が高分子量化してファウリングが進行すると予想したが、ファウリングは進行しなかった。この違いは含有成分の差が一因と考えているが、今後検討を行う予定である。

４．まとめ

低炭素基材のファウリング挙動はその種類により大きく異なることが分かった。今後、他の低炭素基材の評価を進め、ファウリング解析モデルの開発に必要な反応メカニズムの検討を行っていく。

謝辞

本研究は経済産業省・資源エネルギー庁の補助事業の一環として実施された。ここに記し、謝意を表する。

石油精製装置付着物の平均分子構造解析

（産総研）○麓（ふもと） 恵里（えり）・柿沼（かきぬま） 敏弘（としひろ）・佐藤（さとう） 信也（しんや）・森本（もりもと） 正人（まさと）・鷹觜（たかのはし） 利公（としまさ）

1. 緒言

石油精製装置熱交換器の付着物汚れは、熱効率の低下や装置トラブルを引き起こす要因となっている。汚れ予測や洗浄手法の最適化のためには、付着物汚れを把握する必要がある。原油熱交換器の付着物には有機物、硫化鉄、硫黄等が含まれる[1,2]。有機物の詳細分析を実施するため、トルエン不溶分（TI）、アスファルテン（As）、マルテンへ分画し、昨年の函館大会では主にAsの分析結果を報告した[2]。本発表では、汚れの主成分であるTIの分析を行い、分子構造を解析した結果を報告する。

2. 実験

2.1. 試料　石油精製装置の原油熱交換器（A-1, B-1, B-2, C-1, D-1）から回収された付着物を用いた。付着物からTIを回収した後、硫化鉄等を除去するためにCS_2, HCl処理を実施し、以下の分析を実施した。CS_2処理後にHCl処理した場合（TI-CsHc）と、HCl処理後にCS_2処理した場合（TI-HcCs）で分析値に大きな差はないことを予め確認した。

2.2. 分析および解析　元素組成は、CHNS元素分析および蛍光エックス線（XRF）により測定した。レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析（LDI/TOF/MS）により数平均分子量（Mn）を算出した。赤外分光分析（IR）スペクトルを測定し、芳香族炭素割合（fa）、平均側鎖長（$(CH_3+CH_2)/CH_3$）、末端メチル基/芳香族炭素比（γ CH_3/Ca）を推算[3]した。これらの分析値を用いて、Brown-Ladner法に基づいて平均分子構造解析[4]を行った。

3. 結果と考察

TIのHCl, CS_2処理を実施した結果、鉄、硫黄、炭素等の含有量が減少した。HCl処理により硫化鉄が、CS_2処理により硫黄や軽質炭化水素の一部が除去されたと考えられる。Table 1は処理前後のH/C比を示す。処理後にH/C比が減少したことから、硫化鉄に結合していた水と軽質炭化水素が除去されたと考えられる。処理後の試料のH/C比は文献値[1]と同程度であった。

処理後の試料の分析値を用いて、平均分子構造解析を実施した（Fig. 1）。硫黄には有機物硫黄や硫化鉄の硫黄があるため、石油系アスファルテンと同程度の硫黄量と仮定した。酸素分析を実施していないので、酸素官能基は組み込んでいない。図より、採取した熱交換器によって、芳香環数が異なる分子モデルであった。熱交換器によって最高温度が異なり、温度が高い熱交換器で平均分子モデルの芳香環数が多い傾向がみられた。

Table 1 H/C atomic ratio of samples before and after treatment with HCl and CS_2.

	H/C [mol/mol]				
	A-1	B-1	B-2	C-1	D-1
TI	1.2	2.3	2.4	1.1	1.4
TI-HcCs TI-CsHc	0.73	1.0	1.1	0.84	1.3

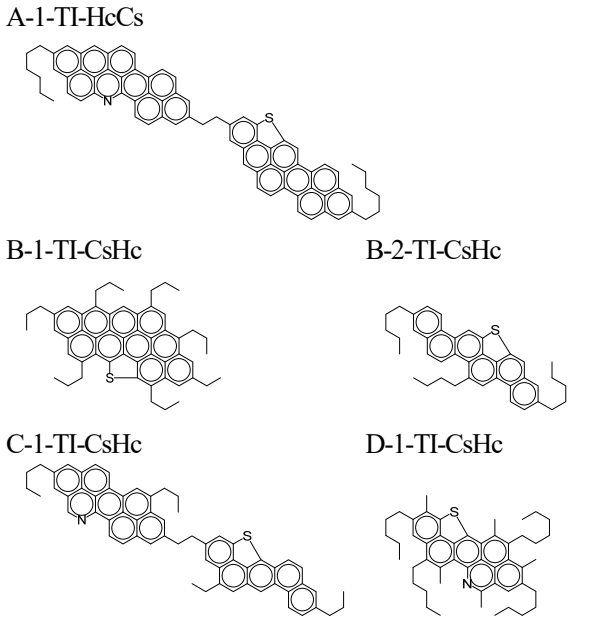


Fig. 1　Average molecular models of samples after treatment with HCl and CS_2.

謝辞　本研究は公益社団法人化学工学会の高度生産システム検討委員会の支援を受けた。

1) Chew, J., *et al.*, "Crude Oil Fouling," ed. by Coletti, F., *et al.*, Gulf Professional Publishing, Boston (2015), p. 95-178.
2) 麓恵里, *et al.*, "第51回石油・石油化学討論会," 石油学会, 函館 (2021), p. 1E17.
3) 佐藤信也, *et al.*, "第58回石炭科学会議," (2021), p. 32-33.
4) 佐藤信也, *ペトロテック*, **33**, 581-588 (2010).

散乱法によるファウリング物質の高次階層構造の検討

(千葉大*・産総研**・出光興産***・JPEC****)

○森田 剛*・麓 恵里**・森本 正人**・田中 隆三***,****・鈴木 昭雄****

１．緒言

交通，化学，輸送，電源等の現代社会において不可欠な基盤産業である製油において，熱交換を伴うプロセスは必須であるとともに，脱硫等の環境技術を実施する上でも欠かすことができない．一方で，熱交換装置における汚れ付着（ファウリング）に起因するエネルギー損失は膨大であり，製油所の操業を高度に最適化し，省エネルギーを達成できれば大きな二酸化炭素低減へとつながる．また，新燃料（バイオ燃料，廃プラスティック油，合成燃料等）との共処理技術の開発は，循環型社会の構築に向けての重要な取り組みであり，多角的な観点から二酸化炭素排出の低減へとつながるものと期待される．

本研究では，ファウリング物質による熱交換の効率低下を防ぐ新しい技術開発について，ナノサイズからサブミクロの大凝集までの高次階層凝集構造解析を基礎としたファウラント構造の検討について，散乱法を主として行い，この構造情報を，ファイリング制御技術の基盤情報とすることを目的としている．

２．実験

熱交換装置のシェルとチューブ部分において付着物として採取されたファウラント物質試料に対して，小角X線散乱測定と透過電子顕微鏡観察を実施した．また，有機無機複合体がファウラント物質の構成要素であると考えられるため，アスファルテンの凝集分散挙動の検討の観点から，アスファルテンのトルエン溶液に対して，ラマン散乱測定を実施した．小角X線散乱測定は，実空間での広範な構造情報を得るため放射光光源を用いて行われ，高エネルギー加速器研究機構のPhoton Factoryに設置のBL-6Aで実施された．また，透過電顕観察は，局所的な結晶性の評価も行うため高分解能透過電顕観察として行われ，電解放出形の透過電子顕微鏡(JEM-2100F)に超高分解能CCDカメラを併用して実施された．

３．結果および考察

小角Ｘ線散乱による結果は，定性的には，小角部に極めて強いシグナルが観測された．このことから，凝集様態としては極めて強い状態であって，メゾスケール以上のマイクロメーターやサブミクロン程度の粒子が存在していると思われた[1]．このため，観測手法としては，ナノから巨大粒子までを階層的に観測するため，小角から極小角[2]，もしくは，広角散乱も併用した評価が必須と思われた．得られた小角散乱シグナルを一次元化したデータの解釈としては，観測範囲全体に渡って強く立ち上がっており，power law の関係が確認され，さらに小角部，つまり，より大きなサイズに相当する散乱体や凝集体が系中に存在していると考えられた．

透過電顕観測では，図 1 のように，結晶性の微粒子(例えば，右図中矢印部分)周囲を，非結晶性の物質が覆っている構造様態と解釈された．また，透過電顕の場合，像にコントラストが生じる要素として，「Z コントラスト（電子を多く持つ重元素が電子線を透過しにくい）」と「回折コントラスト（回折現象により下側に電子線が進まず結果暗く見える）」が考えられ，結晶性の部分は暗く観測され，これは今回の場合 Z コントラストによるものと考えられ，鉄や硫黄などが含まれ，炭素元素中心の部分より暗く見えていると考えられた．

アスファルテンに対するラマン散乱測定により，芳香族部分に由来する非強凝集性と多体凝集性の割合に関する情報が得られた．

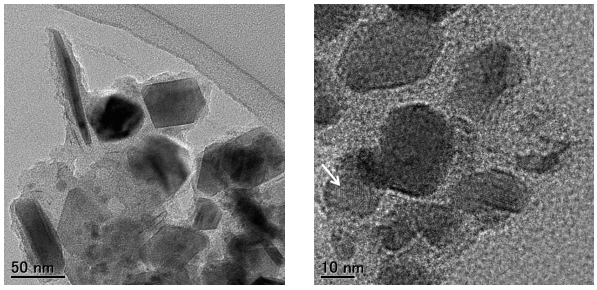


図１ 熱交換装置のシェル部分から採取したファウリング物質の高分解透過電顕写真 （左図）Z コントラストが高いと思われる部分の周りに有機体の凝集が確認できた．（右図）Z コントラストの高い部分に高結晶性の格子像が確認された．

謝辞

本研究は経済産業省の補助事業「製油所の脱炭素化研究開発事業」として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研究開発事業の一環として行われた．ここに記し，謝意を表する．

1. 森田 剛，*えねるみくす*, **98**, 659–664 (2019).
2. 森田 剛，森本 正人，田中 隆三，SPring-8 産業利用課題実施報告書 (BL19B2，課題番号 2019B1892).

Refining equipment

[2D01-2D06] Refining equipment (4)

Chair:Satoru Okamoto(ENEOS Corp.)

Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 10:30 AM Room-D (12D Conf. room)

[2D01] Improvement of multi-point thermometer of CCR regeneration tower

○makoto kawamoto[1] （1. Seibu Oil Company Limited）

9:00 AM - 9:15 AM

[2D02] Introduction of a cold water tower renewal project using the uninterrupted water supply method during operation

○Shuta Tanaka[1], Yuuji Kitano[1] （1. Fuji Oil Company）

9:15 AM - 9:30 AM

[2D03] Application of high-performance insulation material and its installation method

○Kentarou Toyouchi[1], Takashi Motojima[1], Shinya Sasaki[1], Soji Tomono[2] （1. Cosmo Engineering Co., Ltd., 2. NICHIAS Corp.）

9:30 AM - 9:45 AM

[2D04] Upgrading Tube Skin Thermocouple for Improved Furnace Monitoring

○YUYA Kondo[1] （1. Fuji Oil Company,Ltd.）

9:45 AM - 10:00 AM

[2D05] Application of Kammprofile gasket to CSL type heat exchanger

○Shu Hasegawa[1] （1. Idemitsu Kosan Co.,Ltd. Hokkaido Refinery Engineering &Maintenance Section）

10:00 AM - 10:15 AM

[2D06] Seismic retrofitting of the control room. ~Non welding method to reinforce with bolts.~

○kyosuke Miyabe[1] （1. TOA OIL CO., LTD. ENGINEERING Division）

10:15 AM - 10:30 AM

CCR 再生塔の多点温度計改善

（西部石油株式会社山口製油所　工務部計電課計装係）　○河本信（かわもとまこと）

１．はじめに

当社の連続触媒再生式接触改質装置（CCR）は、Cycle Max CCR（第３世代）であり、2006 年より設計し、2009 年 10 月より運転を開始した。その CCR 装置内の触媒を燃焼する再生塔の温度管理をするために重要となる計器である 16 点式の多点温度計において度々不具合が発生した。その不具合について原因究明および対策を検討し、多点温度計の信頼性向上・延命化を図る改善を行った。その内容について紹介する。

２．CCR 装置概要

CCR 装置は、原料のヘビーナフサ（HN）を改質・オクタン価を増加させ、蒸留工程を経て改質ナフサ（RMT）を生産する装置である。反応塔では触媒と接触することで改質を行うが、その工程で触媒にコークが付着し性能が低下する。その触媒を連続的に再生するため、コークが付着した触媒を再生系に送り、コーク燃焼、再加熱、塩化、乾燥、冷却の手順を踏み再生する。再生済みの触媒は再度反応塔へ戻される。(図１)

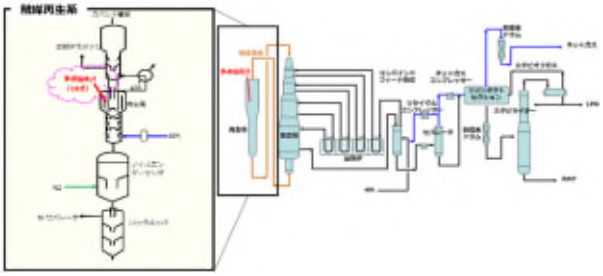


図１　CCR 装置全体図

３．温度計改善概要

３．１　改善前温度計の不具合

建設当初から温度計において絶縁不良や温度指示不良が発生していた。原因は塩素雰囲気である CCR 再生塔のプロセスガスが温度計の滞留部で温度低下し、塩化物が析出したことにより腐食が発生、温度計の素線断線や絶縁抵抗低下が生じたためであった。

３．２　加温による腐食対策

腐食に対する対応としては、塩化物の析出につながる温度低下を防ぐため、温度計のプロセスガス滞留部へスチームトレースを巻き付けた。

しかしながら、析出を防ぐために必要な温度まで加温するには、中圧蒸気（1.5MPaG）を使用する必要があった。

中圧蒸気を使用することにより、トレースに使用していた銅管内壁が剥がれ、継ぎ手部分で閉塞し温度低下が発生した。

３．３　対策強化

銅管と中圧蒸気を用いての加温では、トレース配管閉塞というさらなる不具合が発生してしまったため、対策強化を検討した。

銅管内壁が剥がれることに対しては、トレース配管の材質をステンレス製へ変更することで対策としたが、ステンレス製の配管は加工性が悪いため、温度計ノズル部のプロセスガス滞留部への密着性が低下し、伝熱の効率が悪いことが懸念された。

そのため、ステンレス製配管と温度計ノズル部の間を伝熱セメントで埋めることで均一的に加温できるようにした。

さらに、加温不足を早期に発見するために、ノズル表面温度を監視する温度計を設置した。

３．４　温度計の仕様変更

加温強化により、多点温度計の絶縁低下・指示不良は抑制することが出来たが、温度計ノズル部のプロセスガス滞留部が腐食環境にあることに変わりはない。そこで、根本的に不具合を改善し、腐食しない・腐食に負けない温度計にすべく、仕様を変更した。

まずは、プロセスガスの滞留部に窒素ガスを吹き込むことで、腐食環境を緩和できないかと考えたが、窒素がプロセスに与える影響や、どの程度の量を吹き込めば滞留部全体を窒素雰囲気にできるか不明であったため断念した。

次に、プロセスガス滞留部を極力減らす構造の温度計を検討した。

この構造であればスチームトレースでの加温も最小限に抑えることが出来、さらには温度計の保全コストも削減することが出来た。

４．終わりに

今回の多点温度計改善による信頼性向上は、温度計不具合により装置の運転継続や製油所全体の操業に与える影響からも大きなメリットを生むことが出来た改善であった。

各種対策案の施工から温度計の仕様変更に至るまでの協力会社、関係者皆様のご協力に感謝するとともに、今後の安全・安定操業の継続を目指し、設備管理に取り組んでいきたい。

運転中における不断水工法を用いた冷水塔更新工事の紹介

（富士石油株式会社 工務部 設備課）○田中（たなか） 秀汰（しゅうた）、北野（きたの） 裕二（ゆうじ）

1. はじめに

当社では、主要部材が木骨構造の冷水塔設備があり、老朽化して腐朽が進んだ木材が度重なる大型台風に伴い著しく損傷したため、当設備の更新が必要となった。しかし工期が長く、定期修理工事（以下、SDM と略す）期間では完了できないことから、仮設冷水塔および不断水工法を用いて、装置運転中に冷水塔設備更新工事を実施した。この事例を紹介する。

2. 運転中の冷水塔更新工事計画

工事計画段階では、空きスペースの都合から既設と同一場所に新設冷水塔を設置すること、また循環冷却水の供給・装置の稼働を維持しながら更新工事を行うことが条件であった。これらの条件を満たすためにコントラクターと検討を重ねた結果、前例はないものの、以下の方法を採用した。

(1)既設冷水塔下部のコンクリート製冷水槽は、再使用する。

(2)既設設備と同規模の冷却能力を確保するために仮設冷水塔を設置する。

(3)既設冷水塔の解体および既設と仮設冷水塔の切替えを容易にするバルブがないため、後述の不断水工法を用いて運転中にバルブを設置する。

3. 仮設冷水塔設置と更新工事概要

仮設冷水塔設置から、新設冷水塔の更新までの工事期間は、約 7 か月となった(表 1 参照)。また、既設冷水塔の隣に仮設のユニット式冷水塔を設置し、この間(5 か月)仮設冷水塔は、要求する冷却能力を発揮して安定的に運転できた(図 1 参照)。

表 1：冷水塔更新工事実績工程

2020 年 8 月～10 月	仮設冷水塔設置・切替
11 月～12 月	既設冷水塔解体
2021 年 1 月～ 3 月	新設冷水塔建設
3 月中旬～3 月下旬	仮設から新設冷水塔へ切替

図 1：仮設冷水塔の設置

4. 不断水工法の採用

装置運転中の既設冷水塔から仮設冷水塔への流路切り替えのためのバルブ設置においては、コスモ工機(株)の下記工法を採用した。

(1) 不断水分岐工法

専用穿孔機により断水せずに既設管からの分岐工事を可能とする工法である。図 2 の①箇所に流路切替用の分岐管およびバルブを設置し、既設管に穿孔機のカッターで穴を開けた。その後、仮設設備への分岐側配管の取付を行い、通水させた。

(2) インサーティング工法

断水せずに、既設管にバルブ挿入を行う工法である。図 2 の②箇所の 24B 配管に、配管穿孔と合わせてバタフライ弁を挿入し、24B の立ち上がり配管の縁切りとした。

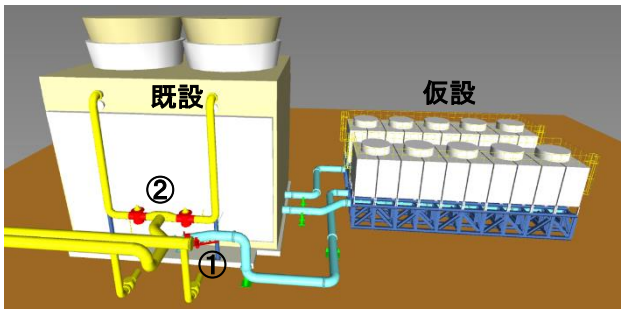


図 2：3D CAD によるイメージ図

5. 工事品質確保と工程遵守

本工事では、既設冷水塔解体時に下部の冷水槽を使用して運転継続していたため、解体部材及び作業員が落下しないように養生及び安全対策を徹底した。また、間近に迫った SDM における資機材搬入等により、工事箇所の用地を SDM のコントラクターへ引き渡す必要があり、工程管理の面を注視した。

6. まとめ

本工事においては、仮設冷水塔の設置・不断水工法の採用により、仮設冷水塔が要求する冷却能力を確保し運転継続した。当社で前例のない装置運転中の冷水塔更新工事を実現し、生産ロスおよび SDM 期間の用地制約を回避できた。最後に、レイズネクスト(株)・新日本レイキ(株)・コスモ工機(株)により、工事を安全・品質・工程面でトラブルなく完工できた。ここに深甚なる謝意を表する。

高性能断熱材の適用とその施工方法

（コスモエンジニアリング株式会社*・ニチアス株式会社**）
○豊内謙太郎*・本島卓*・佐々木晋也*・友納靖司**

1. 緒言

プラントの断熱材は、安定操業に重要な役割を果たしているが、経年劣化による断熱性能の低下が見られ、CUI（Corrosion Under Insulation）や熱ロスの原因ともなるため適切な管理が求められる。

本報告は、断熱材の劣化及び CUI 対策として使用した断熱材「高性能エアロジェル保温材」の特性及び施工実績等について報告する。

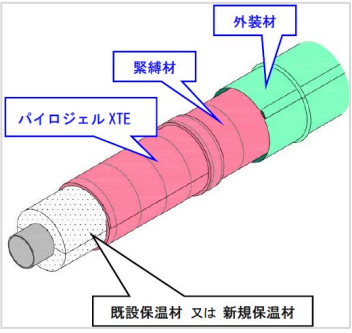
2. 実施内容

2.1.断熱材の特性

断熱材は、パイロジェル ™XTE(ニチアス株式会社、以下パイロジェル)を使用した。その特徴は以下の通りである。

1) 優れた断熱性から従来の断熱材と比べて、断熱厚さを半分以下に出来る。
2) 優れた撥水性と水蒸気透過性を合わせ持つため、保温材内面から外側へ蒸気として水分を排出する一方で、外面からの雨水侵入を防ぐ。
3) シート状で柔軟性があり、カッターナイフ等で簡単に切断出来るなど加工性にも優れる。
4) 標準品として厚さ違いの 2 種類のみ(5mm or 10mm)であるため、材料手配・管理を簡素化できる。

適用概要図を以下に示す。



CUI 予防の観点から考案されたケイ酸カルシウム等の既設断熱材の上から施工する「増し保温®工法」の他、配管等に直接パイロジェルを巻き付けて積層する「直巻き工法」が適用できる。

2.2.施工実績

2 件の化学プラント工事に適用した。

施工方法は、シート状のパイロジェルを必要な大きさ・形状に合わせてカットし、対象物に巻付ける様に取り付ける。接着剤等は不要で、SUS 番線等で固定するのみであるため、従来の断熱材と同様に施工できる。実際の施工状況を以下に示す。

「直巻き工法」

「増し保温工法」

パイロジェル施工後は従来の断熱材と同様、外部からの衝撃保護のため、外装材を設置した。

2.3.留意事項

1) 施工面；①雨水が侵入しないように継ぎ目部分は 20mm 程度ラップさせる、②継ぎ目部のラップを考慮して外装材の径を設定する、③外装材内部結露水排出のため外装材下部に水抜き孔を設ける、④粉塵により周辺が着色しないように加工時はシート養生する。
2) 安全面；従来の保温材と比較して粉塵(微粒子シリカ)が飛散しやすいため、防塵マスク・保護メガネ・手袋は必ず着用する。
3) コスト面；従来保温材と比べて高価となる。

3. 考察

パイロジェルは加工が容易であることから適用に制限がなく、従来の断熱材と同様に取り扱うことが出来る。初期費用は割高となるが、沿岸地域のプラントでは標準仕様として危険物配管に適用している事例も有り、コロージョンエンジニアリングの観点から、総合的なコストを踏まえて選択的に採用することが推奨される。

加熱炉管表面温度計対応変更に係る取り組み検討

（富士石油株式会社 工務部 工務技術課）近藤（こんどう） 悠也（ゆうや）

1. はじめに

当社袖ケ浦製油所（以下、当所と記す）では輸入した原油から様々な石油製品を生産している。当所では世界で唯一の減圧残油熱分解装置（以下、ユリカ装置と記す）にて、減圧蒸留装置の残渣油（アスファルト）を分解・精製してガソリンや軽油等の軽質な石油製品を生み出している。図 1 にユリカ装置の概略フローを示す。

ユリカ装置では、アスファルトを分解炉で加熱することで熱分解している。そのため、分解炉の加熱管は、コーキングやクリープ損傷を予防するために厳密な加熱管の温度管理が必要である。

本稿では、分解炉の加熱管表面温度計（以下、スキン温度計と記す）のタイプ変更を検討した事例について紹介する。

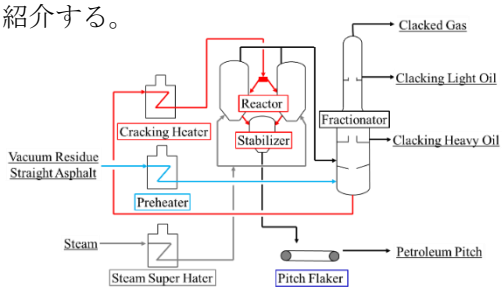


図 1：減圧残油熱分解装置（ユリカ装置）概略フロー

2. 加熱管管理状況

1970 年代の装置建設当初は、パッドタイプのスキン温度計を採用していた。しかし、炉内が過酷な運転環境にあり、スキン温度計の故障が頻発したことから、ナイフエッジタイプに変更し、さらに温度計の長寿命化を図るために測温部およびシース線をブランケット状断熱材（以下、断熱材と記す）で覆う仕様としている。図 2 に設置状況を示す。

加熱管表面温度は管内流体温度と加熱管が受ける熱流束のバランスで決まるが、スキン温度計の測温部を断熱材で覆うことで熱流束が小さくなるため、実際の表面温度よりも低くなる。

そのため、実際には加熱管の表面温度がスキン温度計指示値を上回っていると推定される。加熱管はクリープ損傷や浸炭といった損傷が懸念されることから、断熱材で保護した温度計の管理温度を検討する必要があった。

図 2：スキン温度計測温部の断熱材設置状況

3. 検討内容

分解炉の加熱管出入口温度および燃焼ガス両方について、それぞれ流動解析を行うことで加熱管の表面温度を推定した。推定した加熱炉内温度分布イメージを図 3 に示す。さらに直近の定期修理工事時にスキン温度計の測温部を覆っていた断熱材を一部撤去し、撤去前後のスキン温度を調査した。次に調査結果と上記解析結果を相対比較することで、加熱管表面温度計の設置位置および現在のスキン温度計の指示値に対する妥当性を確認した。

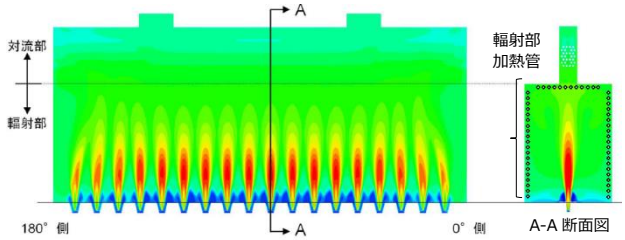


図 3：加熱炉内温度分布

次に、断熱材の設置目的として温度計の長寿命化が考えられる。この目的を継承し、かつ断熱材仕様が明らかであるヒートシールドタイプの温度計を導入した場合の温度計指示値を検討した。

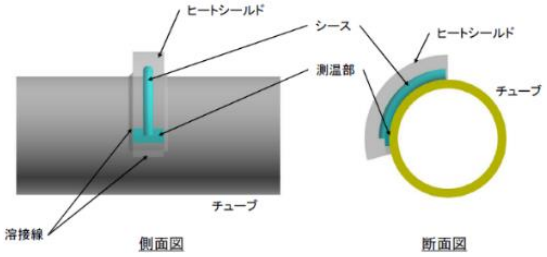


図 4：ヒートシールド付き温度計モデルイメージ

検討結果、ヒートシールドを設置した場合に温度計測温部温度は加熱管周辺部と比べて約 10～38℃低下することが分かった。温度計位置毎に補正した温度計のタイプ変更後の管理基準値を設定可能とした。

4. 対応およびまとめ

この検討結果を踏まえ、2023 年の定期修理工事にて、加熱管表面温度計をヒートシールドタイプにて更新する。本検討事例によって、あるべき管理基準値の設定を事前に行うことで変更後の管理基準値を設定できた。今回の実績から、その他の当所の加熱炉でも使用環境および断熱材の設置状況を考慮したうえで、ヒートシールドタイプのスキン温度計の採用を検討したい。

CSL 型熱交換器へのカンプロファイルガスケット適用

（出光興産株式会社　北海道製油所　機械課）　○長谷川（はせがわ）　就（しゅう）

1. 緒言

出光興産㈱北海道製油所における重質軽油水素化分解装置の反応塔フィード/エフルエント熱交換器には CSL(Compact Screw Lock)型熱交換器が採用されているが、当該熱交換器は以前より「ロックリングのかじり」、「シェル側流体からチューブ側流体へのショートパス」という大きく 2 つの課題を抱えている。ロックリングのかじりについては保全費用の増加、ショートパスについては製品の品質に直接影響を及ぼすことがわかっている。

本稿ではショートパスの防止を目的として 2022 年度定期補修工事にて実施したガスケット変更について報告する。

2. ガスケットの変更検討

図 1 に CSL 型熱交換器の断面図を示す。⑤、㊴のガスケットに対して⑩のセットボルトにて当該ガスケットへ面圧を付与することで管板のチューブ側とシェル側をシールしている。当該熱交換器の運転温度は約 400℃程度であり、停止時との温度変化が大きいが、既設ガスケットはメタルジャケットガスケットを使用しており復元力が低いことから、装置が停止した場合は⑰のセットボルトを増し締めすることでインターナル部品を介してガスケットに対して新たな面圧を付与していた。

そこで、同じ締付力でもより高い面圧を確保できるカンプロファイルガスケットの適用を検討した。

これまで各セットボルトの締付力はコントラクターにて計算していたが、カンプロファイルガスケットの採用に伴い、建設時の設計と異なるため、当社設計部署にて適切な締付力を算出することとした。

3. 施工判断フローの策定

技術的には問題ないことが確認できた一方で、既設ガスケットの組込時に使用していたガスケットペーストはカンプロファイルガスケットには適さないことから、組込時の固定を目的としてガスケットメーカー推奨のスプレーのりを使用することにした。

しかし、スプレーのりを取扱った経験がなく、厳しい環境下で使用する当該熱交換器に適用するために、施工性に問題がないか確認する必要があると考え、粘着力の程度を確認するテストの実施、及びチューブバンドル挿入にかかる 1 時間程度の間、固定状態を維持できるか確認するポイントをフローにて明確にした。

図 2 に策定した施工判断フローを示す。各判断ポイントで問題が生じた場合は既設ガスケットへ戻すことを前提として確認しながら施工を実施した。

4. 適用結果

機器復旧後に実施した機器単体の気密テスト及び装置スタートアップ過程で実施する水素リークテストにおいて漏れは認められなかった。ガスケット変更前はテストのタイミングで漏れが認められることがあり、その場合は増し締めを実施していたため、ガスケット変更による効果があったと推定できる。

5. 結言

ガスケットの変更によりショートパスの課題を解決し、製品への影響、増し締め対応や計画外の開放を回避できることがわかった。設備信頼性の向上及びコスト削減に寄与することから、次回機器開放時までの漏れ有無及び次回機器開放時のガスケット状態、当り面の状態を確認することで、最終的な評価を行い、他の CSL 型熱交換器への展開を計画していく。

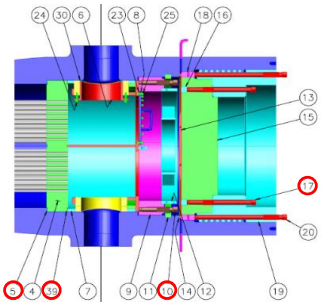


図 1.　CSL 型熱交換器断面図（H-H 型）

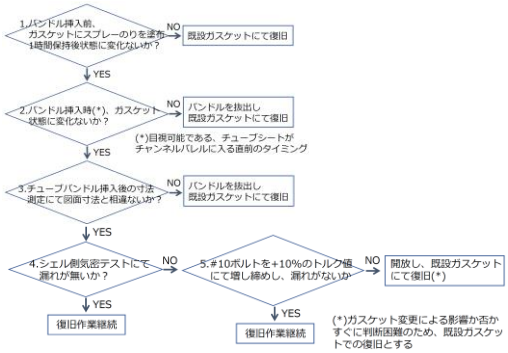


図 2.　施工判断フロー

製油所計器室の無溶接工法による施工

（東亜石油㈱ 設計課 設計係） ○宮部（みやべ） 恭輔（きょうすけ）

1. 緒言

計器室は激甚災害に見舞われた際の製油所装置の安全停止を遂行する上で人および製造設備にとっての要所となることから、想定される自然災害に対する災害耐性を備えておくことが重要である。一方で、補強工事等において溶接作業が伴う場合には、起動時や作業中にノイズ(高周波ノイズ)や迷走電流が発生する可能性がある。これらの外乱により計器室内の製油所設備の制御システムが誤作動を示すリスクが払拭できないこと、定期修理期間中(SDM)の制御システム停止期間と補強工事の物量との兼ね合いから、運転中にも施工が可能な無溶接工法を選択して製油所計器室の耐震補強工事を実施したため、これを紹介する。

2.工事概要

(1)建屋概要

竣工年：昭和50年（1975年）

構造等：鉄骨造、地上３階、建築面積742.2m^2
延床面積2240m^2

当該計器室の制御対象設備；

・重質油分解装置、硫黄回収装置、異性化装置
・ユーティリティ(ボイラー蒸気) /発電設備

(2)耐震補強の内容

・補剛材追加　11個所
・方杖追加　4個所
・ブレース増設　8個所

3.設計概要

(1)設計方針

既存ブレースの座屈拘束補強および方杖補強を中心に、足りない耐力分を増設ブレースにより補うようにして補強案を策定した。補強案策定には､以下要素を取り入れて設計を実施した。

①高力ボルト接合

耐震補強部材の接合方法を全て高力ボルトによる摩擦接合とすることで無溶接化することができた（**図-1**）。

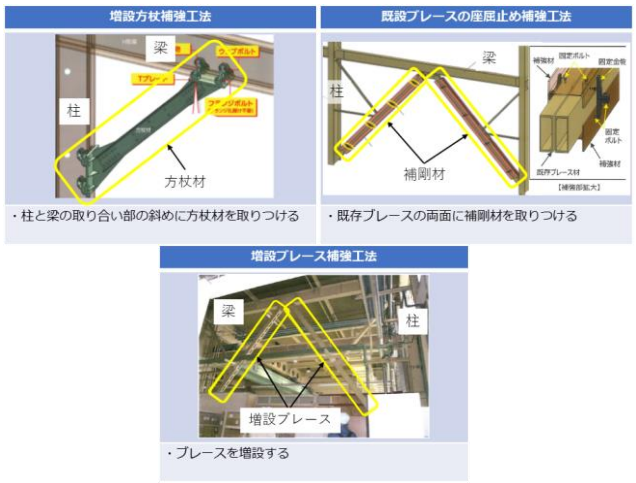


図1. 耐震補強工法 概要図

②RC外壁の耐力加算

一部のRC外壁は鉄骨梁およびRC床とシアコネクターを介して一体化されており、建屋構造体にRC外壁の耐力を伝達できる構造となっていた。オリジナル設計ではRC外壁の耐力は含めずに鉄骨造の建屋として設計されていたが、建屋耐力にRC外壁分を加算することで補強すべき耐力を抑えることができた。

(2)その他の無溶接工法の検討状況

以下の施工方法についても検討を行ったが、計器室立地の都合で施工が困難であったことから、採用は見送った。

<検討した施工方法>

・鉄筋コンクリート巻き立て工法
・アウトフレーム工法

4.結言

当該計器室の耐震補強において、施工内容またはコスト的に、最適に近い形で設計施工を行うことができた。

この度の耐震補強工事では、設計会社ならびに施工会社のご協力により無事完遂できましたことに感謝を述べます。

General petrochemistry

[2F08-2F11] General petrochemistry (1)

Chair:Ken Motokura(Yokohama National Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 1:00 PM - 2:00 PM Room-F (13A Conf. room)

[2F08] Acetaldehyde Synthesis from Ethanol Using Gallium-based Catalysts

○Kento Norii[1], Kojiro Fuku[1], Naoki Ikenaga[1] （1. Kansai University）

1:00 PM - 1:15 PM

[2F09] Catalytic cracking of linear paraffin in the presence of hydrogen using various zeolite catalysts

○Yasumitsu Shimura[1], Keisuke Nishimura[1], Takuya Kitagawa[1], Satoshi Inagaki[1], Yoshihiro Kubota[1] （1. Yokohama National University）

1:15 PM - 1:30 PM

[2F10] Selective oxidation of methacrolein over strong-acid modified Fe_2O_3 with high surface area

○Shogo Sawada[1], Mitsuru Kan-no[2], Wataru Ninomoya[2], Ryoichi Otomo[1], Yuichi Kamiya[1] （1. Hokkaido University, 2. Mitsubishi Chemical）

1:30 PM - 1:45 PM

[2F11] Selective hydrogenation of nitriles to primary amines over nickel carbide nanoparticle catalysts

○Sho Yamaguchi[1], Daiki Kiyohira[1], Takato Mitsudome[1], Tomoo Mizugaki[1] （1. Osaka University）

1:45 PM - 2:00 PM

Ga 系触媒を用いるエタノールからのアセトアルデヒド合成

（関西大）○規井（のりい） 健人（けんと）・福（ふく） 康二郎（こうじろう）・池永（いけなが） 直樹（なおき）

1. 緒言

現在、アセトアルデヒドは主にワッカー法によって製造されているが、塩素を含む副生成物の生成、反応器の腐食などの問題点がある。そのため、新たな代替法としてエタノールからのアセトアルデヒド合成プロセスが注目されており、Cu 系触媒などが有用であると報告されている [1]。一方、近年では、Ga_2O_3 がエタノール変換に高い触媒性能を示すことが報告されている [2]。

そこで本研究では、Ga_2O_3 触媒の高性能化を目的とし、Ga_2O_3 と種々の炭酸塩を組み合わせた触媒の調製を試み、エタノールの脱水素反応によるアセトアルデヒド生成に対する活性を評価した。

2. 実験

2.1 湿式混合による触媒調製：モル比で M^{n+}:Ga^{3+}=3:1 となるように、炭酸塩と Ga_2O_3 を純水 10 mL に加え、室温で 30 min 撹拌した。その後、水分を除去し、110 ℃で 24 h 乾燥した。触媒評価は XRD、NH_3-TPD、CO_2-TPD および XPS を用いて行った。

2.2 エタノールの脱水素反応：反応は常圧固定床流通式反応装置を用いて行った。石英製反応管に触媒 200 mg を充填し、Ar 流通下で 400 ℃まで昇温した。その後、エタノール（0.66 mmol/h）を 0 ℃に保持したサチュレーターから Ar 20 mL/min で同伴導入して、400 ℃で 1 h 反応を行った。気体生成物はガスビュレットで捕集した。液体生成物は 0 ℃に保持したエチレングリコールのトラップで回収し、内部標準液として 1-オクタノールを 0.10 g 加えた。反応生成物の定量は GC-FID および GC-TCD を用いて行った。

3. 結果および考察

3.1 各種炭酸塩の影響：種々の金属炭酸塩と Ga_2O_3 を組み合わせた触媒がアセトアルデヒド合成に及ぼす影響を検討した結果を Fig. 1 に示す。Ga_2O_3 のみを用いたとき、エタノール転化率は 97.7 %と高くなったが、エチレンなどの副生成物が多く生成した。Ga_2O_3 に炭酸塩を組み合わせることによりエタノール転化率は低下したが、アセトアルデヒド選択率は向上した。特に $BaCO_3$+Ga_2O_3 を用いた場合、最も高い活性を示し、エタノール転化率 72.2 %、アセトアルデヒド選択率 89.9 %に達した。各触媒の酸量を NH_3-TPD で測定したところ、$BaCO_3$+Ga_2O_3 の酸量は 0.011 mmol/g となり、Ga_2O_3 の酸量（1.451 mmol/g）よりも少なかった。この結果より、塩基性である炭酸塩によって Ga_2O_3 上の酸点が中和され、エタノールからエチレンへの脱水反応が抑制され、アセトアルデヒド選択率が向上したと考えられる。

3.2 モル比（Ba^{2+}:Ga^{3+}）の最適比：$BaCO_3$+Ga_2O_3 においてモル比（Ba^{2+}:Ga^{3+}）を変化させたときのアセトアルデヒド合成に及ぼす影響を検討した結果を Fig. 2 に示す。Ba^{2+}の割合が増加するに従いアセトアルデヒド収率は増大し、Ba^{2+}:Ga^{3+}=3:1 のときに最も高いアセトアルデヒド収率 64.9 %に達した。それ以上 Ba^{2+}の割合が多くなるとエタノール転化率、アセトアルデヒド収率ともに減少した。その原因を検討するために各触媒の塩基量を CO_2-TPD により求めた。それぞれの塩基量は Ba^{2+}:Ga^{3+}=1:10 のときに 0.014 mmol/g、Ba^{2+}:Ga^{3+}=3:1 のときに 0.003 mmol/g、Ba^{2+}:Ga^{3+}=15:1 のときに 0.012 mmol/g となった。したがって、適度な量の塩基点が存在することにより、アセトアルデヒドからの反応が抑制されたため、Ba^{2+}:Ga^{3+}=3:1 のときに最も高いアセトアルデヒド収率および選択率を与えたと考えられる。

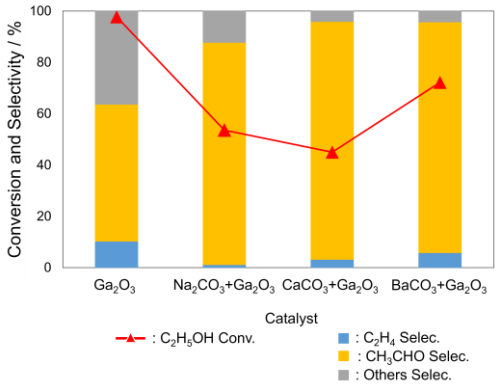


Fig. 1 Acetaldehyde Synthesis from Ethanol with Various Catalysts at 673 K for 1 h

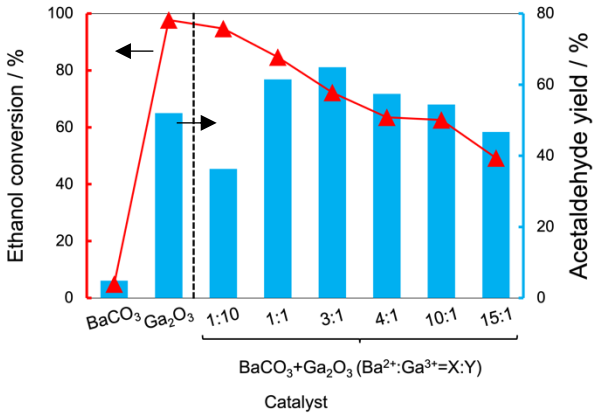


Fig. 2 Effect of Molecular Ratio on Acetaldehyde Synthesis

1) H. Zhang, *et al.*, *J. Catal.*, **389** (2020) 19
2) T. Yamamoto, *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, **11** (2021) 2047

種々のゼオライト触媒を用いた水素共存下での直鎖パラフィンの接触分解

（横浜国大） ○志村泰充（しむらやすみつ） 西村京輔（にしむらけいすけ） 北川拓也（きたがわたくや） 稲垣怜史（いながきさとし） 窪田好浩（くぼたよしひろ）

1. 緒言

近年，CO_2の有効利用とカーボンニュートラルを目指す取り組みとして，CO_2の還元で得たCOとグリーン水素を原料とするFischer-Tropsch (FT) 反応により，液体燃料を合成する試みがある．FT反応における生成物はAnderson-Schulz-Flory則に従い，wax成分の割合が多くなる[1]ことで流動性が低下するため，これを分解して液体炭化水素 (C_5–C_{19}) に変換することが求められている．また，生成物分布を制御するためにはゼオライト系触媒の併用が有効である．また最近，当研究室では**YFI**という新規な骨格構造を有するゼオライトYNU-5の合成に成功した[2]．YNU-5はZSM-5に比べて高い酸強度を有することがわかっている[3]．

そこでYNU-5と水素化・脱水素触媒であるPt/SiO_2と組み合わせて二元機能触媒としH_2共存下でのヘキサンとドデカンの接触分解に適用した．FT反応の作動温度範囲を含む180–400ºCにおける固体酸触媒性能を調べた．

2. 実験

YNU-5 は既報[2, 4]に基づき合成した．125 mL オートクレーブを用いて 160ºC，4 日間，静置条件で水熱合成した．ろ過，洗浄，乾燥後に 550ºC で 6 時間焼成した．その後，NH_4NO_3 水溶液を用いてイオン交換を行い，NH_4^+-YNU-5 を得た．

触媒反応にはゼオライトと市販の Pt/SiO_2 を 2:1 の重量比で物理混合し，500−600 μm に整粒したものを用いた．各触媒反応は常圧固定床流通反応装置を用いた．

ヘキサンの接触分解では，反応管に触媒を 150 mg 充填し，He 流通下 550ºC で 1 h 前処理を行った．キャリアガスに H_2 を用い，ヘキサンの分圧を 5.0 kPa とした．反応は 180–400ºC で TOS はそれぞれ 2 min まで行い生成物はオンラインの GC (FID) で分析した．

ドデカンの接触分解では，反応管に触媒を 120 mg 充填し，He 流通下 450ºC で 30 min 前処理を行った．キャリアガスに H_2 を用い，ドデカンの分圧を 22.6 kPa とした．反応は 180，200，250，300ºC でそれぞれ TOS = 3 min まで行った．反応開始後，生成物は–15ºC 以下に冷却したデカリンへ溶解させトラップし，GC (FID) で分析した．またトラップできなかった気体成分もシリンジで採取し，GC (FID) で分析した[5]．

3. 結果と考察

ヘキサンの接触分解では YNU-5 を触媒とすると反応温度 250ºC 以上でクラッキングが進行した．一方，ZSM-5 を触媒とすると 300ºC 以下では異性化のみが進行し，350ºC でラッキングが進行し始めることを確認した．

ドデカンの接触分解の結果を Fig. 1 に示す．YNU-5 の系では 200ºC でクラッキングが進行し C_5–C_{12} 成分に加えて C_2–C_4 の低級炭化水素が生成し，全収率は 21% となった．YNU-5 に存在する強い固体酸点により，カルベニウムイオン，シクロプロピルカチオンの生成や β 切断などが促進されたためと考えられる．一方，ZSM-5 の系では 200ºC のときは異性化のみが進行し，クラッキングはほとんど見られなかった．そこで 300ºC とするとクラッキングが進行し全収率は 30%となった．また YNU-5 の系で反応温度 250ºC 以上では，200ºC の時に比べて収率が低下した．反応温度の上昇に伴い初期の炭素析出による失活が顕著になったためと考えられる．

本発表内容は，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。

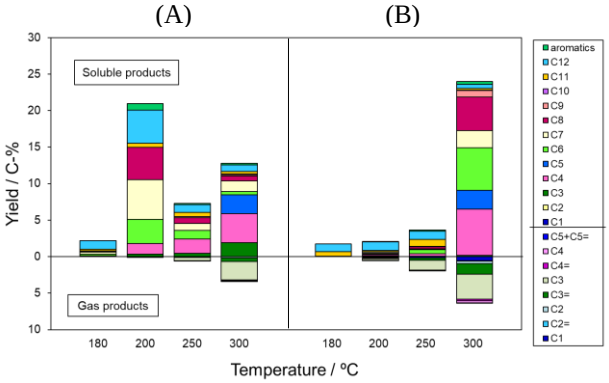


Fig. 1 Product yields in the catalytic cracking of *n*-dodecane at 180–300ºC over (A) YNU-5 (Si/Al = 9.4) + Pt/SiO_2 or (B) ZSM-5 (Si/Al = 15) + Pt/SiO_2.

4. 参考文献

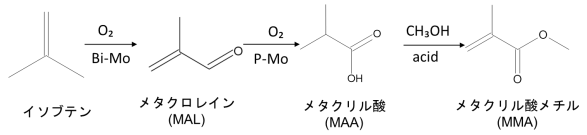
1) H. Schulz, *Appl. Catal. A: General*, **186**, 3–12 (1999)
2) N. Nakazawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7989–7997 (2017)
3) N. Katada *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **330**, 111592 (2021)
4) N. Nakazawa *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **280**, 66–74 (2019)
5) I. Shimada *et al.*, *Catalysts*, **5**, 703–717 (2015)

強酸で修飾した高表面積 Fe_2O_3 触媒による メタクロレイン選択酸化

（北海道大*・三菱ケミカル**）○澤田将吾（さわだしょうご）*・菅野充（かんのみつる）**・二宮航（にのみやわたる）**・大友亮一（おおともりょういち）*・神谷裕一（かみやゆういち）*

1. 緒言

アクリル樹脂の原料モノマーであるメタクリル酸メチル(MMA)はイソブテンからメタクロレイン(MAL)を経たメタクリル酸(MAA)への 2 段酸化，さらに MAA のエステル化によって製造されている(Scheme 1)．MAL から MAA への工程に改善の余地が多く残されており，触媒性能の向上が強く求められている．



Scheme 1 Production route for methyl methacrylate.

MAL から MAA への気相酸化（MAL 選択酸化）には，従来 P-Mo 系ヘテロポリ酸が触媒として用いられてきた．最近，我々は異なるタイプの触媒として SiO_2 担体に Fe_2O_3 を担持し，さらに $H_3PW_{12}O_{40}$(HPW) を修飾した触媒 (HPW-Fe_2O_3/SiO_2)が MAL 選択酸化に活性を示すことを見出した．しかし，この触媒の MAA 選択率は P-Mo 系ヘテロポリ酸よりも低く，改善が必要である．Fe_2O_3/SiO_2 や HPW/SiO_2 では完全酸化反応が主に進行することから，Fe_2O_3 と HPW の界面に MAA 生成サイトが形成されると考えている．この仮説に基づき，本研究では担体を用いずに，高表面積 Fe_2O_3 ナノ粒子（nano-Fe_2O_3，関東化学，135 m^2 g^{-1}）を直接 HPW で修飾した HPW/nano-Fe_2O_3 を調製し，MAL 選択酸化反応に対する触媒性能を調べた．

2. 実験

必要量の HPW を溶解させた HPW 水溶液に nano-Fe_2O_3 を加え，1 h 撹拌した後に 50 °C で蒸発乾固した．得られた固体を 100 °C で一晩乾燥させ，320 °C で 2 h 空気焼成して HPW/nano-Fe_2O_3 を得た．HPW 修飾量は，nano-Fe_2O_3 上に HPW が理想的に分散していると仮定したときの被覆率（$\theta = 1$ でモノレイヤー）で表し，$\theta = 1$〜4 の触媒を調製した．HPW 水溶液に代えてジエチルエーテル（DEE）溶液を用いた触媒も同様に調製した．

MAL 選択酸化反応は固定床流通式反応装置を用いて行った．触媒 0.5 g，反応ガス MAL/O_2/H_2O/N_2=3/6/13/78（総流速 72 mL min^{-1}），反応温度 320 °C とし，液体生成物と気体生成物をそれぞれ GC-FID と GC-TCD で分析した．

3. 結果と考察

Figure 1 に HPW/nano-Fe_2O_3 による MAL 選択酸化反応の θ 依存性を示す．$\theta = 0$ すなわち HPW 未修飾の nano-Fe_2O_3 は MAA を全く与えず，完全酸化反応のみが進行した．HPW 水溶液を用いて調製した HPW/nano-Fe_2O_3 では，θ が大きくなるに従って MAA 選択率は単調に増加し，$\theta = 4$ において MAA 選択率 44%を与えた．しかし，最適組成の HPW-Fe_2O_3/SiO_2 の MAA 選択率（63%@MAL 転化率 22%）を越えることはできなかった．

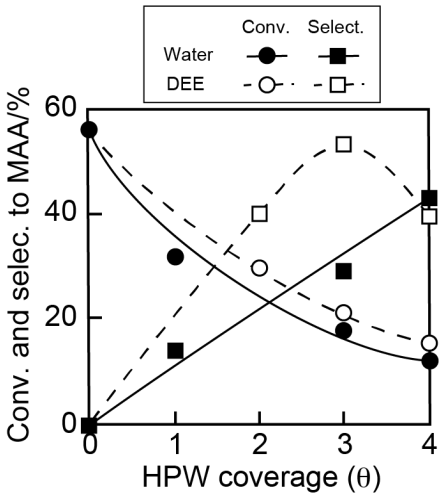


Figure 1 MAL oxidation over HPW/nano-Fe_2O_3 prepared with aqueous and DEE solutions.

HPW/nano-Fe_2O_3 が低い MAA 選択率しか示さない理由を明らかにするために，XRD と IR を使って触媒の構造を調べたところ，HPW の一部が分解していることが示唆された．HPW 水溶液中で溶解した nano-Fe_2O_3 が HPW と反応して HPW が分解したと考えた．HPW の分解を回避するために，HPW の DEE 溶液を用いて触媒を調製したところ，$\theta = 3$ において HPW-Fe_2O_3/SiO_2 とほぼ同等の MAA 選択率（53 %）を示した．現在，触媒の構造解析を進めており，当日は HPW 水溶液を使って調製した触媒との違いについても発表予定である．

炭化ニッケルナノ粒子触媒を用いたニトリル化合物から1級アミン類への選択的水素化反応

（大阪大）○山口 渉（やまぐちしょう）・清飛羅大樹（きよひらだいき）・満留敬人（みつどめたかと）・水垣共雄（みずがきともお）

1．緒言

金属触媒では，結晶構造の違いが表面に露出する結晶面を変えるため，触媒反応の活性に大きな影響を及ぼす．Niはバルク状態で熱力学的に安定な面心立方(fcc)構造を有するが，ナノ粒子では不安定な六方最密充填(hcp)をとることができる．しかし，hcp-Niは安定相であるfcc-Niへと容易に相転移するため，その触媒作用に関する研究はほとんど行われていない．

炭化ニッケルナノ結晶(nano-Ni_3C)は，hcp-Niの結晶格子の空隙に炭素原子が侵入した菱面体晶系構造をとり，安定に取り扱いができる．本研究では，nano-Ni_3Cの水素化能を調べたところ，ニトリルから一級アミンへの水素化反応において fcc-Niナノ結晶よりも高い触媒活性を示すことを見出した．

2．実験

nano-Ni_3Cは，既報[1)]に基づき、Ni前駆体をアミン共存下で加熱することにより調製した．触媒反応は，テフロン内筒型ステンレス製オートクレーブに所定量の触媒，基質，溶媒を加え，水素加圧下で加熱攪拌して反応を行った．生成物の同定および定量には，GC-MSを用いた．

3．結果および考察

調製したnano-Ni_3CのXRDパターンは，Ni_3Cの文献値と一致した(Fig. a)．また TEM 画像から，nano-Ni_3C は平均粒径約36 nmの球状ナノ粒子であることが明らかとなった(Fig. b)．

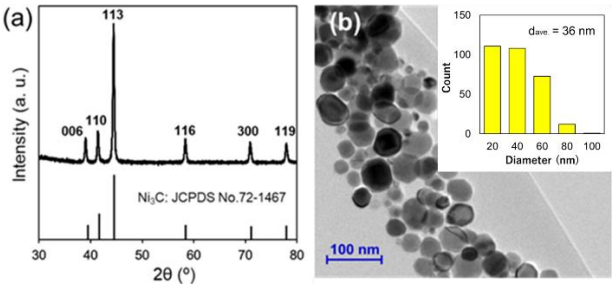
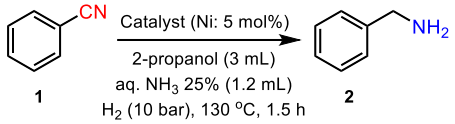


Fig. (a) XRD patterns of nano-Ni_3C and the reference of Ni_3C (JCPDS No. 72-1467). (b) A TEM image and size distribution histogram (inset) of nano-Ni_3C.

nano-Ni_3Cを用いて130 ºC，H_2 10 bar，1 hの条件下，benzonitrile (**1**)の水素化反応を検討したところ，benzylamine (**2**)を31%の収率で得た(Table, Entry 1)．また，nano-Ni_3Cを酸化アルミニウム(γ-Al_2O_3)上に固定化した触媒(nano-Ni_3C/Al_2O_3)を用いると，**2**の収率は68%に向上した(Entry 2)．nano-Ni_3C/Al_2O_3を350 °Cで水素還元処理することで，nano-Ni_3Cと結晶サイズおよび形状が等しいfcc構造のNiナノ粒子(fcc-Ni/Al_2O_3)を調製した．fcc-Ni/Al_2O_3 の触媒活性を検討したところ，**2**の収率は大きく低下した(Entry 3)．これらの結果から，Ni種を炭化することで高い触媒性能が発現することがわかった．

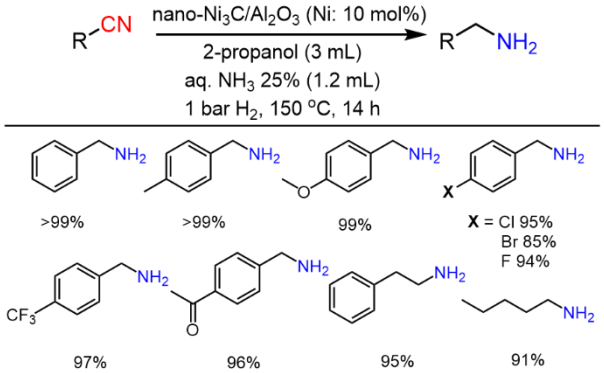
次に，nano-Ni_3C/Al_2O_3を用いて種々のアルデヒドのニトリル水素化反応を常圧下で検討した(**Scheme**)．nano-Ni_3C/Al_2O_3は様々な芳香族および脂肪族ニトリルに高い活性を示し，対応する1級アミンを高収率で与えた．

Table. Hydrogenation of benzonitrile (**1**) using various nickel catalysts.



Entry	Catalyst	Conv. of **1** [%][a]	Yield of **2** [%][a]
1	nano-Ni_3C	45	31
2	nano-Ni_3C/Al_2O_3	78	68
3	fcc-Ni/Al_2O_3	29	16

[a] Conversion and yield were determined by GC-MS analysis using an internal standard method.



Scheme. Hydrogenation of various nitriles using nano-Ni_3C/Al_2O_3 catalyst under 1 bar H_2 pressure.

nano-Ni_3C触媒のXPS測定を行った結果，nano-Ni_3C中のNiの$2p_{3/2}$および$2p_{1/2}$の結合エネルギーは，それぞれ852.9 eVと870.1 eVであり，0価のfccニッケル($2p_{3/2}$ (852.7 eV)と$2p_{1/2}$ (870.0 eV))の値と同等であることがわかった．すなわち，nano-Ni_3C中の炭素原子はNiの電子状態に影響せず，hcp構造の形成に寄与していると考えられる．一般に，触媒活性は表面に露出した結晶面に大きく依存する．したがって，nano-Ni_3Cとfcc-Niの触媒性能の違いは，露出結晶面とニトリルおよび水素の相互作用が大きく異なることに起因すると考えられる．

1) Y. Goto, K. Taniguchi, T. Omata, S. Otsuka, S. Yao, S. Matsuo, N. Ohashi, S. Ueda, H. Yoshikawa, Y. Yamashita, H. Oohashi, K. Kobayashi, *Chem. Mater.*, **20**, 4156 (2008)

General petrochemistry

[2F12-2F14] General petrochemistry (2)

Chair:Yuichi Manaka(National Inst. of Advanced Industrial Science &Technology)

Fri. Oct 28, 2022 2:15 PM - 3:00 PM Room-F (13A Conf. room)

[2F12] Selective hydrogenation of nitriles over zirconia-supported palladium catalysts

○KISHIMOTO MASAAKI[1], NISHIDA YOSHIHIDE[1], HANEDA MASAAKI[1] （1. Nagoya Institute of Technology）

2:15 PM - 2:30 PM

[2F13] Development of supported iridium catalysts for the synthesis of N-containing chemicals utilizing SMSI effects

○Kenji Wada[1], Han Yu[1], Qi Feng[1] （1. Kagawa University）

2:30 PM - 2:45 PM

[2F14] Influence analysis of bacterial plasmid conjugal transfer under flow condition

○Ryujin Watanabe[1], Kazuhiro Takeda[1] （1. Shizuoka University）

2:45 PM - 3:00 PM

ジルコニア担持パラジウム触媒によるニトリルの選択的水素化反応

（名古屋工業大学）　○岸本真明・西田吉秀・羽田政明

1. 緒言

ニトリルの水素化は環境調和性の高い含窒素化合物の合成法であり、水素源を水素分子とすることにより原子効率100%で1級アミンを与える。本反応では、様々な均一系および不均一系触媒が報告されているが[1]、反応の駆動に加熱や加圧が必要であり、触媒の高活性化が求められている。近年、我々はパラジウム（Pd）と白金のランダム合金ナノ粒子がニトリルを常温常圧下で2級アミンへ変換することを報告した[2]。そこで本研究は、反応物からの分離や再使用が容易な担持型触媒をベースとし、常温常圧下でニトリルを1級アミンへ選択的に変換する触媒の開発を検討した。

2. 実験

含浸法により触媒を調製した。種々の金属酸化物担体に活性金属を担持量が 1wt%となるように担持した。その後、乾燥試料を 500 °C で酸化（Air）処理した後、500 °C で還元（H_2/Ar）処理を行った。触媒評価にはバッチ式反応器を用いた。MeOH 溶媒にベンゾニトリル（BN）と触媒を混合した反応液（BN: 1 mmol, Cat: 1 mol%）を 25 °C·1 bar (H_2)下で 2 h 攪拌した。

3. 結果・考察

まず担体を ZrO_2、担持量を 1wt%として活性金属のスクリーニングを行ったところ、Pd のみが 1 級アミンであるベンジルアミン（BA）を選択的に与えることが分かった。そこで次に、Pd を種々の担体に 1wt%で担持し、それらの触媒性能を比較した（Fig. 1）。その結果、塩基性担体（Y_2O_3、CeO_2）試料が酸性担体（Nb_2O_5、TiO_2）試料よりも高い活性を示したが、弱い酸と塩基を併せもつ ZrO_2 担体試料で最高活性が得られたことから、担体の酸塩基性と活性は相関しないことが分かった。一方、各触媒の CO 化学吸着量と活性には一定の相関が見られ、触媒重量当たりの表面露出原子数の増加が活性向上の要因の 1 つであることが示唆された。次に、各触媒の還元特性を H_2-TPR により評価した。金属―担体間相互作用が起こりにくい SiO_2 担体試料では 80 °C 付近に PdH_2 の熱分解、100 °C 付近に PdO の還元に由来する水素消費が確認された[3]。一方、最高活性を示した ZrO_2 担体試料では PdO の還元に加えて 280 °C 付近に Pd-O-Zr 結合の還元に由来する水素消費が確認され[4]、担持された Pd が ZrO_2 表面と相互作用していることが示唆された。さらに、Pd/ZrO_2 の還元処理温度を変化させたところ、Pd-O-Zr 結合間の酸素が除去される高温で処理した場合に活性が大きく向上したことから、ZrO_2 表面と相互作用を持つメタリックな Pd 種がニトリルの水素化に有効であることが示された。

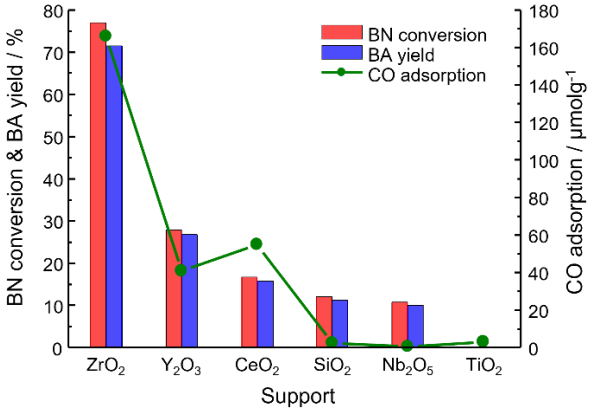


Fig. 1. 担体による触媒性能と CO 吸着量の変化

参考文献

[1] *React. Chem. Eng.*, 2021, 6, 2181
[2] *Catal. Sci. Technol.*, 2022, 12, 4128
[3] *Molecules*, 2016, 21, 1289
[4] *Appl. Catal. A: Gen.*, 2021, 616, 118107

SMSI 効果を活かした含窒素有機化合物合成用担持イリジウム触媒の開発

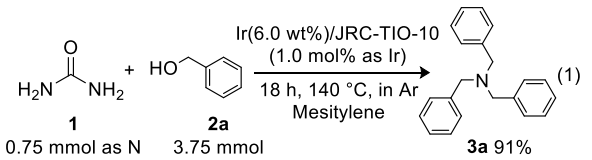
（香川大医*・香川大院工**）○和田健司*・余涵**・馮旗**

１．緒言

有機合成プロセスの環境負荷低減は，現代化学の重要な課題の一つである。我々はベンゾイミダゾール等の種々の含窒素有機化合物の脱水素型および水素移動型合成反応や，アンモニア水等の*N*-アルキル化反応に有効な，担持イリジウム触媒を開発した[1)]。本研究では，尿素の N-アルキル化反応等の含窒素有機化合物合成反応に有効な，担持イリジウム触媒を開発した． SMSI 効果によって，比較的高担持量においても超高分散表面イリジウム種が形成され，高い触媒活性が発現したと考えられる[2)]。関連する含窒素化合物合成反応に有効な触媒も開発したので，報告する。

２．実験方法

酸化チタン担持触媒は，$[Ir(cod)Cl]_2$ (cod; 1,5-cyclooctadiene)の THF 溶液に，触媒学会参照触媒（JRC）酸化チタン等の担体を含浸・乾燥後，水素気流中 500°C で 30 分間還元して調製した。触媒反応には Pyrex 製 Schlenk 管（内容積 20 mL）を用いた。所定量のイリジウム触媒，尿素，および第一級アルコールを加え，大気圧のアルゴン雰囲気下，冷却還流装置を備えたホットスターラーを用いて所定時間反応させた。生成物はカラムクロマトグラフィーで分離精製し，定性および定量分析は NMR， GC-MS，GC を用いて行った。



３．実験結果および考察

種々の金属酸化物担持イリジウム触媒存在下，尿素（**1**）とベンジルアルコール（**2a**）間の反応を検討したところ，特に酸化チタン担持イリジウム触媒が高活性を示した。触媒活性は，チタニア担体やイリジウム担持量に依存し，JRC（触媒学会参照触媒）-TIO-10 担体触媒が有効であった。特に 6 wt%と比較的高担持量の触媒が高活性を示し，トリベンジルアミン（**3a**）が高収率で，選択的に得られた（式１）。

本触媒は顕著な活性低下を伴うことなく少なくとも 5 回の再生利用が可能であり，ICP-AES 分析の結果からイリジウム種の反応溶液への溶出は認められず，熱時ろ過試験の結果から不均一系触媒として機能していることが示された。TEM 観察の結果から，高担持量においても直径 2 nm 未満の高度に分散したイリジウム種が形成されており，優れた触媒活性の要因であると推察される（図１）。

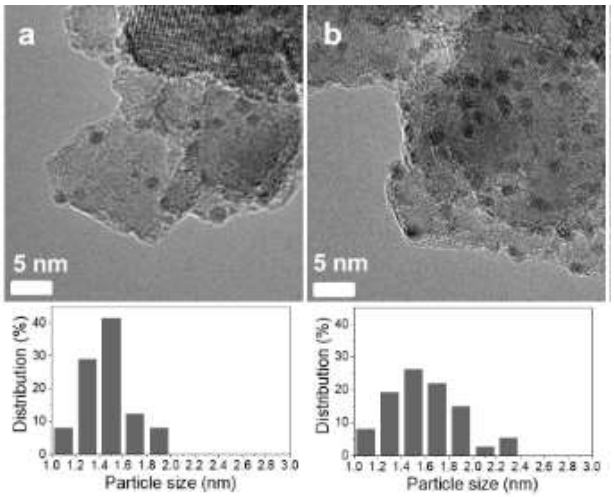
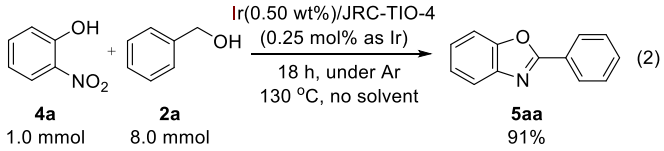


Figure 1. TEM images and corresponding particle size distribution histograms of Ir/TIO-10 catalysts with (a) 1.0 wt% and (b) 6.0 wt% loading of iridium.

さらに，2-ニトロフェノール（**4a**）を原料とする水素移動型ベンゾオキサゾール合成に有効な酸化チタン担持イリジウム触媒を見出したが，特に低担持量触媒が優れた活性を示した（式２）。



1) For example, K. Wada, H. Yu et al., Chin. Chem. Lett. 31, 605 (2020); H. Yu, K. Wada et al., Catal. Today 375, 410 (2021); H. Yu, K. Wada et al., ChemCatChem 13. 3588 (2021); H. Yu, K. Wada et al., J. Jpn. Petro. Inst. 64. 271 (2021).
2) H. Yu, K. Wada et al., Catal. Today (DOI: 10.1016/j.cattod. 2022.07.007).

流体中における細菌のプラスミド接合伝達に関する影響

(静岡大学大学院　総合科学技術研究科　工学専攻) ○渡辺（わたなべ）　立人（りゅうじん）・武田（たけだ）　和宏（かずひろ）

1. 緒言

環境浄化のための微生物の持つ環境汚染物質の分解能は、プラスミドを用いて他の微生物へと伝達させることができる。プラスミドは、自身の細胞内における染色体とは独立して複製される環状の遺伝子である [1)]。プラスミドを他の微生物へ伝達させることで、自身の特性を、世代を超えずに相手に引き継がせることができる [1)]。様々ある伝達方法の 1 つとして接合伝達がある。本研究では、環境浄化の特性を持つ微生物をプラスミドにより接合伝達させるのに有用な流れの条件をシミュレーションによって検討する。

2. 実験

本研究のシミュレーションは、技術計算言語 MATLAB で行った。

2.1 シミュレーション条件

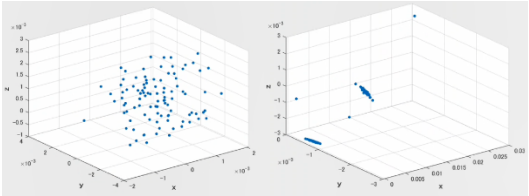
円管内の流体中で遊泳する細菌の挙動をシミュレーションする。直径 6 mm の円管内に水を流し、その中で、直径 2 μm の細菌(以下、菌体と記す)の挙動や接合数を計算した。基本的に供与菌は 1 個, 受容菌は 100 個とし、供与菌と受容菌の距離が、10 μm 以内であれば接合するとして数えた。

2.2 力の条件

1 個の菌体にかかる力として､推進力, 抵抗の他、菌体間にかかる相互作用として、引力, 反発力を考慮した。

3. 結果及び考察

前述した力のうち、引力の再検討を行った。本研究室でのこれまでの研究 [2)]では、(i)供与菌と受容菌の間でのみ、引力が働くとしていた。本研究では､(ii)全菌体に働かせたときとの比較検証を行った。以下に、菌体の挙動の一部を示す。



(i)供与菌と受容菌　(ii)全菌体

Figure 1. 菌体の挙動

Fig. 1. より(i)では菌体が一様に運動しているのに対し、(ii)では、複数の塊に群がって運動しているのが読み取れる。接合数や菌体 1 個当たりにかかる引力や反発力については、(ii)の方が(i)よりも非常に多いことが読み取れる。これより、(ii)にすることにより、引力の寄与が(i)よりも、大きすぎることが示唆される。

4. 結言

本研究では、菌体にかかる力のうち、引力が作用する条件として、(i)供与菌と受容菌に限定した場合および､(ii)全菌体間に働く場合を比較検証した。結果として、(ii)の方が(i)よりも、接合数が大きく、引力と反発力も比較的大きかったことが確認された。これより､(ii)の方が､(i)のときよりも、引力の寄与が大きすぎることが示唆される。今後は、相互作用の条件として、菌体間距離とその距離で作用する引力, 反発力との関係を検証しすべきであると考えられる。

5. 参考文献

1)M. T. Medigen ほか『Brock 微生物学』
室伏きみ子ほか訳 オーム社 2003.
2)橋本朝季 『静岡大学工学部卒業論文』2021.

Polymer, oligomer

[2E01-2E05] Polymer, oligomer

Chair:Toru Wada(Japan Advanced Inst. of Science &Technology)
Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 10:15 AM Room-E (12E Conf. room)

[2E01] Synthesis of Biobased Aliphatic Polyesters with Optically Active Diol Moieties by Acyclic Diene Metathesis Polymerization

○Kanoko Isami[1], Kotohiro Nomura[1] （1. Tokyo Metropolitan University）
9:00 AM - 9:15 AM

[2E02] Synthesis of Biobased Polyesters by Acyclic Diene Metathesis (ADMET) Polymerization with Molybdenum-Alkylidene Catalyst

○Mika Kojima[1], Kotohiro Nomura[1] （1. Tokyo Metropolitan University）
9:15 AM - 9:30 AM

[2E03] Synthesis and characterization of multi-block copolymers by cross metathesis of norbornene/butadiene copolymers and partially hydrogenated polyconjugated diene

○Riki Otsuka[1], Ryo Tanaka[1], Yuushou Nakayama[1], Takeshi Shiono[1] （1. Hiroshima University Graduate School of Advanced Science and Engineering）
9:30 AM - 9:45 AM

[2E04] Bio-jet fuel production by oligomerization of butenes using heterogeneous catalysts consisting of nickel complex/$EtAlCl_2$

Itsuki Kamisaka[1], Shingo Haruta[1], Minoru Hirahara[1], Hitoshi Ogihara[1], ○Hideki Kurokawa[1] （1. Saitama University）
9:45 AM - 10:00 AM

[2E05] Development of hybrid ethylene-polymerization catalyst by immobilizing metallocene/late transition-metal complexes on montmorillonite

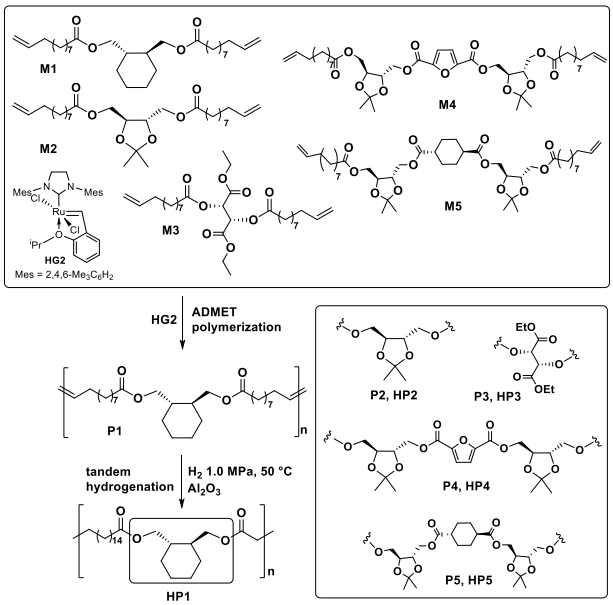
○Yusuke Tanaka[1], Kazuhiro Yamamoto[2], Miru Hirahara[1], Hitoshi Ogihara[1], Hideki Kurokawa[1] （1. Saitama University, 2. Japan polychem Corp.）
10:00 AM - 10:15 AM

非環式ジエンメタセシス重合による
光学活性ジオール部位を有するバイオベース脂肪族ポリエステルの合成

（都立大院理）○勇（いさみ）かのこ・野村琴広（のむらことひろ）

1. 緒言

豊富な非可食の植物資源から分解・再利用可能な高分子機能材料の創製は、従来の化石燃料から得られる高分子材料における懸案事項を払拭する重要課題と認識されている [1)]。本発表では植物油由来の長鎖不飽和脂肪酸と光学活性ジオールから対称型の各種α,ω-ジエンモノマー（**M1-M5**）を合成し、ADMET 重合 [2-3)]によるポリマーの合成とつづく tandem 水素化を検討したので、その結果を紹介する（**Scheme 1**）。



Scheme 1

2. 実験

実験操作は、窒素雰囲気下グローブボックス中あるいは真空ガス置換設備を用いて行った。得られたポリマーは NMR による同定及び GPC による分子量・分子量分布測定を行った。

3. 結果および考察

5 種類の植物由来のジオールと長鎖不飽和脂肪酸クロリドから 5 種類のモノマー（**M1-5**）を合成・同定した。Ru 触媒（HG2）存在下、モノマー **M1-4** の ADMET 重合により、単峰性の分子量分布を有するポリマーが得られた（**Table 1**）。ポリマーの ^{1}H-NMR スペクトルより、反応前後で末端オレフィンに相当するシグナルが内部オレフィンに変化したこと、他のシグナルには大きな変化がみられないことから、ADMET 重合のみが進行したことを確認した。得られるポリマーの分子量は、重合時間や触媒量の影響を受けた。

さらに、得られたポリマーはいったん単離することなく、少量の Al_2O_3 を添加して 50 ºC で水素化することで、飽和ポリマーを与えた。発表ではその詳細を報告する。

Table 1. ADMET Polymerization of **M1-4**.[a]

monomer	cat / mol%	time / h	M_n[b]	M_w/M_n[b]
M1	2.0	3	15400	1.68
M1	2.0	6	16800	1.91
M1	2.0	24	18600	1.58
M1	1.0	24	18700	1.81
M1	0.5	24	19400	1.81
M2	2.0	3	14800	1.68
M2	2.0	6	15700	1.85
M2	2.0	24	21400	1.73
M2	1.0	24	23900	1.71
M2	0.5	24	34700	2.06
M3	2.0	3	12400	1.57
M3	2.0	6	12600	1.59
M3	2.0	24	20100	1.88
M3	1.0	24	14800	1.68
M3	0.5	24	10000	1.58
M4	2.0	24	17000	1.68
M4	1.0	24	19400	1.69
M4	0.5	24	21600	1.78

[a]Conditions: Ru cat. 2.0-0.5 mol%, monomer 0.65 mol in $CHCl_3$ 0.18 mL , 50 ºC, H_2 1.0 MPa, 24 h after addition of Al_2O_3. [b]GPC data in THF *vs* polystyrene standards.

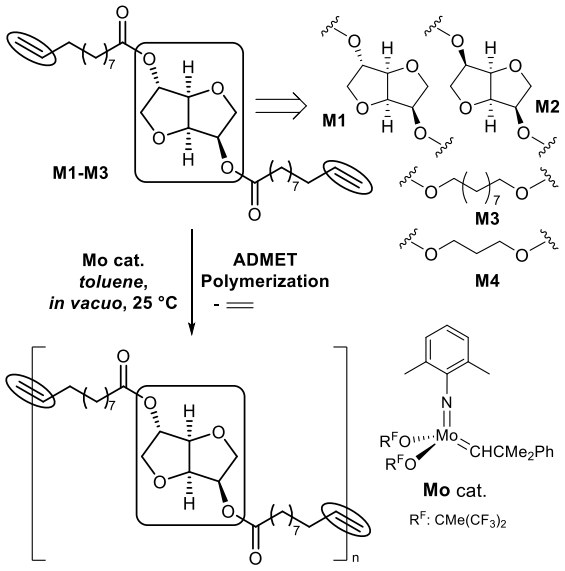
References
1) K. Nomura, N. W. B. Awang, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **9**, 5486–5505 (2021).
2) D. Le, C. Samart, S. Kongparakul, K. Nomura, *RSC Adv.*, **9**, 10245-10252 (2019).
3) K. Nomura, P. Chaijaroen, M. M. Abdellatif, *ACS Omega*, **5**, 18301-18312 (2020).

モリブデン－アルキリデン錯体触媒を用いた非環式ジエンメタセシス（ADMET）重合によるバイオベースポリエステルの合成

（都立大院理）○小嶋（こじま）　美華（みか）・野村（のむら）　琴広（ことひろ）

１．緒言

天然に豊富に存在する非可食の植物資源（植物油）から分解・リサイクル可能な高分子機能材料の創製は、化石燃料から誘導される化学品合成の代替となる重要な基礎技術と認識されている [1)]。非環式ジエンメタセシス（ADMET）重合は目的ポリマーの合成の有用な手法であるが、優れた物性の発現にはより高分子量体の合成手法の開発が必要である。本研究では、植物油（不飽和脂肪酸）と糖化合物から誘導されるジエステル部位を中心に有する対称型の各種ジエンモノマー（M1-M4）を合成し、Schrock 型のモリブデン－アルキリデン錯体触媒、Mo(N-2,6-$Me_2C_6H_3$)(CHCMe$_2$Ph)[OC(CH$_3$)(CF$_3$)$_2$]$_2$、の存在下、ADMET 重合により長鎖脂肪族ポリエステルを合成した。この手法により従来の Ru 触媒による重合での懸案事項であった高分子量ポリマーの合成 [2a,b)]が可能となったので、その結果を報告する。



Scheme 1

２．実験

モノマー（M1-M4、**Scheme 1**）は既報 [2)]に従い合成した。重合は窒素雰囲気下グローブボックス内で行い、途中真空ガス置換設備を用いて副生成物のエチレンを留去した。所定時間経過後にアルデヒドを加えて反応を停止させ、得られたポリマーは所定の精製操作の後、^{1}HNMR スペクトルによる同定及び、GPC による分子量・分子量分布測定を行った。

３．結果および考察

Schrock 型 Mo 触媒（**Mo** cat.）による M1 の ADMET 重合の結果の一部を **Table 1** に示す。いずれの条件でも短時間で単峰性の分子量分布を有する高分子量ポリマーが得られた。得られるポリマーの分子量は溶媒量や使用する Mo 触媒量の影響を強く受けた。この手法による M1 の重合で数平均分子量が約 4 万のポリマーが得られ、スケールアップによる分子量の低下も見られなかった。また、中心部位の異なる M2-M4 の重合でも高分子量ポリマーが得られた。

得られたポリマーで試験片を調整し、引張試験を行ったところ、分子量の増加に伴い引張強度や破断伸びが向上した。発表では結果の詳細を報告する。

Table 1. ADMET polymerization of M1-M4.[a]

mono-mer	ArCHO	time / h	toluene / mL	cat. / mol%	M_n[b]	M_w /M_n[b]
M1	TMS	4	0.72	5.0	10700	1.52
M1	TMS	6	0.72	5.0	16000	1.79
M1	TMS	6	0.72	2.5	32000	1.81
M1	TMS	6	0.72	1.0	34400	1.49
M1	Bz	6	0.72	1.0	31100	1.89
M1	Bz	6	0.72	2.5	25100	1.43
M1	Bz	6	0.36	2.5	25700	1.81
M1	Fc	6	0.72	2.5	39600	1.52
M2	Fc	6	0.72	2.5	35300	1.76
M3	Fc	6	0.72	2.5	25100	1.57
M4	Fc	6	0.72	2.5	35200	1.76
M1	Bz*	6	0.72	1.0	34800	1.60
M1	Bz*	6	0.72	0.5	39400	1.69
M1	Fc*	6	0.72	0.5	46100	1.84

[a]Conditions: M1 90.5 (or *271.5) μmol, toluene, 25 °C. [b]GPC data in THF *vs* polystyrene standards at 40 °C. TMS: 4-$Me_3SiOC_6H_4CHO$, Bz: PhCHO, Fc: Fc-CHO.

References

1) K. Nomura, N. W. B Awang, *ACS Sustainable Chem Eng.*, **9**, 5485 (2021).

2) a) K. Nomura., Chaijaoroen. P., Abdellatif, M. M., *ACS Omega*, **5**, 18301 (2020). b) M. Kojima, M. M. Abdellatif, K. Nomura, *Catalysts*, **11**, 1098 (2021).

ノルボルネン/ブタジエン共重合体と部分水素化ポリ共役ジエンとのクロスメタセシスによるマルチブロック共重合体の合成と物性評価

（広島大）○大塚理輝・田中亮・中山祐正・塩野毅

1. 緒言

シクロオレフィン共重合体(COC)と呼ばれるエチレン/ノルボルネン共重合体は，低吸湿性の高耐熱光学樹脂であるが，脆性の改善が求められている．ポリノルボルネンとポリエチレン及びエチレンプロピレン連鎖からなるブロック共重合体が合成できれば，COC の物性改善が期待できるが，現在のところこのブロック共重合体を合成可能なリビング重合触媒は報告されていない．そこで本研究では，異なる重合機構によって得られたポリマー同士からマルチブロック共重合体を合成するのに有効である高分子クロスメタセシスを用いて，主鎖に C = C 二重結合を有するノルボルネン/ブタジエン共重合体 P(NB/BD)と部分水素化したポリブタジエン(HPBD)やポリイソプレン(HPIP)をクロスメタセシスすることにより，ポリノルボルネンとポリエチレンやエチレン/プロピレン連鎖からなるブロック共重合体を合成し，物性を評価した．

2. 実験

原料の P(NB/BD)および HPBD，HPIP は文献に従って合成した．[1),2)]クロスメタセシスは，NB/BD と HPBD または HPIP 各 0.5 g を *o*-ジクロロベンゼンに 130 °C で溶解し，グラブス-ホヘイダ第二世代触媒(ポリマーの二重結合の総数に対して 1 mol%)を加え行った．反応時間は30分とし，GPC，NMR，DSC にて分析した．

3. 実験結果および考察

P(NB/BD)(M_n = 67400, M_w/M_n = 1.9，ブタジエン含率 0.93 mol%)と HPBD(M_n = 93800, M_w/M_n = 3.3，水素化率 93.6 %)をブレンドしたポリマーおよび得られたポリマーの GPC 曲線を **Figure 1** に示す．ブレンドポリマーの GPC 曲線では HPBD は正に，NB/BD は負にピークが検出された．反応生成物の GPC 曲線では HPBD と NB/BD のピークの間に新たなピークが出現した．このことから NB/BD と HPBD の間でメタセシス反応が進行していることが分かった．

DSC 測定による熱分析の結果を **Figure 2** に示す．ブレンドポリマーの融点は 114.3 °C であったのに対し，反応生成物の融点は 111.9 °C と低下した．また融解エンタルピーに関しても-27.1 J/g から-22.9 J/g へと減少しており，結晶性の低下が確認できた．熱分析の結果からも NB/BD と HPBD の間でメタセシス反応が進行していることが示唆された．

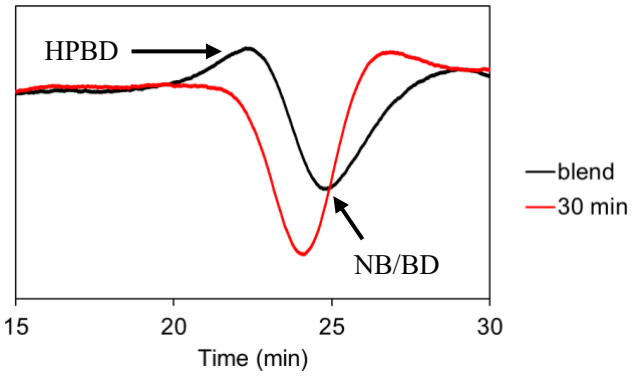


Figure 1. GPC curves of the blend polymer and the reaction product (*o*-dichlorobenzene, 140 ˚C)

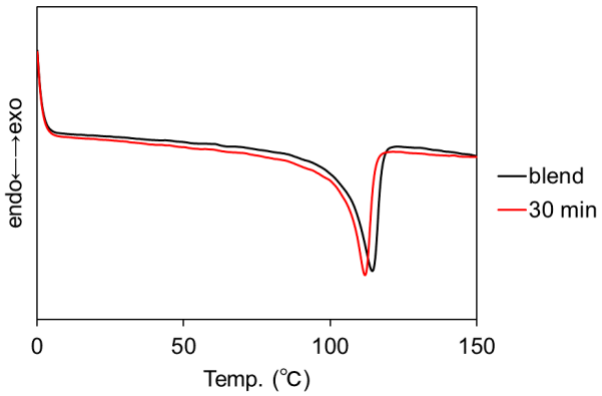


Figure 2. DSC curves of the blend polymer and the reaction product

1) S. I. Chowdhury, R. Tanaka, Y. Nakayama, T. Shiono, *Polymer*, **2020**, *187*, 122094.
2) 塩野毅, 永直文, 曽我和雄, 高分子論文集, *1993*, 50, 873

ニッケル錯体/$EtAlCl_2$からなる不均一系触媒を用いたブテン低重合によるバイオジェット燃料の製造

（埼玉大）神坂（かみさか） 樹（いつき）、春田（はるた） 真吾（しんご）、平原（ひらはら） 実留（みる）、荻原（おぎはら） 仁志（ひとし）、○黒川（くろかわ） 秀樹（ひでき）

1. 緒言

バイオマス由来の炭素数 8~16 の分岐オレフィン類(BO)は、バイオジェット燃料の基油となる。我々は、エタノール脱水により容易に合成できるエチレンを原料としてNi系錯体を用いた多量化による分岐オレフィン類の合成を検討したが、主生成物は直鎖内部オレフィン類であり分岐オレフィン類の生成割合は低かった。そこで、エチレンの二量化により合成できる直鎖ブテン類を低重合 (oligomerization) させることで BO の合成を試みた。既報の特許では、カルボン酸 Ni 及び$EtAlCl_2$を組合せた均一系触媒が直鎖ブテン類を高選択的に二量化できると報告している[1,2]。本研究ではこの触媒系を不均一系触媒とするため、触媒成分のシリカ上への固定化を行い、ブテン類の重合によりその性能を評価した。

2. 実験方法

N_2雰囲気下、400 ℃で乾燥したSiO_2 (CARiACT, P-10)を$EtAlCl_2$ヘキサン溶液で処理した。ヘキサンで洗浄後、$EtAlCl_2$処理した SiO_2に錯体接触量が 100 μmol-Ni g-SiO_2^{-1}となるようにオクタン酸 Ni/THF 溶液を加えた。錯体接触後、ヘキサンで洗浄して未反応錯体を除去して不均一系触媒とした。

ブテン低重合には 30 ml オートクレーブを用い、ヘプタン 10 ml、触媒量 20 mg（Ni = 20 mmol）、スカベンジャー (Scav.) として $EtAlCl_2$ (Al/Ni = 140)、1- or 2-butene 2.0 g を加えて 45 ℃で 2 h 反応を行った。

3. 結果と考察

2-ブテンを原料としてオリゴメリゼーションした結果を Table 1 に示す。まず、用いるスカベンジャーを変えて検討を行った。その結果、スカベンジャーなし（Run 1）および非塩素系の TEA (Run 2), MMAO (Run3)では活性が発現しなかったのに対して、$EtAlCl_2$を用いた場合のみ 2-ブテン重合に活性を示した。ブテン類を重合させるためには反応系内に塩素を含む活性化剤の存在が不可欠であると考えられる。

Runs 4, 5, 6 は反応時間を変えて行ったオリゴメリゼーションの結果である。反応時間を 1 時間とすると、転化率はおよそ半分となった (Run 4)。一方で反応時間を 4 時間としても転化率の大きな向上はみられなかった (Run 6)。また、反応時間を変えても液体生成物の割合 (liq.) および C_8-C_{16} 成分の分布に大きな違いが無いことから、２時間を越えると触媒の失活が起こっていると思われる。

Table 1 2-butene oligomerization over supported Ni complex [*1]

Run	Scav.	Conv. / %	TOF / h^{-1}	Liq. / %	mol /%		
					C_8	C_{12}	C_{16}
1	none	-	-	-	-	-	-
2	TEA	-	-	-	-	-	-
3	MMAO	-	-	-	-	-	-
4 [*2]	$EtAlCl_2$	16	2750	98	90	9	<1
5	$EtAlCl_2$	30	2660	99	86	13	1
6 [*3]	$EtAlCl_2$	39	1720	98	84	14	2
7 [*4]	$EtAlCl_2$	32	2630	98	87	12	1

[*1] Reaction conditions: *n*-heptane 10 mL, 2-butene = 2.0 g, catalyst = 20 mg, temp. = 45 C, time = 2 h, Liq. = liquid products. [*2] time = 1 h. [*3] time = 4 h. [*4] Homogeneous catalyst.

Run 5 における C_8 生成物のクロマトグラムには少なくとも 15 種類の生成物が確認されており同定が難しかったが (Fig. 1) 、得られたオレフィン類を水添した結果、生成物は４種類（１種類は少量）となり、そのうちの２種類は *n*-オクタンおよび 3-メチルヘプタンであった。

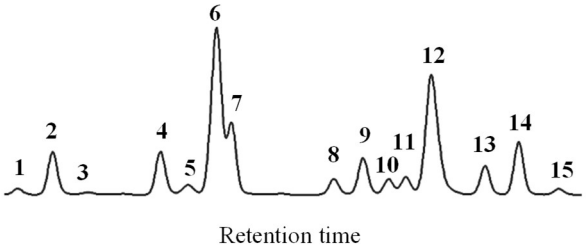


Fig. 1 Gas-chromatogram of the products in Run 5

この結果は C_8 成分の少なくとも２種類が分岐生成物であることを示しており、本触媒系が分岐オレフィン類生成に有効であることが分かった。

本発表では 1-ブテンを原料とした場合の重合結果についても報告する。

1) 三井化学（株）、特許第 3016644 号。
2) アンスティテュ・フランセ・デュ・ペトロール、特許第 3154060 号。

モンモリロナイト担持 4 族メタロセン/後周期遷移金属錯体からなる hybrid エチレン重合触媒の開発

(埼玉大*1・日本ポリケム*2) ○田中祐輔*1, 山本和弘*2, 平原実留*1, 荻原仁志*1, 黒川秀樹*1

1. 緒言

ポリエチレン(以下 PE)の分子量分布の拡大や PE への分岐の導入は成形加工性を向上させるが、単一の触媒および重合条件で望む物性の PE を製造するのは難しい。当研究室では、モンモリロナイト（以下 mont）の層間と表面に複数の錯体を固定した層間固定化+表面担持 hybrid 触媒を開発した [1]。本研究では、酸処理した mont の層間カチオンを Cu^{2+}イオンに交換後、Bis(imino)pyridine（以下 PBI）配位子をインターカレートさせ、層間に低分子量 PE を生成する PBI/Cu^{2+}錯体を固定し、mont 表面に高分子量 PE を生成する (n-PrCp)$_2$HfCl$_2$ 錯体(以下 PCHf 錯体)を担持させた hybrid 触媒を調製することで、幅広い分子量分布を有する PE ブレンド（以下 PEB）の合成を試みた。

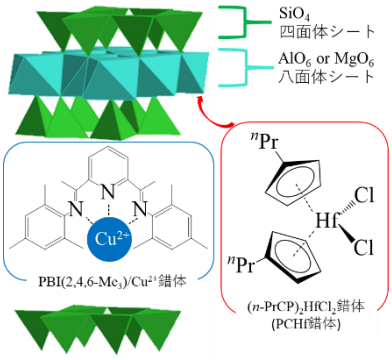


Fig. 1 hybrid 触媒

2. 実験

・hybrid 触媒の調製

担体である Cu^{2+}-酸処理 mont に PBI 配位子の原料である 2,6-ジアセチルピリジンと 2,4,6-トリメチルアニリンのアセトニトリル溶液を 90 ℃で 24 h 接触させた。その後、アセトニトリル、トルエン、n-ヘキサンによるデカンテーション洗浄、減圧乾燥（室温, 4 h）を行い、層間固定化触媒(PBI/Cu^{2+})を得た。続いて、調製した層間固定化触媒をトリイソブチルアルミニウム（以下 TIBA）により処理し、PCHf 錯体/トルエン溶液を接触させることで hybrid 触媒のトルエンスラリーを得た。

3. 結果・考察

Table 1 エチレン重合・エチレン/1-ヘキセン共重合結果 a)

Entry	Catalyst	PBI配位子接触量 / μmol g-mont^{-1}	PCHf錯体接触量 / μmol g-mont^{-1}	Concentration of 1-Hexene / mol L^{-1}	Yield / g	T_m / ℃
1	PBI/Cu^{2+}	200	0	0	1.566	136.4
2				0.80	0.701	136.5
3	PCHf	0	100	0	0.610	136.9
4				0.80	0.089	119.5
5	PCHf・PBI/Cu^{2+}	200	100	0	1.157	136.4
6				0.80	0.582	136.1

[a] Reaction conditions：solvent 50 mL of n- hexane + 1-hexene, Activator and Scavenger TIBA 1.0 mmol, Reaction temp. 50 ℃, Cat. loading 4.0 mg, Reaction time 1 h, Ethylene pressure 0.7 MPa

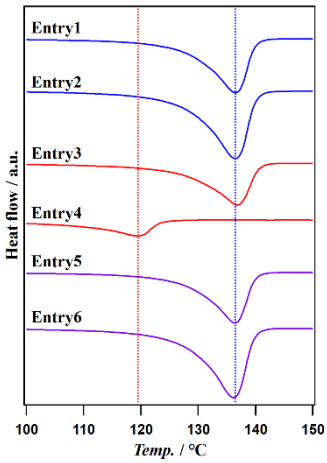


Fig. 2 DSC カーブ

単独触媒と hybrid 触媒のエチレン単重合・エチレン/1-ヘキセン共重合結果を Table 1 に、生成 PE の DSC 測定結果を Fig. 2 に示す。Fig.2 に着目すると、PCHf（Entry 3, 4）では 1-ヘキセンとの共重合により融点 (T_m) の低下 (136.9→119.5 ℃) がみられたが、PBI/Cu^{2+} (Entry 1, 2）ではみられなかった（136.4→136.5 ℃）。ここで、hybrid 触媒（Entry 5, 6）において 1-ヘキセンとの共重合による T_m の低下がみられなかった（136.4→136.1 ℃）ことから、生成 PEB はほとんどが PBI/Cu^{2+}由来の PE であることが予想される。これは、PBI/Cu^{2+}と PCHf の単独触媒（Entry 1~4）の活性に大きな差があったためであると考えられる。本発表では PBI 配位子接触量を制御して PEB の組成制御を試みた。

1) 成田勇輝, 田中祐輔, 平原実留, 荻原仁志, 黒川秀樹, 第 51 回石油・石油化学討論会(1F13)

Polymer, oligomer

[2E06-2E07] Polymer, oligomer (2)

Chair:Kotohiro Nomura(Tokyo Metropolitan Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 10:30 AM - 11:30 AM Room-E (12E Conf. room)

[2E06] Relationship between molecular structure of internal donors and catalytic performance: Impact of alkyl groups of phthalates

○Mostafa Khoshsefat[1,2], Patchanee Chammingkwan [1,2], Minoru Terano[1,2], Toshiaki Taniike[1,2]
（1. Graduate School of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology, 2. DPI）

10:30 AM - 10:45 AM

[2E07] [Invited] Development of living coordination-polymerization catalysts and its application for tailor-made cyclic-olefin copolymers

○Takeshi SHIONO[1] （1. Hiroshima University）

10:45 AM - 11:30 AM

Relationship between molecular structure of internal donors and catalytic performance: Impact of alkyl groups of phthalates

(Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST)* ・Dutch Polymer Institute (DPI), P.O. Box 902, 5600 AX Eindhoven, the Netherlands.**) ○ Mostafa Khoshsefat*,** Patchanee Chammingkwan*,** Minoru Terano*,** Toshiaki Taniike*,**

1.Introduction

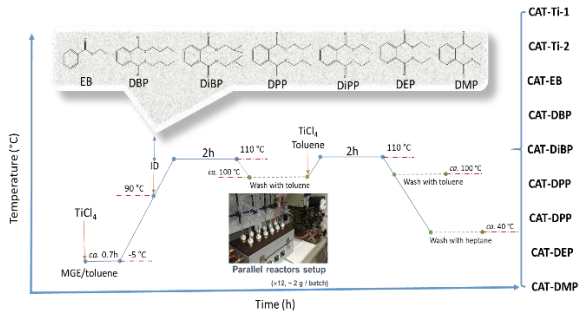
Internal donors (IDs) are one of the essential components in the Ziegler-Natta catalysts (ZNCs) for propylene polymerization. The main roles of IDs are to aid the formation of (specific) catalyst nanostructures during catalyst preparation, and to render the stereo-controlling ability to active sites during polymerization. Recently, we have tried to reveal the relationship between the molecular structure of IDs and catalytic performance by using a parallel catalyst preparation setup. Here, a part of such the efforts is delivered with a particular focus on the impact of the alkyl groups of phthalates.

2. Experimental

A series of ZNCs having different phthalates was prepared, where the alkyl group (R) of ester moieties included -*n*Bu, -*i*Bu, -*n*Pr, -*i*Pr, -Et and –Me (Scheme 1). Reference samples such as ethyl benzoate-based and ID-free catalysts (Ti-1; one time titanation and Ti-2; two times titanation) were also prepared based on the same protocol. All the catalysts were prepared using a parallel catalyst preparation setup (Scheme 1; 12 parallel reactors under identical condition), followed by basic characterization for the chemical composition and particle morphology as well as by evaluation in propylene polymerization.

3. Results and Discussion

The protocols for the synthesis of CAT-IDs along with the ID structures and reactors setup are depicted in Scheme 1. The starting material, magnesium ethoxide (MGE), was synthesized according to our previously reported method [1, 2]. A part of the results is shown in Table 1. In terms of the chemical composition, ID-free samples, CAT- DiPP and CAT-DMP along with CAT-EB possessed high Ti contents and high Ti/Mg and/or Ti/ID molar ratios. These catalysts, moreover, exhibited lower activity (PP-kg Ti mol^{-1} h^{-1}) and made PP with lower stereoregularity (lower mesopentad (*mmmm*) and higher heptane-soluble (HS) fraction).



Scheme 1. Illustration of protocols, ID structures, and catalyst preparation setup used for the synthesis of catalysts

These results suggest that not only Ti centers accompanied by high -OEt groups, i.e., $TiCl_x(OEt)_{4-x}$ species but also Ti sites in the catalysts that the IDs were less incorporated (DiPP) or less hindered (EB and DMP) can cause lower activity and stereoespecificity. The observed lower ID content for CAT-DiPP could be explained by side reactions such as transesterification. Although no clear trends could be observed regarding the catalytic properties, branching of R group in the case of CAT-DiBP showed better performance than CAT-DBP.

More details on relationship between molecular structures of IDs and catalytic features will be presented.

Acknowledgments
This research forms part of the research programme of DPI (Dutch Polymer Institute, P.O. Box 902, 5600 AX Eindhoven, the Netherlands.), project #848.

[1] Piovano, A., Wada, T., Amodio, A., Takasao, G., Ikeda, T., Zhu, D., Terano, M., Chammingkwan, P., Groppo, E. and Taniike, T., *ACS Catal.*, 11, 22 (2021).

[2] Thakur, A., Chammingkwan, P., Wada, T., Onishi, R., Kamimura, W., Seenivasan, K., Terano, M. and Taniike, T., *Appl. Catal A: Gen*, 611 (2021).

Table 1. Results of CAT-IDs characterization and propylene polymerization.

	Chemical compositions						Catalytic performance		
Entry	Ti[a] mmol/g	OEt[b] mmol/g	ID_E[b,c] mmol/g	ID_T[b,d] mmol/g	Ti/ID[c]	Ti/Mg[c]	Activity[e] kg-PP mol-Ti^{-1} h^{-1}	HS wt%	*mmmm*[f] mol%
CAT-Ti-1	2.0	1.50	-	-	-	0.31	800	15.4	91.1
CAT-Ti-2	2.2	0.20	-	-	-	0.36	950	22.5	92.9
CAT-EB	0.96	0.36	n.a.	0.75	1.29	0.13	1000	5.5	93.3
CAT-DBP	0.46	0.20	0.29	0.53	0.87	0.06	3000	0.8	97.1
CAT-DiBP	0.42	0.11	0.26	0.46	0.91	0.05	3600	0.4	97.5
CAT-DPP	0.36	0.11	0.30	0.51	0.69	0.04	3800	0.5	97.8
CAT-DiPP	1.15	0.27	0.64	0.64	3.60	0.15	750	2	95.7
CAT-DEP	0.38	0.16	n.a.	0.61	0.62	0.05	3000	0.8	97.9
CAT-DMP	0.56	0.09	0.12	0.81	0.70	0.07	650	2.6	96.9

[a] Obtained by UV-Vis spectroscopy, [b] Obtained by solution-state ^{1}H NMR, [c] ID_E: ethyl ester form of ID derived through transesterification, [d] ID_T: total amount of ID, [e] Polymerization condition: TEA= 3.0 mmol, Hep= 300 mL, CMDMS= 0.2 mmol, T= 70 °C, t= 30 min, P=5 atm, H_2=0.02 mol, and [f] acquired by ^{13}C NMR spectroscopy.

リビング配位重合触媒の開発とシクロオレフィン共重合体への応用

（広島大院先進理工）○塩野（しおのたけし） 毅

1. 緒言

メタロセン触媒の発見を契機に発展した均一系金属錯体重合触媒（シングルサイト触媒）は，オレフィン系ランダム共重合体の高性能化と立体規則性の自在な制御を可能にするとともに，リビング重合をも可能にした．高分子合成におけるリビング重合の有用性は，一次構造の精密な制御にある．また，触媒化学の立場から見ると，リビング重合では，活性点数を生成ポリマーの鎖数から，また，ターンオーバー数を重合時間と生成ポリマーの数平均重合度から求めることができる．このような二つの観点から，炭化水素系モノマーの立体特異的リビング重合に取り組んできた．

その中で，**Figure 1** に示すチタン錯体が適切な助触媒/（スカベンジャー）共存下，プロピレンのリビング重合を進行させることを見いだし，配位子[1,)]や重合条件[2,3,4)]により生成ポリマーの立体規則性を高シンジオタクチック（*syn*-）からアタクチック（*ata*-）まで自在に制御できることを明らかにした．さらに，同触媒系がノルボルネンと 1-アルケンのリビング共重合に高活性を示すことを明らかにした[5,6)]．

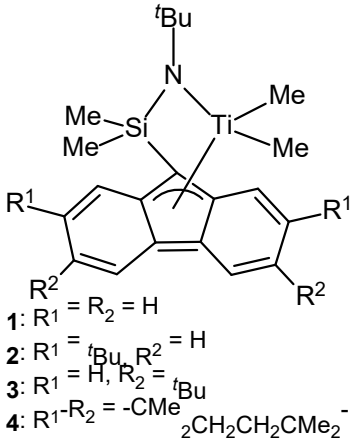


Figure 1 Ti complexes used in this study

エチレン/ノルボルネン（NB）を共重合体は，高ガラス転移点を有する低複屈折・低吸湿性の非晶性材料として上市されている．しかし，NB とプロピレンなどの 1-アルケンとの共重合を高活性で進行させる触媒系は限られており[7,8)]，リビング共重合に有効な触媒は現在のところ筆者らの系のみである．本講演では，このリビング配位重合触媒の開発経緯を述べるとともに，本触媒系を用いたさまざまなシクロオレフィン共重合体の合成例について紹介する．

2. チタン錯体触媒における助触媒の役割

錯体 **1-4** は助触媒により Me^-が引き抜かれ，配位不飽和な Ti^+-Me 種となりオレフィンの重合活性を発現する．したがって，重合活性種の反応性は，錯体の構造に加え，助触媒由来の対アニオンにも依存する．水と Me_3Al の縮合生成物であるメチルアルミノキサン（MAO）や Me_3Al と $^iBu_3Al$ の混合物を用いて調製した修飾 MAO（MMAO）は典型的な助触媒である．MMAO は MAO より溶解性に優れており，ヘプタンなどの飽和炭化水素溶媒で用いることもできる． MAO や MMAO に含まれる未反応のトリアルキルアルミニウムが連鎖移動剤として作用するため，リビング重合を行う場合にはこれらの溶液からトリアルキルアルミニウムを取り除く必要がある．MAO の場合は減圧乾燥後ヘキサン洗浄することで容易に Me_3Al を取り除くことができるが，$^iBu_3Al$ を含む MMAO の場合には減圧乾燥・ヘプタン再溶解・を繰り返す必要がある．これらは以下，それぞれ dMAO，dMMAO と表記する．煩雑な dMMAO の調製作業を避けるため，MMAO 中の $^iBu_3Al$ に対し過剰量の 2,6-di-$^tBu_2$-4-Me-phenol（BHT）を加え $^iBu_3Al$ を対応するフェノキシドに変換した助触媒（MMAO/BHT）もリビング重合に有効で，活性は dMMAO に比べ向上する．また，求核性の低い対アニオンを与える$[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$を助触媒に用いると高活性となるが，スカベンジャーとして用いる $^iBu_3Al$ や $Octyl_3Al$ による連鎖移動が避けられない．しかし，$^iBu_3Al$ や Oct_3Al（Oct = Octyl）と 2 当量の BHT を反応させスカベンジャー（以後 R_3Al/BHT と記載）として用いると連鎖移動反応は大幅に抑制され，擬リビング重合が進行する．

3. ノルボルネンのビニル付加型リビング重合と共重合

1－dMAO はトルエン中で NB のビニル付加型リビング重合を進行させる（重合温度(T_p) = 20 °C, 重合時間(t_p) = 5 min, M_n = 296 000, M_w/M_n = 1.26）[9)]．MMAO を用いると分子量分布のさらに狭いポリマーが得られる（T_p = 20 °C, t_p = 3 min, M_n = 79 000, M_w/M_n = 1.07）が，これは MMAO の高い溶解性と嵩高い NB 成長末端が $^iBu_3Al$ による連鎖移動を受けにくいことに起因している[10)]．**1**－$[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ はスカベンジャーとして R_3Al(R = ^iBu, Oct)共存下，高活性で NB と 1-アルケンとの共重合を進行させ，任意のコモノマー組成の共重合体が得られる[11)]． これらの共重合においても dMAO や dMMAO を助触媒に用いるとリビング重合が進行する[12,13)]．

Table 1 に dMMAO を助触媒に用いた **1-4** によ

Table 1 Effects of Ti complex on NB/1-octene copolymerization activated by dMMAO [a]

entry	Ti	O (M)	time (min)	A [b]	M_n [c] (×10⁴)	$Đ$ [c]	NB [d] (mol%)	NB cnv.[e] (%)	O cnv.[e] (%)	T_g [f] (°C)
1	**1**	1.05	5.0	340	5.3	1.19	80	22	4	213
2	**1**	2.10	1.5	320	4.3	1.23	63	16	3	128
3	**2**	1.05	1.5	800	4.9	1.15	82	17	2	233
4	**2**	2.10	1.5	720	3.6	1.18	67	11	2	138
5	**3**[g]	1.05	1.5	620	3.2	1.40	74	11	3	169
6	**3**[g]	2.10	1.5	680	3.1	1.34	59	9	2	113
7	**4**	1.05	1.5	1660	9.9	1.37	75	30	7	184
8	**4**	2.10	1.5	2300	10.9	1.28	56	39	8	98
9	**1**[h]	0.18	10.0	-	10.4	1.24	50	100	100	-

[a] Polymerization conditions: Ti = 20 μmol, activator = dMMAO, Al/Ti = 200, [NB] = 1.5 M, solvent = toluene, total volume = 30 mL, temp. = 20 °C. [b] Activity in kg-polymer·mol-Ti^{-1}·h^{-1}. [c] Number average molecular weight and molecular weight distribution determined by GPC using monodisperse polystyrene standards. [d] Norbornene content in copolymer. [e] Conversions of norbornene and 1-octene calculated from yield and comonomer content. [f] Glass transition temperature determined by DSC. [g] Different lot of dMMAO was used. [h] $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$/Oct$_3$A/BHT was used in place of dMMAO; Ti/B/Al/BHT = 1/1/10/20, [NB] = 0.36 M.

る NB/1-オクテン（O）共重合の代表的な結果を示す[14]．プロピレン重合[1]と同様にフルオレン環上への ^{t}Bu 基の導入に伴い重合活性は大きく向上する．一方，生成する共重合体の PDI は錯体の種類や NB/O 仕込み組成によらず 1.2~1.4 であり，ポスト重合によりリビング重合であることを確認している．ガラス転移温度は錯体の種類に依存するが，NB/O の仕込み組成により制御できることを示している．

Fineman-Ross 法により求めた各錯体のモノマー反応性比を **Table 2** に示す．モノマー反応性比は，いずれの錯体においても，NB が 1 -オクテンに優先して重合することを示している．

Table 2 Monomer reactivity ratios of NB/1-octene copolymerization by **1-4** using dMMAO as cocatalyst

Ti	r_{NB}	r_O
1	8.2	0.42
2	8.2	0.31
3	4.2	0.23
4	6.3	0.50
1[a]	6.0	0.46

[a] $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$-Oct$_3$Al/BHT was used in place of dMMAO.

4. ノルボルネン/1-アルケングラジエント共重合体の合成と物性

1−$[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ にスカベンジャーとして R$_3$Al/BHT(R = ^{i}Bu, Oct)を用い NB/O 共重合を行うと，10 分以内に重合が完結し，単分散の共重合体が得られる（**Table 1**，run9）．本系の r_{NB}，r_{NB}，は 6.0，0.46 であり，重合の経時変化を追うことによりグラジエント共重合体の生成を確認した[14]．本系を用いることで NB/1-アルケングラジエント共重合体が短時間で合成できることから，1-オクテン（O），1-デセン（De），および 1-ドデセン（Do）をコノモマーに用いて NB と 1-アルケンを当モル仕込み，一連のグラジエント共重合体を合成した（**Table 3**）．これらの共重合体には，DSC 測定に

Table 3 NB/1-alkene gradient copolymer [a]

entry [b]	M_n [c] (×10⁴)	$Đ$ [c]	T_g [d] (°C)
P(NB/O)	10.4	1.24	−16.5
P(NB/De)	11.2	1.30	−16.6
P(NB/Do)	12.4	1.28	−47.7

[a] Polymerization conditions: Ti = **1** (20 μmol), cocatalyst = $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$, scavenger = Oct$_3$A/BHT, Ti/B/Al/BHT = 1/1/10/20, NB = 1-alkene = 10.8 mmol, solvent = toluene, total volume = 30 mL, temp. = 0 °C, time = 10 min. [b] O, 1-octene; De, 1-decene;, Do, 1-dodecene. [c] Number average molecular weight and molecular weight distribution determined by GPC using monodisperse polystyrene standards. [d] Glass transition temperature determined by DSC.

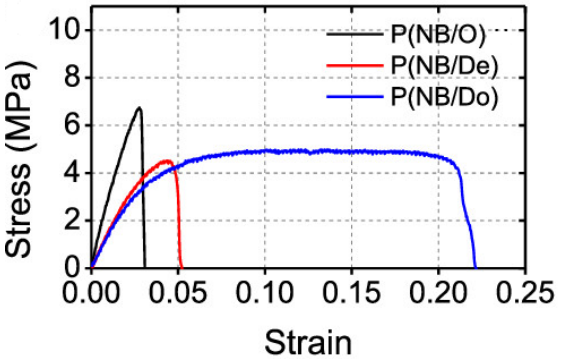


Figure 2 Stress-strain curves of gradient copolymers. [14]

より 1-アルケン連鎖に基づくガラス転移温度が −48 ˚C〜−17 ˚C に観測された．これらのポリマーは熱プレス（210 ˚C）により透明なフィルムに成型でき，原子間力顕微鏡により相分離構造が確認された．これらのフィルムの応力－歪曲線は，1-アルケンの鎖長が長くなるに従いフィルムの柔軟性が増加することを示している（**Figure 2**）．

5．NB/1-アルケンブロック共重合体の合成と物性

2－MMAO/BHT 系を用いて，逐次添加法により poly(NB-*co*-1-octene)をハードセグメント A, *ata*-ポリプロピレン（PP）をソフトセグメント B とする A-B-A 型ブロック共重合体を合成した [15]．得られた共重合体は， NB/1-オクテン仕込み組成に対応した T_g（164 〜196°C）と *ata*-PP 由来の T_g（−9 〜 −3°C）を有し 60%〜400%の伸張性を示した．

一方，プロピレンの高シ *syn*-特異的リビング重合に有効な **3**－dMMAO 系を用いると結晶性の *syn*-PP 連鎖（融点(T_m)，135°C）と非晶性の PNB 連鎖や poly(propylene-*co*-NB)連鎖（T_g，93〜311°C）からなるさまざまなブロック共重合体の合成が可能である [16]．

1－$[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$/Oct_3Al/BHT を用いることで NB/1-アルケングラジエント共重合連鎖からなるブロック共重合体も合成できる [17]．同触媒系ではモノマー消費後の連鎖移動反応が避けられず少量のプレポリマーが副生するが，グラジエントブロック共重合体とすることで強度を損なうことなく破断伸度を大きく向上できることがわかる（**Figure 3**）．

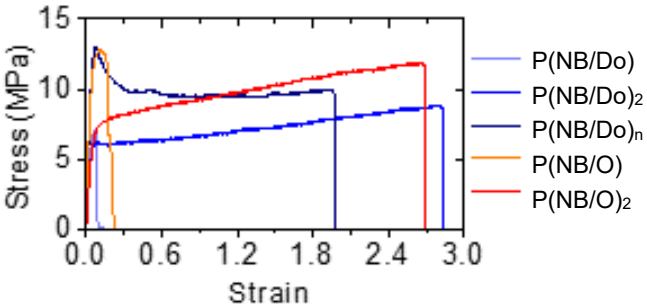
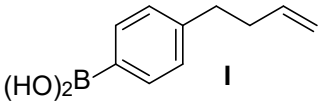


Figure 3 Stress-strain curves of gradient block copolymers of NB and .1-alkene (M_n, 114000 〜 141000). [17]

6．NB/1-オクテン共重合体アームを有する星型ポリマーの合成と物性

1－$[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$/Oct_3Al/BHT により NB/O 共重合を行った後に，ノルボナジエン（NBD）とエチレン，もしくはドデカジエン（DOD）のみを添加することで，中心から外側に向かって NB が徐々に増加するグラジエントアームを有する星型ポリマーを合成できる．上述したグラジエントブロック共重合体の合成と同様，プレポリマーの混入は避けられないが，43~82 wt%で星型ポリマーが得られる．アームポリマーをさらに添加して星型ポリマーの割合を調整したポリマーブレンドの物性評価により，星型ポリマーの添加剤としての有効性を明らかにした [18]．

また，ボロン酸基を有するモノマー（**I**）を設計・合成し，**1**−$B(C_6F_5)_3$/Oct_3Al/BHT により少量の **I** を重合した後に NB/O を重合することで，開始末端にボロン酸官能基連鎖を有する poly(NB-*co*-O)も合成した [19]．これらのコポリマーは，末端に存在するボロン酸基の脱水反応によるボロキシンの形成を利用して，可逆的に星型ポリマーに変換可能である．アーム数は，脱水条件により制御でき，アーム数が多くなるほどポリマーフィルムの破断強度は向上する [20]．本手法で得られる星型ポリマーでは，アームは中心から外側に向かって NB が徐々に減少するグラジエント構造を有している．



7．シクロオレフィン共重合体の官能基化

シクロオレフィン共重合体の合成に有効な前周期金属触媒は極性官能基により失活するため，極性モノマーとの共重合により主鎖に直接極性官能基を導入することは困難である．しかし，本触媒系の 1-アルケンとの優れた共重合反応性を利用して，比較的容易に官能基を導入することができる． (7-octenyl) $^iBu_2Al$ をコモノマーとして **1**－$[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$を用いて NB との共重合を行い，得られた共重合体に酸素もしくは二酸化炭素を反応させることで，側鎖に水酸基もしくはカルボキシ基を有する共重合体の合成が可能である [21, 22]． また，(7-octenyl) $^iBu_2Al$ の代わりに 9-(7-octenyl)-borabicyclo[2.2.1]nonane を，$[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$の代わりに MMAO/BHT をそれぞれ用いると NB との共重合が擬リビング的に進行する [23]．

水酸基の導入に限定するなら $^iBu_3Al$ で保護した 10-ウンデセン-1-オール（$UOAl^iBu_2$）が有効である．上述の *syn*-特異的な **3**－MMAO/BHT を用いて，E や P の単独重合を行った後に，NB と $UOAl^iBu_2$ を添加すると，結晶性ポリオレフィンブロック（直鎖状 PE や *syn*-PP）と OH 基官能化ブロック（Poly(NB-*co*-UOH)）からなるジブロックコポリマーを合成ができる．それぞれのブロック長と OH 基含有量は，重合時間とコモノマー仕込み比により制御可能である [24]．

また，**2**－MMAO/BHT を用いると PNB をハードセグメント A，*ata*-PP や poly(E-*co*-P)，poly(E-*co*-1-hexene)をソフトセグメント B とする A-B-A

型ブロックコポリマーを合成できるが，Poly(NB-*co*-UOH)をハードセグメント A'とした A-B-A' 型ブロックコポリマーも合成可能である [25]．これらのブロックコポリマーは，優れた機械的特性を有する高透明フィルムを与えるが， OH 基を導入することで親水性を付与できると同時に機械的特性も向上する．例として，*ata*- PP をソフトセグメントとしたブロックコポリマーの応力-ひずみ曲線を **Figure 4** に示す．

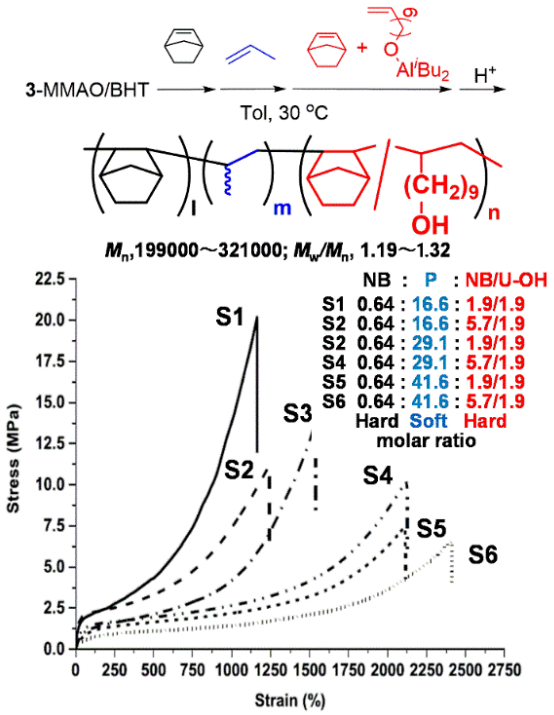


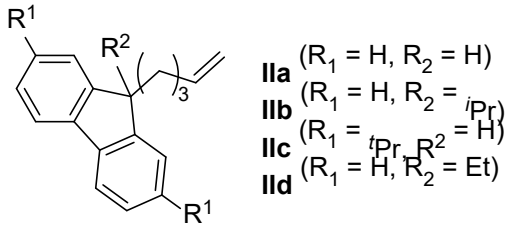
Figure 4 Stress-strain curves of PNB-*b*-*ata*-PP-*b*-(NB-*co*-U-OH) obtained by **2**－MMAO/BHT[25].

また，**1**－MMAO/BHT 系で得られるリビング poly(NB-*co*-1-octene) にメタクリル酸メチル（MMA)を添加することにより PMMA とのジブロック共重合体が得られる [16]．リビング PNB は MMA の重合を開始できないが， プロピレンを添加した後に MMA を重合することで NB-*b*-PP-*b*-PMMA が得られる [26]．

8. シクロオレフィン共重合体の光学特性制御

3－ $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$では NB とスチレンの共重合が進行する．スチレン仕込み量を増やすと活性は著しく低下するため，スチレン含率（< 5%）には制限があるものの高 T_g（> 348°C）・高透明・低複屈折の共重合体が得られる [27]．エチレンとの三元共重合を行うとスチレン含率が増加し延伸しても複屈折を生じないポリマーが得られるが，T_g は 100°C 程度まで低下する [28]．

また，フルオレニル基を有する一連のモノマー（II）を合成し，**1**－$B(C_6F_5)_3$/Oct_3Al/BHT を用いて NB と II の共重合体（NB/II＝4/1）を合成し物性を評価した [29]．これらの共重合体は DMA により 100～150 ºC と 270～300 ºC に緩和過程を示し，グラジエント構造による相分離構造が示唆された．光弾性係数は 10^{-11} Pa^{-1} 以下で，屈折率は 1.55～1.57（589 nm）と炭化水素系ポリマーとしては高い値を有することが明らかとなった．



9. 結言

チタン錯体 **1**-**4** の優れた共重合反応性とリビング重合性を利用して NB と 1-アルケンからなる一次構造の制御された共重合体が合成できること，また，新規コモノマーを設計・合成することで共重合体の高性能化・高機能化が可能であることを紹介した．これらの成果は，数多くの共同研究者の努力の賜である．この場を借りて謝意を表するとともに，本研究が新たなポリオレフィン材料の創製に繋がることを期待したい．

Referenes
1 Z. Cai, T. Ikeda, M. Akita, T. Shiono, *Macromolecules* **38**, 8135 (2005).
2 Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *Kinet. Catal.* **47**, 274 (2006).
3 Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *Topics Catal.ibid*, **41**, 6596 (2008).
4 Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *Macromol. Res.* **18**, 737 (2010).
5 T. Hasan, T. Shiono, T. Ikeda, *Macromolecules* **38**, 1071 (2005).
6 Z. Cai, R. Harada, Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *ibid.* **43**, 4527 (2010).
7 W. Zhao and K. Nomura, *ibid.* **49** (1), 59-70 (2016).
8 X. He, Y. Deng, X. Jiang, Z. Wang, Y. Yang, Z. Han, D. Chen, *Polym. Chem.* **8**, 239 (2017).
9 T. Hasan, K. Nishii, T. Shiono, T. Ikeda, *Macromolecules* **35**, 8933 (2002).
10 T. Hasan, T. Ikeda, T. Shiono, *ibid.* **37**, 7432 (2004).
11 T. Shiono, M. Sugimoto, T. Hasan, Z. Cai, T. Ikeda, *ibid.*,**41**, 8292 (2008).
12 T. Hasan, T. Shiono, T. Ikeda, *ibid.* **38**, 1071 (2005).
13 Z. Cai, R. Harada, Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *ibid.* **43**, 4527 (2010).
14 H. Yuan, T. Kida, H. Kim, R. Tanaka, Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *ibid.* **53**, 4323 (2020).
15 R. Tanaka, T. Suenaga, Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *J. Polym. Sci. PART A, Polym. Chem.* **52**, 267-271 (2014).
16 Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *Macromolecules*, **39**,

2031 (2006).
[17] H. Yuan, T. Kida, R. Tanaka, Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *Polym. Chem.* **12**, 189 (2021).
[18] H. Yuan, T. Kida, R. Tanaka, Z. Cai, Y. Nakayama, S.-i. Kihara, T. Shiono, *Polymer* **249**, 124844 (2022).
[19] R. Tanaka, N. Tonoko, S.-i. Kihara, Y. Nakayama, T. Shiono, *Polym. Chem.* **9**, 3774 (2018).
[20] H. Yuan, T. Kida, R. Tanaka, Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *ibid.* **12**, 189 (2021).
[21] T. Shiono, M. Sugimoto, T. Hasan, Z. Cai, *Macromol. Chem. Phys,* **214**, 2239 (2013).
[22] J.-W. Lee, S. Jantasee, B. Jongsomsit, R. Tanaka, Y. Nakayama, T. Shiono, *J. Polym. Sci. PART A, Polym. Chem.* **51**, 5085 (2013).
[23] R. Tanaka, T. Ikeda, Y. Nakayama, T.Shiono, *Polymer,* **56**, 218 (2015).
[24] X. Song, L. Yu, T. Shiono, T. Hasan, Z. Cai, *Macromol. Rapid Commun.* **38**, 1600815 (2017).
[25] X. Song, L. Cao, R. Tanaka, T. Shiono, Z. Cai, *ACS Macro Lett.* **8**, 299-303 (2019).
[26] R. Tanaka, Y. Nakayama, T. Shiono, *Polym. Chem.* **4**, 3974 (2013).
[27] H. T. Ban, H. Hagihara, Y. Tsunogae, T. Shiono, *J. Polym. Sci. PART A, Polym. Chem.* **49**, 67 (2011).
[28] H. T. Ban, H. Hagihara, K. Nishii, Y. Tsunogae, T. Shiono, *ibid.* **46**, 7395 (2008).
[29] H. Yuan, T. Kida, Y. Ishitobi, R. Tanaka, M. Yamaguchi, Y. Nakayama, T. Shiono, *Macromolecules* **55**, 125 (2022).

Polymer, oligomer

[2E08-2E10] Polymer, oligomer (3)

Chair:Toshiyuki Oshiki(Okayama Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 1:00 PM - 2:15 PM Room-E (12E Conf. room)

[2E08] Synthesis and properties of ethylene/norbornene gradient copolymers by ansa-fluorenylamidodimethyltitanium complex

○Taichi Usabayashi[1], Ryo Tanaka[1], Yuushou Nakayama[1], Takeshi Shiono[1] （1. Hiroshima University）

1:00 PM - 1:15 PM

[2E09] Titanium catalyzed transesterification of methyl-10-undecenoate and aliphatic polyesters for chemical recycling

○Yuriko Ohki[1], Tomoyuki Aoki, Yohei Ogiwara[1], Kotohiro Nomura[1] （1. Tokyo Metropolitan Univresity, Faculty of science, Department of Chemistry）

1:15 PM - 1:30 PM

[2E10] [Invited] Catalytic pyrolysis of polyolefin towards combination with petroleum refinery

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

1:30 PM - 2:15 PM

架橋型フルオレニルアミドジメチルチタン錯体を用いたエチレン/ノルボルネングラジエント共重合体の合成とその物性

（広島大）○右佐林汰一・田中亮・中山祐正・塩野毅

1. 緒言

エチレン（E）とノルボルネン（NB）によって構成されているシクロオレフィンコポリマー（COC）は，ノルボルネン連鎖由来の高いガラス転移温度を持つ低吸湿性の光学用樹脂として重要である．当研究室では架橋型フルオレニルアミドジメチルチタン錯体からなる触媒系がEや1-アルケンとNBとの共重合に優れた性能を有することを見いだした，E/NB共重合では，助触媒として遊離トリメチルアルミニウムを除いたメチルアルミノキサンを使用した場合，40°Cでのモノマー反応性比は r_E=5.6，r_N=0.08であり[1]，0 °Cでは重合がリビング的に進行する[2]．本研究では，COCが有する問題点である脆さを改善する方法として，本触媒系を用いてEとNBのグラジエント共重合体を合成し．ミクロ相分離構造の形成による物性改善の可能性について検討した．

2. 実験

E/NB共重合は文献の方法を参考に回分式で行った[2]． 20分，30分，40分，50分間共重合を行い，ポリマー収量を求め，得られたポリマーをGPC，^{13}C NMRにて分析した．ポリマー収量とコモノマー組成から，各重合時間に生成した共重合体の組成を求めた．

3. 実験結果および考察

共重合結果を **Table 1** に．また，GPC曲線を **Figure 1** に示す．GPCの結果から，重合時間とともに数平均分子量 M_n は増加することが確認された．

各重合時間で得られた共重合体のNB含率と各モノマーの転化率を **Table 2** に，各重合時間間隔で共重合体に取り込まれた各モノマーの量を **Table 3** に示す．エチレンの転化率は大きく変化しているにもかかわらず，予想に反しNB含率には大きな変化が見られなかった．重合後期にNB転化率は飽和傾向を示すことから，本条件下ではNB－NB連子の成長速度が遅いことを示唆しており，E/NB グラジエント共重合体を合成するためには重合条件や触媒系の再検等の必要がある．

Table 1. Results of E/NB copolymerization[a]

Reaction Time (min)	Yield (g)	$^b M_n$ (×10^{-4})	$^b M_w/M_n$
20	0.63	11.3	1.23
30	1.29	17.2	1.30
40	1.45	17.0	1.15
50	1.65	23.4	1.36

a Polymerization conditions: Ti = 20 μmol, Al/Ti=1100, NB=10.8 mmol, solvent = toluene, total volume = 50 mL, ethylene = 1 atm, temperature = 0 °C. *b* Norbornene conversion calculated from the ^{13}C NMR spectrum of copolymer

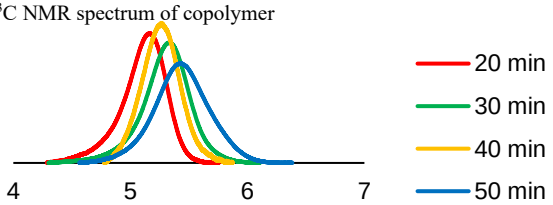


Figure 1. GPC curves of poly(E-*co*-NB) (*o*-dichlorobenzene, 140 ˚C)

Table 2. NB content in poly(E-*co*-NB) and conversions of E and NB

Time (min)	NB (mol%)	E conv. (%)	NB conv. (%)
20	18.6	26.7	26.9
30	15.5	59.7	48.4
40	20.7	57.9	66.6
50	14.7	78.3	59.4

Table 3. Consumed monomers in each interval

Time (min)	E (mmol)	NB (mmol)	NB (mol%)
0～20	12.7	2.9	18.5
20～30	15.7	2.3	12.8
30～40	-0.9	2.0	-
40～50	9.7	-0.8	-

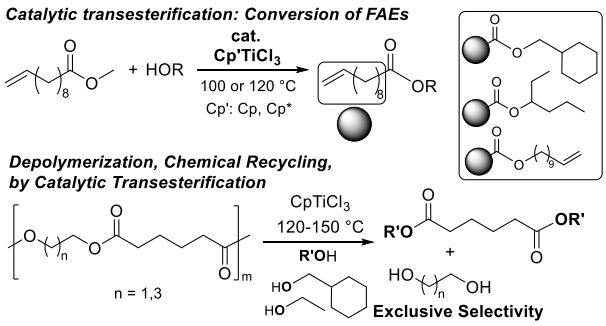
1) T. Hasan, T. Ikeda, and Takeshi Shiono, *Macromolecules* **2004**, *37*, 8503
2)T.Hasan, T.Shiono, and T.Ikeda, *Macromol. Symp.* **2004**, *213*, 123

均一系チタン錯体触媒による植物油のトランスエステル化触媒の開発とポリエステル分解触媒への適用

（都立大院理）○大木友理子（おおきゆりこ）・青木智志（あおきともゆき）・荻原陽平（おぎわらようへい）・野村琴広（のむらことひろ）

1. 緒言

天然に豊富な非可食の植物油からの効率化学変換は，従来の石油化学プロセスの代替となる重要な基礎技術と認識されている。トランスエステル化は基幹技術である。本研究では、不飽和脂肪酸エステル（10-ウンデセン酸メチル）とシクロヘキサンメタノールとのトランスエステル化をモデル反応に、有効な触媒探索に取り組んだ。さらに、見出したチタン錯体触媒のアルコールの基質適用範囲や各種ポリエステルのトランスエステル化による分解触媒への適用を検討した（**Scheme 1**）。



Scheme 1

2. 実験

実験は窒素雰囲気下グローブボックス内、または真空ガス置換設備を用いて行った。トランスエステル化の生成物は GC にて定量した（内部標準法）。ポリエステルの分解反応は ^{13}C NMR スペクトルで経時変化を追跡し、生成物は GC にて定量した。

3. 結果および考察

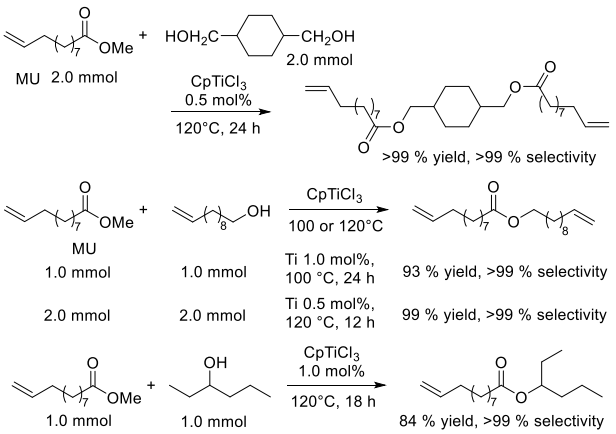
各種均一系触媒による 10-ウンデセン酸メチル（MU）とシクロヘキサンメタノールとの反応での触媒探索の結果（100 ºC）、$CpTiCl_3$ や Cp^*TiCl_3 触媒で 99%以上の高い選択率で反応が進行し、反応温度を高めると高選択率を保持してさらなる活性向上が見られた（**Table 1**）。このチタン触媒は MU と各種アルコールとの反応にも有効で、高収率で目的化合物を与えた（**Scheme 2**）。

さらに，$CpTiCl_3$ は poly(ethylene adipate)（PEA）や poly(butylene adipate)（PBA）とアルコールとの反応（ポリマー分解）にも有効で（120-150 ºC）、ほぼ定量的な選択率でアジピン酸ジエステルとエチレングリコールまたは 1,4-ブタンジオールを与えた。この手法により（従来のポリマーのケミカルリサイクルでで必要な）酸・塩基フリーの触媒的ポリマー分解（モノマーへのケミカルリサイクル）が可能となった。詳細を報告予定である。

Table 1. Transesterification of methyl-10-undecenoate with cyclohexanemethanol.[a]

catalyst	MU / mmol	temp. / ºC	time / h	yield[b] / %	select.[c] / %	TON[d]
$CpTiCl_3$	2.0	100	3	60	>99	120
$CpTiCl_3$	2.0	120	3	92	>99	184
$CpTiCl_3$	4.0	100	6	66	>99	264
$CpTiCl_3$	4.0	100	24	85	>99	340
Cp^*TiCl_3	2.0	100	3	60	>99	120
Cp^*TiCl_3	2.0	120	3	92	>99	184
Cp^*TiCl_3	4.0	100	6	64	>99	256
Cp^*TiCl_3	4.0	100	24	81	>99	324

[a]Conditions: Ti 0.01 mmol (0.25 or 0.5 mol%), methyl-10-undecenoate (MU) and cyclohexanemethanol (CM) 2.0 or 4.0 mmol (MU:CM = 1.0:1.0 molar ratio), toluene 0.5 mL. [b]Based on MU. [c]Selectivity on the basis of MU. [d]TON (turnover number) = product (mmol)/catalyst (mmol).



Scheme 2

References

1) K. Nomura, N. W. B. Awang, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **9**, 5486–5505 (2021).

2) K. Nomura, T. Aoki, S. Kikkawa, S. Yamazoe *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **10**, web released (2022).

石油精製との組み合わせを指向するポリオレフィンの触媒分解

（鳥取大）○片田直伸・川谷優也・増田大毅・菅沼学史・辻悦司

1. 背景

CO_2や廃棄物の削減が唱えられるようになってきたが，合成樹脂の消費増は続いているので，炭素循環のためには合成樹脂のリサイクルが不可欠と考えられる[1,2]．ポリオレフィンを熱分解あるいは触媒分解し，小さな炭化水素分子を得ることは可能である．他のアルカンの分解[3]と同じく，酸型ゼオライトを触媒とすると生成物の分子量分布を比較的狭く，単環芳香族に富む組成とすることができる[4]．

常温で液体である物質を溶媒としてポリオレフィンを流動させて扱うと，金属や無機物など廃棄物中の夾雑物と分離できる，廃棄物中の高分子の組成の変化をある程度緩衝できるはずである，固体に対するより反応熱を伝えやすくできる，のような処理上の利点をもたらす．ただしポリオレフィンは反応性の低いアルカンだから，ポリオレフィンが分解されるような環境では通常は溶媒も分解され，消費される．そこでLCO (light cycle oil)のような利用価値の低い炭化水素混合物を溶媒として高付加価値化を同時に行う[5]か，ポリオレフィンのみを分解して溶媒を分解しないような選択的分解の仕掛けが必要となる．

石油精製の側から見ると，需要が燃料から化学製品にシフトし，先進国では重油，つぎには灯軽油の需要減少のため，LCOやVGO (vacuum gas oil)，さらには灯軽油そのものからナフサ相当の炭化水素への転換が求められるのに加え，多環芳香族などの多い原油の割合が増し，これらの高度な転換技術が求められている[6]．純粋なポリオレフィンはLCOに比べればH/C (水素/炭素)比が高く，VGOに比べれば硫黄を含まず，分子量は大きいものの良質の原料と考えることができる．

以上から，ポリオレフィンと灯軽油相当の炭化水素を共に分解することには，プラスチックの化学リサイクル，石油精製の生産性向上の両面から利点があると考えられる．分子量の大きいポリオレフィンの分解工程には新規な反応装置が必要だが，ある程度分解した後には既往のFCC (接触分解)が使えるので，ポリオレフィン分解工程では一段でナフサ相当の炭化水素を得るのではなく，LPG (liquid petroleum gas，C3～4)以下への過分解を抑制し，C40程度以下の液体に転換することがターゲットとなる．

このような石油精製との組み合わせを特徴とする廃プラスチック化学リサイクルを課題として，石油業界も参画した産学連携によるNEDO (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プロジェクトが始まった．

石油精製との組み合わせを指向する技術開発では溶媒の影響を知ることが重要であるのに加え，現実のポリオレフィン廃棄物には，PET (ポリエチレンテレフタラート)，PVC (ポリ塩化ビニル)などが混入すると予想され，その影響を把握することも重要と考えられる．そこで我々は酸型ゼオライトを触媒とするポリオレフィンの分解において，溶媒あるいは混入物としての共存物質の影響を調査し，興味深い結果を得ているので報告する．

2. 実験

以後の実験は，特に断らない限り原料ポリマーとしてM_w (重量平均分子量) = 370,000のPP (ポリプロピレン) 0.25 gを用い，溶媒1 g，触媒0.05 gと一緒に内径(直径) 1 cm，体積3.6 cm^3のストップバルブを有するステンレス製反応管に入れ，空間をN_2でパージし，密封下でバイブレータを間接的に当てて振動を与えて673 Kまで40～60 min程度かけて昇温し，673 Kで1 h保って行われた．非常に小さな反応器で，攪拌や温度分布などには振れ幅がある．

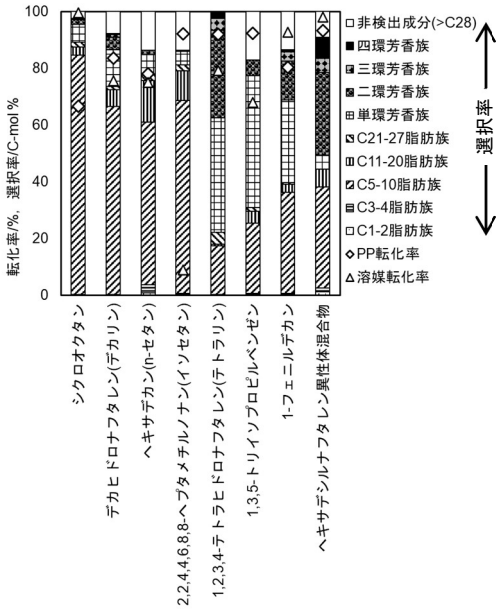
生成物は気体，液体，固体に分けた．反応管を冷却後，ストップバルブを注射筒に接続，注射筒を常圧に保ちながらバルブをゆっくり開け，膨張した気体の体積を注射筒の目盛から読み取った．気体の一部をガスタイトシリンジで抜き出し，FID (炎イオン化検出器) - GC (ガスクロマトグラフ)で定量した．どの実験でも，検出された炭化水素の物質量の合計は体積から見積もられる気体の物質量と概ね一致した．つぎに反応管に残った液体を流し出し，残った固体をペンタンで溶媒置換して乾燥後に秤量，触媒の質量を引いて未反応のポリマーの質量とした．液体は2D (2次元) -FID-GC (GC×GCとも呼ばれる)を用いて内部標準法で分析した．本法では<C28程度までの炭化水素を分析できる．反応進行度が高いときには検出された炭化水素の物質量から見積もられる質量の合計が実測された質量と概ね一致することを確認した上で，液体であるがGCに検出されない成分の量を見積もり，>C28炭化水素とした．

このような手法であるので，ポリマー転化率は投入した固体のうち反応によって失われた(液体か気

体に変化した)質量の割合を示し，常温で固体にとどまる範囲で低分子化が起きていても算入されていない．言い換えると， FCC工程に持ち込める液状生成物かそれより低分子にまで分解したものを「転化した」と見なしている．溶媒の転化率はGC分析から求め，選択率は転化したポリマーと溶媒の両方に含まれるC原子の合計を分母，問題とする生成物に含まれるC原子を分子とする割合で表した．

3. 溶媒や共存物質の影響

灯軽油留分に相当するC8～26のさまざまな炭化水素を溶媒として共存させ，H-**Beta** (β)ゼオライトを触媒としてPPの分解を行った(図 1)．◇で示すPP転化率はどの場合にも60%以上で，この条件ではPPは容易に分解することがわかる．



1分子中のC原子数	8	10	16	16	10	15	16	26
1分子中の芳香環	0	0	0	0	1	1	1	2

図 1: 各種溶媒1 g中，M_w = 370,000のPP 0.25 gのSi/Alモル比 = 14のH-**Beta**ゼオライト(東ソーHSZ-931HOA) 0.05 g触媒上での673 Kで1 h反応後の転化率，選択率．

△は溶媒として用いた炭化水素自身の転化率を示す．原料としてPPの4倍の重量の溶媒を用いているので，溶媒転化率が高いときには，選択率として表示されている生成物の多くは溶媒から生成したものである．多くの場合，溶媒もまた転化し，選択率からわかるように，アルカン溶媒の場合にはアルキル鎖の切断・脱水素六員環化が起き主にC5～20の脂肪族と単環芳香族，アルキル芳香族溶媒ではこれらに加え脱アルキル化などが起き対応する単環・二環の芳香族，テトラリンでは部分脱水素で二環芳香族と，溶媒由来の生成物が多く得られた．アルカンの間では小さな(1分子中のC原子数が少ない)シクロオクタンの転化率が高く，嵩高いイソセタンの転化率が低く，芳香族の中では嵩高い1,3,5-トリイソプロピルベンゼンの転化率が低く，これらはミクロ細孔による立体障害の影響と考えられる．これについては次項で詳しく述べる．

イソセタンを溶媒としたときにはイソセタンの転化率は9%に過ぎず，PPの大半(92%)が転化した．したがって選択率は主にPPからの生成物を示すと考えられるが，溶媒転化率が75%に達するn-セタンを溶媒としたときと選択率はさほど変わらないことから，PPは小さなアルカンと同様な生成物を与えると考えられる．またC5～20脂肪族が大半で，PPからこのような物質が生成したことが明らかである．

アルカンを溶媒としたとき，溶媒転化率が低いとPP転化率が高い傾向が見られた．Brønsted酸点1個あたりのC3～8の小分子アルカン分解に対する触媒活性はBrønsted酸強度に強く依存することがわかっている[7,8]．溶媒もPPもアルカンであるので同種の活性点(強Brønsted酸点上)でカルボカチオン[9]を経て競争的に反応したと推測される．

他方，アルキル芳香族を溶媒としたときには軒並みPP転化率が高かった．芳香族の脱アルキル化はアレニウムイオン経由で進行するため反応性が高い（弱いBrønsted酸点でも起きる）[10]ことから，主に活性を担う酸点が異なるか，一部が非触媒的に進行するなど，アルカン分解とは競争しないものと考えられる．これに加え，芳香族はやや極性であるので，PP分子と溶媒の相溶性が高いか，極性を持つ触媒外表面への接近可能性が高まりPP分解が促進されるなどの効果が推測される．

ここまでは原料が純粋なPPである場合の結果を示してきたが，実工程で混入すると予想されているPET，PVC，ナイロン66，TPU (熱可塑性ポリウレタン)を添加したり，ポリエチレン，ポリスチレンが原料であるとき，さらにはこれらが全て混合したときなどの試験を行い，どの場合にも，灯軽油相当の炭化水素を溶媒，H-**Beta**ゼオライトを触媒として反応が進み，ポリオレフィンが一段で主にC5～20脂肪族と単環芳香族に転換されることがわかった．

4. ゼオライトのミクロ細孔による反応物形状選択性の発現

細孔サイズの異なるH-**MFI** (ZSM-5, ただしここでは通常のZSM-5をシリカ塩基処理[11]したもの)，H-**Beta**ゼオライトおよびアモルファスシリカアルミナを触媒とし，分子直径の異なるn-セタン，シクロオ

クタン，イソセタンを溶媒としてPP分解を行った．**MFI**骨格は10-ring (T-O-が10回繰り返されて構成される環; TはSi or Al原子，Oは酸素原子)，**Beta**骨格はやや大きい12-ringからなるミクロ細孔を有し，アモルファスにはミクロ細孔はなく，粒子間隙などに由来するメソ細孔を有する．これらの触媒と各種溶媒の組み合わせの影響を調べたところ，以下の通り反応物の分子サイズと触媒の細孔の大小関係の影響が明らかとなった．

図 2に示すように，n-セタン自身は最も小さな細孔を有する**MFI**でもよく分解した．シクロオクタンは**MFI**では分解せず，**Beta**，アモルファスでは分解した．イソセタンは**Beta**では分解しなかった．PPはいずれの場合にも分解した．反応物の分子サイズを示す速度論的直径，触媒の細孔直径の情報を加えて整理すると表 1のようになる．ここでPPの速度論的直径は1つのC原子に最大で1つのメチル側鎖を有する細長い分子として見積もったものである．シクロオクタンは分子直径0.8 nmの最安定配座から直径0.6 nmのシクロヘキサンより少し大きい程度まで「畳む」ことが可能である．これを認めると，PPも含み一貫して，細孔直径より大きい直径を持つ分子は分解しなかったこととなり，反応物形状選択性が発現したことが明確である．

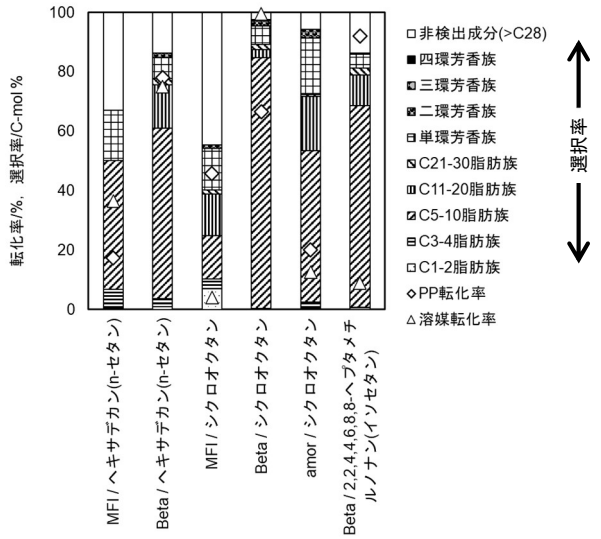


図 2: MFI (Si/Alモル比 ＝15のH-**MFI**ゼオライトをシリカ塩基処理[11]したもの)，Beta (Si/Alモル比 ＝14のH-**Beta**ゼオライト，東ソーHSZ-931HOA)，amor (Si/Al＝6のアモルファスシリカアルミナ，日揮触媒化成N631-L)触媒0.05 gとn-セタン，シクロオクタン，イソセタン溶媒1 gの組み合わせにおけるM_w = 370,000のPP 0.25 gの673 Kで1 h反応後の転化率，選択率．

表 1: 反応物分子と触媒の細孔の大きさ，分解の有無．○: よく分解した（本条件で転化率10 %以上），△: あまり分解しなかった（転化率9%），×: ほとんど分解しなかった（転化率4%），-: 未測定．

反応物		n-セタン	PP	シクロオクタン	イソセタン
速度論的直径/nm[12]		0.40*2	0.52*3	0.8*4 0.6*5	0.62*5
触媒	ミクロ細孔直径				
MFI	0.53～0.56	○	○	×	-
Beta	0.66	○	○	○	△
amor	3.6*1	-	○	○	-

*1: メソ細孔直径の最頻値
*2: >C5直鎖アルカンに共通の値[13]を採用
*3: C原子1つにつき最大1メチル側鎖を有する分枝アルカン共通の値[13]を採用
*4: 文献[14]からで，おそらく最安定とされるboat-chair配座の値
*5: シクロヘキサンの値[13,14]
*6: C原子1つにつき最大1メチル側鎖を有する分枝アルカン共通の値[13]を採用

ポリオレフィン分解において遷移状態形状選択性または生成物形状選択性[15]や，中間体からの逐次反応における反応物形状選択性[16]の生成物分布への影響は知られているが，これらはいずれも原料の高分子そのものの形状とは関係なく起き得るものである．本項で示したような高分子そのものの分子形状が関与する反応物形状選択性は，我々の知る限り，初めて見出された．

前項を振り返ると，ミクロ細孔より明らかに嵩高い1,3,5-トリイソプロピルベンゼンは, 転化率は他の芳香族化合物と比べて相対的に低いものの，表 1の基準に照らすとよく分解していた．ヘキサデシルナフタレン異性体混合物もよく分解しており，芳香族の場合にはミクロ細孔に入れなくても分解したと考えられる．前述のように芳香族の脱アルキル化はアレニウムイオン経由で起き，カルボカチオン経由のアルカン分解よりは反応性が高いことから，一部は非触媒的に反応したと推測される．

実用的観点からは，MFIを触媒としシクロオクタンを溶媒としたとき, シクロオクタンの転化率が4%未満に抑えられたことは，ポリオレフィンのみを分解させる途を拓く重要な発見である．そこで触媒量や反応温度を上げると，図 3に示すようにシクロオクタン転化率を低く抑えたままポリオレフィン転化率が上がり，反応温度723 K，触媒量0.05 gではシクロオクタン転化率5%未満でPP転化率が84%に達し，生成物(そのほとんどはPP由来である)の78%がC3～10脂肪族および単環芳香族であった．

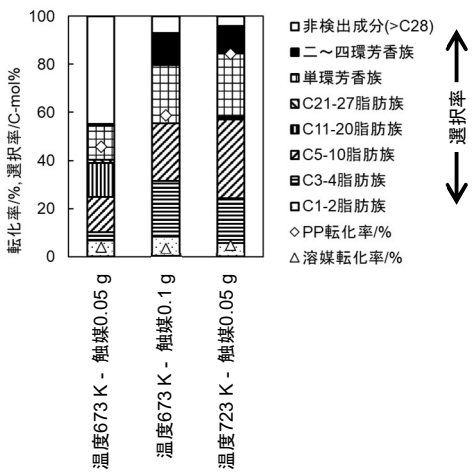


図 3: 反応温度673または723 Kで, 0.05または0.1 gのMFI (Si/Alモル比 = 15のH-**MFI**ゼオライトをシリカ塩基処理[11])したもの)を触媒とし，シクロオクタン1 g中でのM_w = 370,000のPP 0.25 gの1 h反応後の転化率，選択率.

5. ミクロ細孔内での低いエントロピーを克服する強Brønsted酸点の触媒作用

前項のようにミクロ細孔径に基づく反応物形状選択性が見られたことは，小さいアルカン分子同様，PP分子ももっぱらミクロ細孔内で反応していることを意味する．他方，外表面積が大きいとポリオレフィン分解活性が高いこともわかっているので，ミクロ細孔内ではあるが，入口付近で反応が起きていると考えられる．細長い分子の反応機構として合理的である．

このことは，高分子が液状ではランダムコイル構造をとりやすいこと，細長く伸びることは極めて低いエントロピーをもたらすので可能性が低いこと[17]と矛盾するように見える．

図 4はC3～8の異なる直鎖アルカンおよびメチル側鎖を持つ分枝アルカンの気相中，さまざまなゼオライト触媒上での分解の標準活性化エンタルピー($\Delta H^{*\circ}$)と標準活性化エントロピー($\Delta S^{*\circ}$)の関係が，最大の鎖長がC3であるプロパンと2-メチルプロパンを除いて，単一の直線で示されることを明らかにしている．$\Delta H^{*\circ}$が小さい，つまり触媒活性が高いほど$\Delta S^{*\circ}$も小さい(負に大きい)[3]補償効果[18]を示している．補償効果はゼオライトを触媒とするBrønsted酸触媒反応に普遍的に見られる[19]．

Inoueらによる一連の包接化合物の化学熱力学的研究によって，ホスト-ゲスト包接において標準反応エンタルピー($\Delta_r H^\circ$)が小さいほど標準反応エントロピー($\Delta_r S^\circ$)も小さいことが普遍的に観察され，これはホスト-ゲスト間が強く結合するためには特定の微細構造をとる必要があり，その構造を取る確率が低い(言い換えると，構造的な自由度が少ないのでエントロピーが小さい)ためであることが明らかにされている[20]．このことから，アルカンも固体触媒上の強い活性点によってエンタルピーの低い遷移状態となるためには，特定の構造を取る必要があるのでエントロピーを失うと考えられる[19]．$\Delta H^{*\circ}$の低下によって反応速度が非常に大きくなり，$\Delta S^{*\circ}$の低下で反応速度の増大にブレーキがかかる(補償する)が，常に$\Delta H^{*\circ}$の影響の方が大きく，図 4では左下に行くほど反応速度が大きい．

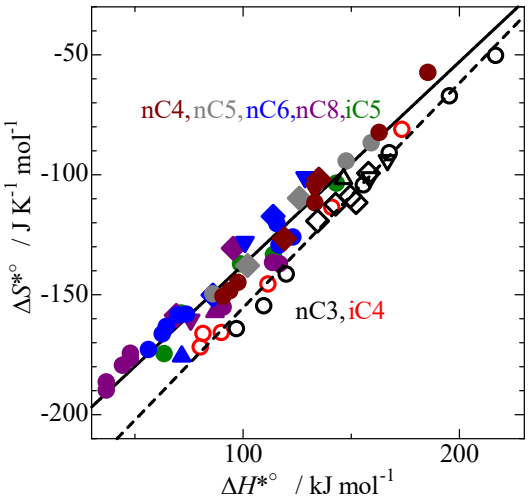


図 4: **MFI** (◆), **MOR** (▲), **FAU** (●，骨格外カチオンによってBrønsted酸強度を強められた試料を含む), **Beta** (▼)型ゼオライト上でのプロパン(黒)，ブタン(茶)，2-メチルプロパン(赤)，ペンタン(灰)，2-メチルブタン(緑)，ヘキサン(青)，オクタン(紫)分解の標準活性化エンタルピー($\Delta H^{*\circ}$)と標準活性化エントロピー($\Delta S^{*\circ}$)の関係.

図 4の右上の端から左下の端まで$\Delta H^{*\circ}$は150 kJ mol^{-1}ほど下がり，常識的な反応条件では活性点1個あたり桁ほど速度が上昇することが理解されるであろう．左下では$\Delta S^{*\circ}$は−200 J K^{-1} mol^{-1} = −3×10^{-22} J K^{-1} 分子$^{-1}$に達し，$\Delta S^{*\circ} = k\ln(W^{*\circ}/W_{gas}^\circ)$から，気体の標準状態と比べて遷移状態の構造を取る確率$W^{*\circ}/W_{gas}$は4×10^{-11}倍と見積もられる．系内に存在するアルカン分子の中で，ミクロ細孔に長く伸び，さらに活性点に強く束縛される分子は極めて少数であるが，活性点の特異な化学的機能が低いエントロピーを克服し，高速に反応が進むようになることが固体触媒の作用の本質と理解される．

図 5は，触媒のBrønsted酸強度が高い(アンモニア脱離エンタルピーが大きい)ほどアルカン分解の

$\Delta H^{*\circ}$が低いことを示している[3]．つまり，触媒の特異な化学的機能の由来は強いBrønsted酸性であることが明らかである．ゼオライトの強Brønsted酸性はSi-(OH)-Al部位が両端から圧縮されることによって発現し，その圧縮力は独特な骨格構造に由来する[21]．したがって，ゼオライトは特異な骨格構造によって，束縛したアルカンの持つ低いエントロピーを克服して反応を進ませる化学的な能力を発現していることとなる．

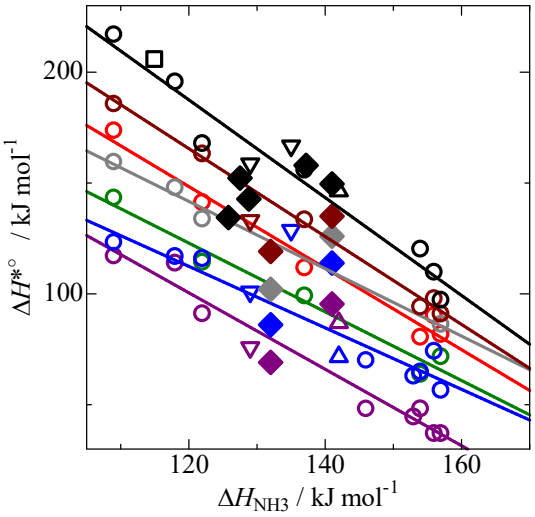


図 5: **MFI** (◆), **MOR** (△), **FAU** (○，骨格外カチオンによってBrønsted酸強度を強められた試料を含む), **Beta** (▽)型ゼオライトおよびアモルファスシリカアルミナ(□)上でのアンモニア脱離エンタルピー(ΔH_{NH3})とプロパン(黒)，ブタン(茶)，2-メチルプロパン(赤)，ペンタン(灰)，2-メチルブタン(緑)，ヘキサン(青)，オクタン(紫)分解の標準活性化エンタルピー($\Delta H^{*\circ}$)の関係．

図 4中で，同一の触媒では長いアルカンほど左下に位置しており，ポリオレフィンの分解は，活性の高い固体触媒上では，極めて低い$\Delta H^{*\circ}$と$\Delta S^{*\circ}$を持つものと見積もられる．以上から，**MFI**などのゼオライトのミクロ細孔内には強いBrønsted酸点があるので，ポリオレフィンが低いエントロピーを持つにもかかわらず，長く伸びてミクロ細孔内で反応し，反応物形状選択性を示すと考えられる．

謝辞

本研究を進めるにあたり，早稲田大学　松方正彦教授および研究室のメンバーの多大なるご支援をいただいた．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)として行われた．

1) Schirmeister, C. G., Mulhaupt, R., *Macromol. Rapid Commun.*, **43**, (2022).
2) Vollmer, I., Jenks, M. J. F., Roelands, M. C. P., White, R. J., Harmelen, T., Wild, P., Laan, G. P., Meirer, F., Keurentjes, J. T. F., Weckhuysen, B. M., *Angew. Chem. Intl. Ed.*, **59**, 15402 (2020).
3) Katada, N., Sota, S., Morishita, N., Okumura, K., Niwa, M., *Catal. Sci. Technol.*, **5**, 1864 (2015).
4) Aguado, J., Sotelo, J. L., Serrano, D. P., Calles, J. A., Escola, J. M., *Energ. Fuel*, **11**, 1225 (1997).
5) Arandes, J. M., Erena, J., Azkoiti, M. J., Lopez-Valerio, D., Bilbao, J., *Fuel Process Technol.*, **85**, 125 (2004).
6) Suganuma, S., Katada, N., *Fuel Process Technol.*, **208**, (2020).
7) Katada, N., Kageyama, Y., Takahara, K., Kanai, T., Begum, H. A., Niwa, M., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **211**, 119 (2004).
8) Katada, N., Suzuki, K., Noda, T., Miyatani, W., Taniguchi, F., Niwa, M., *Appl. Catal. A: Gen.*, **373**, 208 (2010).
9) Collins, S. J., O'Malley, P. J., *Top. Catal.*, **6**, 151 (1998).
10) Nakano, F., Goma, T., Suganuma, S., Tsuji, E., Katada, N., *Catal. Sci. Technol.*, **11**, 239 (2021).
11) Wakihara, T., Ihara, A., Inagaki, S., Tatami, J., Sato, K., Komeya, K., Meguro, T., Kubota, Y., Nakahira, A., *Cryst. Growth Des.*, **11**, 5153 (2011).
12) Breck, D. W., In *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*, Wile (1974) 593.
13) Funke, H. H., Argo, A. M., Falconer, J. L., Noble, R. D., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 137 (1997).
14) Chua, L. M., Hitchcock, I., Fletcher, R. S., Holt, E. M., Lowe, J., Rigby, S. P., *J. Catal.*, **286**, 260 (2012).
15) Hasan, M. M., Batalha, N., Fraga, G., Ahmed, M. H. M., Pinard, L., Konarova, M., Pratt, S., Laycock, B., *Sustain. Energ. Fuels*, **6**, 1587 (2022).
16) Elordi, G., Olazar, M., Castano, P., Artetxe, M., Bilbao, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 14008 (2012).
17) Allegra, G., Meille, S. V., In *Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization Iii*, Allegra, G., Ed. (2005) Vol. 191, 87.
18) Lente, G., *Deterministic Kinetics in Chemistry and Systems Biology: The Dynamics of Complex Reaction Networks*, Springer (2015).
19) Nakamura, K., Mizuta, R., Suganuma, S., Tsuji, E., Katada, N., *Catal. Commun.*, **102**, 103 (2017).
20) Inoue, Y., Liu, Y., Tong, L. H., Shen, B. J., Jin, D. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10637 (1993).
21) Katada, N., Suzuki, K., Noda, T., Sastre, G., Niwa, M., *J. Phys. Chem. C*, **113**, 19208 (2009).

Polymer, oligomer

[2E11-2E14] Polymer, oligomer (4)

Chair:Takeshi Shiono(Hiroshima Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 2:45 PM - 3:45 PM Room-E (12E Conf. room)

[2E11] Non-empirical structure determination of Ziegler-Natta catalyst nano structure using machine learning potential

○Hiroki Chikuma[1], Gentoku Takasao[1], Jörg Behler[2], Toshiaki Taniike[1] （1. Japan Advanced Institute of Science and Technology, 2. Georg August University of Göttinge）

2:45 PM - 3:00 PM

[2E12] ^{183}W NMR measurements of homogeneous tungsten precatalysts for ring-opening metathesis polymerization

○Toshiyuki Oshiki[1], Hiroto Nagai[1], Kousuke Sano[1], Hiroyuki Koshino[2], Takanori Komatsu[3], Hitomi Mutou[3] （1. Okayama University, 2. RIKEN, 3. JEOL Ltd.）

3:00 PM - 3:15 PM

[2E13] Structural Investigation on Methylaluminoxane by X-ray Total Scattering

○Toru Wada[1], Patchanee Chammingkwan[1], Toshiaki Taniike[1] （1. Japan Advanced Institute of Science and Technology）

3:15 PM - 3:30 PM

[2E14] Mechanistic studies on syndiospecific styrene polymerization using half-titanocene catalyst through solution XAFS analysis

○Ryuske Iwase[1], itsuki izawa, souichi kikkawa[1], seiji yamazoe[1], kotohiro nomura[1] （1. Tokyo Metropolitan University）

3:30 PM - 3:45 PM

機械学習ポテンシャルによるZiegler-Natta触媒ナノ構造の非経験的構造決定

(北陸先端大*・ゲオルク・アウグスト大**)
○筑間 弘樹*・高棹 玄徳*・BEHLER Jörg**・谷池 俊明*

1. 緒言

ポリオレフィン生産の中核を担うZiegler-Natta（ZN）触媒の機能設計において、吸着分子によって終端されたMgCl$_2$ナノプレートの構造解明は不可欠である。しかし、固体触媒のような複雑な分子系では、正確な原子・分子情報を実験的に獲得することは困難である。そこで、第一原理計算と探索アルゴリズムの組み合わせによる構造決定が試みられてきたが、探索すべき配向空間と第一原理計算の計算コストの双方が分子サイズとともに急速に増大するため、現実的なサイズスケールでの構造決定は大きな課題であった。

本研究では、過去に取得したZN触媒（MgCl$_2$/TiCl$_4$系）一次粒子に関する第一原理計算結果のデータベース[1]を元に機械学習ポテンシャルを構築し、遺伝的アルゴリズム（GA）を組み合わせることで高速な構造決定を実現した。

2. 手法

Behler、Parinelloらによって提案された高次元ニューラルネットワークポテンシャル（NNP）アプローチ[2]に基づき機械学習ポテンシャルを構築した。これは、全エネルギーを環境依存の原子エネルギーの和として表現し、各原子の環境をatom-centered symmetry function（ACSF）で記述することにより、複雑系に対して回転、並進、順列不変性を保証するものである。19MgCl$_2$/4TiCl$_4$、50MgCl$_2$/3TiCl$_4$、50MgCl$_2$/9TiCl$_4$系のそれぞれについて、対象系ごとにNNP構築および構造決定を行った。ACSFベクトルを参照した最遠点サンプリングにより、各系12,000–18,000構造規模の訓練データを用意した。構築されたNNPによる構造最適化とGAによる大域探索を組み合わせることで最安定構造を決定した。

3. 結果・考察

構築したNNPの精度は、クラスターあたりのエネルギーの二乗平均平方根誤差（RMSE）で47–68 meV (1.0–1.5 kcal/mol)、原子当たりの力のRMSEで63–64 eV/Å (1.2–1.6 kcal/mol Å)と、文献における一般的なNNPと比較して高精度であった（Table 1）。Fig. 1は、NNPを用いた50MgCl$_2$/9TiCl$_4$の構造決定におけるGAの進化の過程を示したものである。最終的に得られた最安定構造は{110}面がすべてTiCl$_4$で被覆されており、{100}面上に2核種のTiCl$_4$を有していた。構造最適化に要した時間はDFTの平均46,000秒に対しNNPでは平均15秒であった。この大幅な高速化により1,300,000構造を超える準安定構造を探索した。発表では広域探索で得られた準安定構造やTiCl$_4$種の分布についても紹介する。

Table 1. Accuracy of NNPs constructed for MgCl$_2$/TiCl$_4$ systems.[a]

System	RMSE (train)		RMSE (test)	
	E (meV)	*F* (meV/Å)	*E* (meV)	*F* (meV/Å)
19MgCl$_2$/4TiCl$_4$	38.5	64.0	47.5	64.0
50MgCl$_2$/3TiCl$_4$	57.5	63.1	67.4	63.1
50MgCl$_2$/9TiCl$_4$	47.5	51.9	50.6	52.3

[a] *E* corresponds to the RMSE in the energy per cluster, and *F* to the RMSE in the force on atoms.

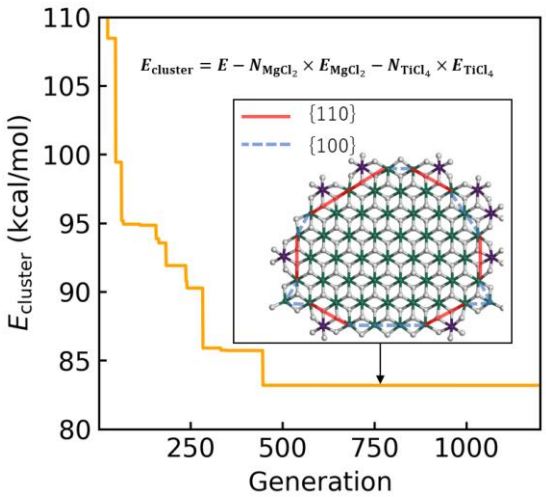


Fig. 1. Evolutionary progress plot for the structure determination of 50MgCl$_2$/9TiCl$_4$. The energy of the most stable structure in a generation is plotted against the generation.

謝辞

本研究は、JST次世代研究者挑戦的研究プログラムJPMJSP2102の支援を受けて行われたものである。

1) G. Takasao, et al., *J. Catal.*, **394**, 299–306 (2021).
2) J. Behler, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 146401 (2007).

開環メタセシス重合用錯体触媒となる タングステン前駆体の ^{183}W NMR による分析

(岡山大院自然*・理化学研究所**・日本電子***) ○押木 俊之*・永井 大登*・佐野 航介*・越野 広雪**・小松 功典***・武藤 仁美***

1. 緒言

私たちはバルク重合に適する均一系オレフィンメタセシス用タングステン触媒系の研究を進めてきた。この系は、触媒前駆体としてタングステン錯体、助触媒として有機アルミニウムを用いる、いわゆるチーグラー系メタセシス重合触媒である。タングステン錯体は、6 価で反磁性なので、^{1}H や ^{13}C など NMR を用いる分子構造解析は容易である。

その一方で、触媒機能の中核となるタングステンそのものに着目した場合、^{183}W は I = 1/2 の核で、NMR 測定に魅力がある核種にみえる。しかし、低周波核であり、その相対感度は ^{13}C の約 6%と低く、報告例は限られている。[1] 2020 年にはメタセシス反応を触媒するタングステンアルキリデン錯体を ^{183}W NMR で測定した報告がなされた。[2] 私たちは 2014 年から、独自開発したタングステン錯体の ^{183}W NMR の測定に取り組み、8 年目にしてようやく定常的に測定可能な条件を確立できたので報告する。

2. 実験

^{183}W NMR は日本電子株式会社製の低周波プローブを備えた JNM-ECA600(分子科学研究所機器センター, 10mm プローブ), JNM-ECZ600R(岡山大学自然生命科学研究支援センター, 10mm プローブ; 理化学研究所環境資源科学研究センター, 5mm プローブ)で行なった。サンプルは Wilmad-LabGlass Co.社の Low Pressure/Vacuum (LPV)チューブにアルゴン下で入れ、脱水脱気した重溶媒(C_6D_6 または CD_2Cl_2)に溶かした。

3. 結果および考察

標準的な低周波プローブに使う外径 10mm のチューブにサンプルを約 500mg、重溶媒 3mL 弱でサンプル溶液としてメーカー推奨の高さ 5cm になる。分子量が 600 程度の場合には、サンプル濃度が 0.3 M 程度となる。この条件において、**1** の ^{183}W{^{1}H} NMR を測定したチャートを図 1 に示す。

積算回数は 2557 回、測定時間は 2 時間 21 分であり、実用上問題ない時間内で鋭いシグナルが十分な強度(S/N = 43:1)で観測された。

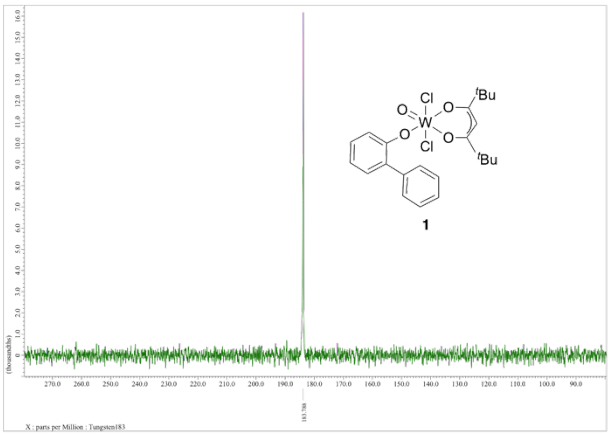


図 1. 錯体 **1** の ^{183}W{^{1}H} NMR スペクトル

タングステン核は緩和時間が長いとされており、当初は待ち時間を 20s に設定して測定していた。その後、緩和試薬($Cr(acac)_3$)の添加を含めた試行錯誤を経て、現在検討中のタングステン錯体系では待ち時間は 2s でよいことがわかった。これら錯体の測定結果と分子構造の関係は当日、発表する。

また、^{183}W のシグナルは、分子内の水素との遠隔カップリングにより分裂して観測される場合があることもわかった。この現象については、類似錯体を含め各種方法で NMR を測定したが、現時点では明快な説明はできていない。

謝辞

本研究の一部は特別電源所在県科学技術振興事業（岡山県）の支援を受けた。分子科学研究所での測定にあたっては、長尾春代特任専門員の支援を受けた。

1) M. Minelli, J. H. Enemark, R. T. C. Brownlee, M. J. O'connor, A. G. Wedd, *Coordin. Chem. Rev.* **68**, 169, (1985).
2) J. Hillenbrand, M. Leutzsch, C. P.Gordon, C. Copéret, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 21758, (2020).

X 線全散乱によるメチルアルミノオキサンの構造解析

(JAIST) ○和田（わだ） 透（とおる）・CHAMMINKWAN Patchanee・谷池（たにいけ） 俊明（としあき）

1. 緒言

トリメチルアルミニウム（TMA）の分解と縮合によって得られるメチルアルミノオキサン（MAO）は、オレフィン重合用分子触媒にとって欠かすことのできない活性化剤であるが、その分子構造の詳細は未だに明らかにされていない。水や空気に敏感であること（ゲル化の進行）、構造に分布が存在すること、結晶性の試料の単離が難しく、単結晶 X 線回折が実施できないなど、実験的な構造決定が困難なためである。そのため、分子量（凝固点降下・沸点上昇、質量分析）、Al と O の配位数（NMR）等の限られた実験的事実を満足する範囲の中で数多くの分子構造モデルが提案され、主に計算化学的な方法によって検証が行われてきた。

本研究では、長距離秩序構造を持たない物質のサブナノ～ナノスケールの構造情報を取得可能な X 線全散乱を用いて MAO の分子構造の解析を試みた。具体的には、参照となる低分子化合物を含め、これまでに提案されてきた 172 種の分子構造モデル[1,2]が X 線全散乱によってどのように分類され得るのかを検討し、実験的に得られた MAO の PDF と比較することにより、各分子構造の存在可能性を検討した。

2. 実験

石英キャピラリーに封入した MAO 試料（溶液 MAO、固体 MAO、東ソー・ファインケム株式会社）の X 線全散乱実験を SPring-8 BL04B2 にて実施した（61 keV）。測定された X 線散乱データを偏光、吸収、バックグラウンドによって補正し、得られた構造因子 $S(Q)$をフーリエ変換することで原子二体分布関数（PDF、$G(r)$）を得た。

3. 結果・考察

各分子構造からシミュレートされた PDF（DiffPy-CMI [3], r = 0–15 Å, Δr = 0.03 Å）を k-means clustering によって 5 つのグループに分類した（Fig. 1）。その結果、PDF の特徴が分子量の大小（Group 1 < 5 < 2,3,4）、吸着 TMA の多寡（Group 1,4 < 2,3,5）、そして構造の違い（Group 1：1-3 Al 原子、Group 3：チューブ状、Group 2,4,5：籠状・板状）に依存することが明らかになった。

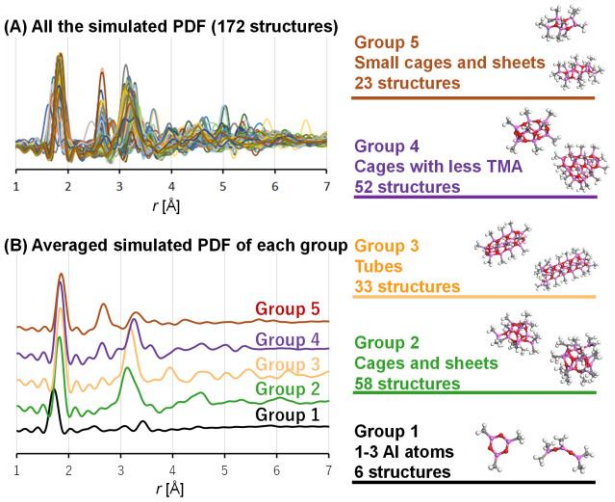


Fig. 1 (A) PDF simulation for 172 MAO molecular models (B) Average PDF of each group. Right: characteristics of each group and representative molecular models.

次に、実験的に得られた溶液 MAO の PDF に対して各分子構造を用いてフィッティングを実施した（Table 1）。最も残渣（R_w）が小さかった 10 構造はほぼ Group 2 に該当し、分子量 500–1,500 程度の籠状・板状構造が最も良く実験結果を再現することが示された。当日は別の MAO 試料の結果についても合わせて発表する。

Table 1 Fitting results for solution MAO: The 10 molecular models with the smallest residues (R_w).

Ranking	Structure [a]	R_w	Group
1	(10,5)	0.267	2
2	(10,2)	0.273	2
3	(13,7)	0.276	2
4	(12,6)	0.277	2
5	(8,5)	0.278	4
6	(10,4)	0.281	2
7	(11,2)	0.282	2
8	(11,3)	0.283	2
9	(12,2)	0.283	2
10	(11,4)	0.287	2

[a] (x,y): x Al in the Al-O skeleton with y TMA molecules.

謝辞

試料を提供下さった東ソー・ファインケム株式会社様に篤く御礼申し上げます。また、本研究は（公社）石油学会「研究助成金」の援助を受けて行われたものである。

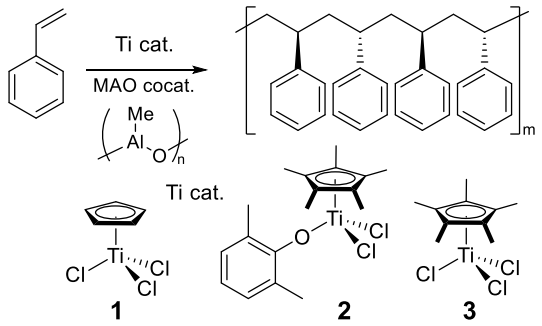
1) Z. Falls et al., *Macromolecules*, **47**, 8556–8569 (2014).
2) M. Linnolahti et al., *ChemPhysChem*, **18**, 3369–3374 (2017).
3) P. Juhás et al., *Acta Crystallogr. A*, **71**, 562–568 (2015).

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

（都立大院理）　○岩瀬 龍祐・伊澤 樹・吉川聡一・山添誠司・野村琴広

１．緒言

ハーフチタノセン錯体、$CpTiCl_3$ (**1**), Cp^*TiCl_2(O-2,6-$Me_2C_6H_3$) (**2**), Cp^*TiCl_3 (**3**)は、シンジオタクチックポリスチレンの合成触媒として知られている [1,2]。最近の溶液 XAFS 測定による $Cp'TiCl_2$(O-2,6-$^iPr_2C_6H_3$) (Cp'= Cp, $^tBuC_5H_4$) 触媒によるシンジオ特異的スチレン重合の機構解析では､MAO ではなく、スチレンの添加により中心金属が還元された中性の 3 価錯体が活性種として作用することが示唆された [3]。従って、この事実が一般的なチタン錯体触媒に共通の事実であることを確認するために、種々のハーフチタノセン触媒を用いたスチレン重合の機構解析に取り組んだ（**Scheme 1**）。



Scheme 1

２．実験

触媒は既報により合成し、スチレン重合は触媒や溶媒（トルエン）、メチルアルミノキサン（d-MAO, 東ソー・ファインケム TMAO より別途調製）存在下で行った。合成したポリマーは所定の精製操作の後、GPC で分子量・分子量分布を測定した。XANES スペクトルは、SPring-8 BL01B1 で測定した。

３．結果および考察

Figure 1 に、トルエン溶液中の Ti K-Edge XANES スペクトルを示す。錯体 **1** および **2** に MAO を添加すると、Pre-edge peak の変化など錯体の構造変化は観察されたが、Edge peak のシフトに伴う価数変化は観察されなかった。一方、スチレンをさらに添加するとスペクトルが低エネルギーシフトし、3 価種の生成が観察された。この事実は既報の結果 [3,4]と一致し、この種のチタン錯体触媒でもスチレンにより還元された 3 価種が触媒活性種であることが示唆された。実際、XANES スペクトルで 3 価種が生成している錯体は、スチレン重合に高活性を示した (**Table 1**)。発表では結果の詳細を報告予定である。

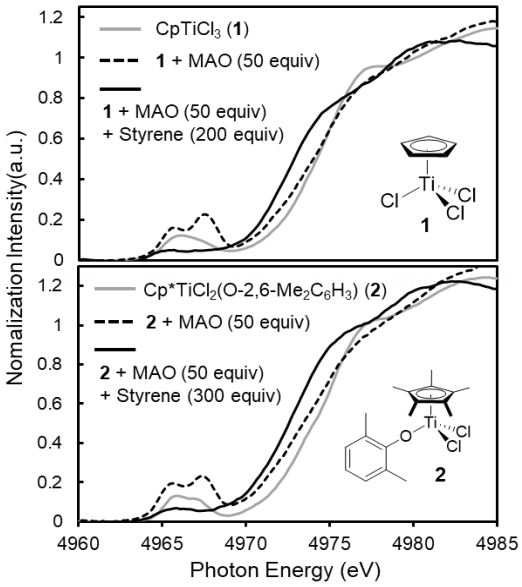


Figure 1. Ti K-edge XANES spectra (in toluene at 25 ºC) for **1** or **2** upon addition of MAO or MAO + Styrene.

Table 1. Syndiospecific styrene polymerization by $CpTiCl_3$ (**1**) or Cp^*TiCl_2(O-2,6-$Me_2C_6H_4$) (**2**) –MAO catalyst system [a]

cat. (μmol)	cocat.	time /min	activity[b]	M_n[c] $\times 10^{-4}$	M_w/M_n[c]
1 (2.0)	d-MAO	15	1360	16.8	2.74
1 (2.0)	d-MAO	30	1750	13.1	2.59
2 (2.0)	d-MAO	15	67	30.5	2.39
2 (2.0)	d-MAO	30	153	60.4	2.83
1 (2.0)	Al^iBu_3	30	—	—	—

[a] Conditions: styrene 4.5 mL, toluene 0.5 mL, 25 °C, d-MAO (116 mg, 2.0 mmol). [b] Activity = kg-sPS /mol-Ti·h. [c] GPC data in *o*-dichlorobenzene vs polystyrene standards.

References

1 Tomotsu, N.; Ishihara, N.; Newman, T. H.; Malanga, M. T. *J. Mol. Catal. A* **1998**, *128*, 167.
2 Byun, D.-J.; Fudo, A.; Tanaka, A.; Fujiki, M.; Nomura, K. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5520.
3 Nomura, K.; Izawa, I.; Yi, J.; Nakatani, N.; Aoki, H.; Ina, T.; Mitsudome, T.; Tomotsu, N.; Yamazoe, S. *Organometallics* **2019**, *38*, 4497.
4 Yi, J.; Nakatani, N.; Nomura, K. *Dalton Trans*. **2020**, *49*, 8008.

C1 chemistry

[2F15-2F19] C1 chemistry

Chair:Naoki Ikenaga(Kansai Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 3:15 PM - 4:30 PM Room-F (13A Conf. room)

[2F15] Investigation of high performance catalysts for low temperature selective ethane dehydrogenation in the presence of steam

○Masaki Sato[1], Kosuke Watanabe[1], Takuma Higo[1], Hideaki Tsuneki[1], Shun Maeda[2], Kunihide Hashimoto[2], Yasushi Sekine[1] （1. Waseda Univ., 2. Kubota Corp.）

3:15 PM - 3:30 PM

[2F16] Direct synthesis of gasoline-ranged olefins from syngas over a Na promoted Fe@Na-ZSM-5 capsule catalyst

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

3:30 PM - 3:45 PM

[2F17] Electrochemical reduction of CO_2 to multi-carbon products using copper-based catalysts

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

3:45 PM - 4:00 PM

[2F18] Low Temperature Oxidative Coupling of CH_4 over Cerium Oxide Based Catalyst

○Ellen Gustiasih Maulidanti[1], Masashi Awaji[1], Riko Osaki[1], Kenji Asami[1] （1. The University of Kitakyushu）

4:00 PM - 4:15 PM

[2F19] Methanethiol synthesis from CO by Mo sulfide catalysts: improvement of methanethiol yield

○Ryo Watanabe[1], Natsu Oba[1], Hiroshi Akama[1], Kazumasa Oshima[2], Masahiro Kishida[2], Priyanka Verma[1], Choji Fukuhara[1] （1. Shizuoka University, 2. Kyushu University）

4:15 PM - 4:30 PM

水蒸気共存下での低温選択的 エタン脱水素反応高性能触媒の検討

（早稲田大学*・クボタ**）○佐藤 将希*・渡辺 光亮*・
比護 拓馬*・常木 英昭*・前田 駿**・橋本 国秀**・関根 泰*

1. 緒言

石油化学製品の原料として知られているエチレンの需要は人口増加に伴い年々増加している [1]. シェールガス革命以降，天然ガスに含有される安価なエタンを原料としたエタンクラッキングがエチレンの工業的な製造方法の主流となりつつある [2]. しかしエタンクラッキングは 1000 K 以上もの高い反応温度や，反応に伴うコーク析出などの問題を抱えている [3]. これらの解決策としてクラッキングチューブの内壁に触媒を塗布する方法が挙げられる. エタンクラッキングでは希釈材として水蒸気が用いられるため，本研究では水蒸気共存下において反応の低温化および反応によるコーク析出の抑制を可能とするエタン脱水素新規触媒の開発を行った.

ペロブスカイト型酸化物は，高い水熱安定性を有し，幅広い材料設計が可能であるため，上記の目的に適した触媒の候補であると考えられる. ペロブスカイト触媒を利用した軽アルカン脱水素の研究例は複数報告されており，ペロブスカイト型酸化物 $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_{3-\delta}$(LBMO) は 973 K にて水蒸気共存下で高いエタン脱水素活性を示すことが報告されている [3,4]. 本研究ではより高性能な触媒を探すべく，Cr 系ペロブスカイト型酸化物に着目した. スクリーニングの結果高い活性と選択性を示した $YCrO_3$ について種々のキャラクタリゼーションを実施し，反応メカニズムの解明を行った.

2. 実験

本研究で用いた触媒はクエン酸錯体重合法によって合成した. 触媒活性試験は 973 K にて常圧固定床流通式反応器を用いて行い，出口ガスは GC-FID により分析した. 供給ガスは水蒸気共存(Wet)条件では C_2H_6:H_2O:N_2 = 1.0:0.50:5.5，非共存(Dry)条件では C_2H_6:N_2 = 1.0:6.0 の組成とし，全流量を 127 mL min^{-1} とした. 触媒中の格子酸素の挙動は $H_2{}^{18}O$ 過渡応答試験にて確認した. 結晶構造は XRD 測定により確認した. 反応雰囲気下における $YCrO_3$ 中の Cr の電子状態は *in-situ* XAFS 測定により評価した. 反応によるコーク生成の有無は，ラマン分光法により確認した. 触媒表面でのコーク生成及び除去は，*in-situ* 透過 IR 測定にて観察した. 表面酸素種は XPS 測定にて観察した.

3. 結果および考察

973 K 水蒸気共存下にて Cr 系および Y 系ペロブスカイト触媒 $MCrO_3$(M = Y, Pr, La), YMO_3(M = Cr, Mn, Fe)の性能比較を行ったところ，$YCrO_3$ が最も優れた性能を示した. また，$YCrO_3$ 上でのエタン脱水素反応における H_2O 共存の影響を調べるために Dry 条件下にて同様の試験を行った結果，直ちに失活したことから本反応における H_2O の寄与が推察された.

Wet 試験後と Dry 試験後サンプルにおけるラマンスペクトルの測定を行ったところ，Dry 試験後サンプルでのみ炭素由来のピークが確認された. そこで Dry 試験における失活の原因としてコーク生成に着目し，*in-situ* 透過 IR 測定にてコーク生成のメカニズムを解析した. まずディスク状に加圧成型した $YCrO_3$ を Ar フロー下 (100 mL min^{-1})で 973 K に昇温し，エタンをパルス供給した. その結果，1200–1600 cm^{-1} 付近にコーク前駆体と考えられる吸収バンドが確認された. その後，総流量を一定に保ち供給ガスを Ar+H_2O(Ar: H_2O=19: 1)に切り替えたところ，コーク前駆体と考えられる吸収バンドは時間経過とともに消失した. この結果から H_2O がコーク前駆体の生成を防ぐ効果を持つことが示唆された. さらに，反応による表面酸素種量の変化を確認するために XPS 測定を行った結果，Dry 試験後の表面酸素種量は，Wet 試験後と比べて大幅に低いことが確認された. さらに Dry 試験後に H_2O 処理を行った場合，表面酸素種比率が回復することが確認された. 以上より，水蒸気共存下における $YCrO_3$ を用いたエタン脱水素反応では，表面酸素種が H_2O によって形成され，コーク前駆体の生成および蓄積を阻止することで活性点の被覆を防ぎ，高い性能を維持していることが明らかになった [5].

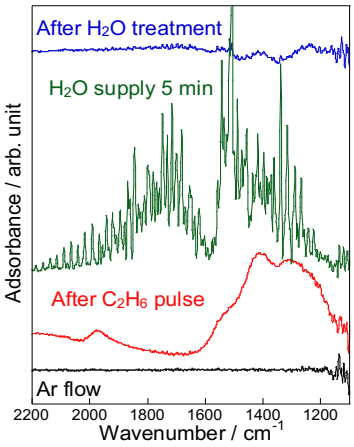


図 1 Ar フロー下でのエタンパルス供給後，Ar+H_2O フロー下に切り替えた際の IR スペクトル経時変化

1) H. Saito *et al.*, *RSC Adv.*, **10** (2020) 21427-21453.
2) T. Ren *et al.*, *Energy.*, **31** (2006) 425-451.
3) H. Saito *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, **123** (2019) 26272-26281.
4) Y. Hosono *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, **125** (2021) 11411-11418.
5) K. Watanabe *et al.*, *RSC Adv.*, **12** (2022) 24465-24470.

Direct synthesis of gasoline-ranged olefins from syngas over a Na promoted Fe@Na-ZSM-5 capsule catalyst

（Univesity of Toyama）○Xu Sun, Yingluo He, Guohui Yang, Noritatsu Tsubaki

1. Introduction

Fischer-Tropsch synthesis (FTS) is a catalysis process to convert syngas (a mixture of CO and H_2) into hydrocarbons and oxygenates.[1] Direct synthesis of olefins from syngas using metal-zeolite composite catalysts has attracted lots of attentions for decades. In this work, we designed a novel capsule-like Fe@Na-ZSM-5 catalyst for one-step conversion of syngas to C_{5+} olefins. The Fe@Na-ZSM-5 catalyst realized the gasoline-ranged hydrocarbons selectivity of 52.5 %, in which olefins accounted for more than half. The characterization results indicated that the promoter of Na ions facilitated the formation of Fe_5C_2 phases during FTS reaction, therefore favoring C-C coupling and leading to high gasoline-ranged olefins selectivity. In this work, the novel Na electron promoted metal-zeolite capsule catalyst and its application in FTS for olefins direct synthesis would greatly promote the development of heterogeneous catalysts and functional materials.

2. Experimental

NaZSM-5 (NaZ5) catalyst was prepared in a similar procedure by the solvent-free grinding SiO_2, AlOOH, TPAOH and NaOH for 10 min. This mixture was transferred into a Teflon-lined stainless-steel reactor and heated in an autoclave at 180 ºC for 24 h. The sample was then washed, filtrated, and dried at 120 ºC overnight. Finally, the composite was obtained after was obtained after calcination at 550 ºC for 5 h. Fe@NaZ5 can be obtained by adding Fe_2O_3 during the grinding process.

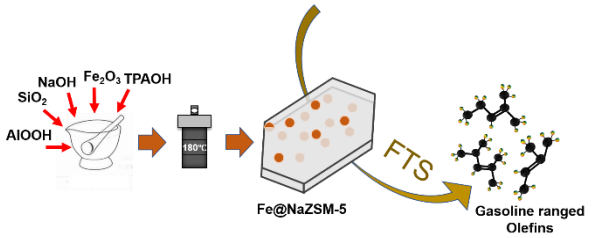


Figure 1. The morphology of Fe@NaZSM-5 catalysts in FTS.

3. Results and Discussion

The FTS activity and performances for all the catalysts are revealed in Fig.2. Relatively higher C_{5+} selectivity is achieved on zeolite-supported catalysts over the bulk Fe_2O_3 and Fe/SiO_2 samples. It suggests that the textural and acidic properties of zeolite influence the chain growth of the primary hydrocarbons. Fe@NaZ5 catalyst demonstrates the highest selectivity of 52.5 % for gasoline-ranged hydrocarbons of which 30.2 % were olefins. The total olefins recorded on this sample was 36.6 %, which was the highest among all the samples. It indicated that the Fe@NaZ5 sample possesses the highest surface area with a possibly higher encapsulation Fe in zeolite rate over the zeolite-based samples. Fe@HZ5 demonstrated much lower C_{5+} and olefins selectivity when compared to Fe@NaZ5. The higher measure of Fe_5C_2 phase on the spent Fe@NaZ5 can be credited for the high C_{5+} and olefins selectivity obtained. As Na ions not only facilitates the formation and stability of active phase Fe_5C_2 but also inhibits the secondary hydrogenation step which resultantly enhance the olefins selectivity in overall hydrocarbons.[2]

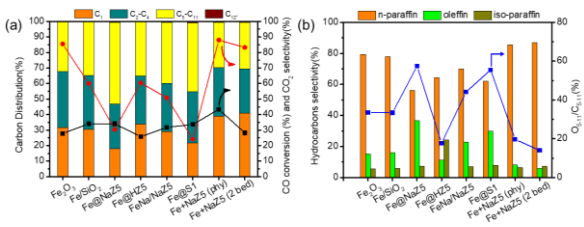


Figure. 2 (a) Catalyst performance and product distribution, (b) Product distribution in hydrocarbons and $O_{5\text{-}11}$ proportion in $C_{5\text{-}11}$.

1. Zhuo Y, Zhu L, Liang J, et al. Fuel 2020, 262, 116490.
2. Liang B, Duan H, Sun T, et al. ACS Sustainable Chem. Eng. 2019, 7 (1), 925-932.

Electrochemical reduction of CO_2 to multi-carbon products using copper-based catalysts

(University of Toyama) ○Wenhang Wang, Yingluo He, Guohui Yang, Noritatsu Tsubaki

1. Introduction

The electrochemical reduction of CO_2 to multi-carbon products is a promising option for tackling carbon emissions and restoring renewable electricity[1]. Optimizing the morphology and enhancing the oxygen vacancy of Cu_2O has proven to be an effective strategy for boosting the conversion of CO_2 to C_2 products[2]. Here, we used a halogen-containing ionic liquid, 1-octyl-3-methylimidazolium chloride, to tailor the morphology of Cu_2O nanoparticles and increase its amount of oxygen vacancies, which exhibited excellent performance for the electrochemical reduction of CO_2 to multi-carbon products[3].

2. Experimental

2.1 Catalysts synthesis

The ionic liquid functionalized graphite sheets (ILGS) were synthesized according to our previous work. Then, $Cu(OH)_2$/ILGS precipitate was prepared by adding NaOH into the $CuCl_2$ solution. After that, it was reduced to Cu_2O/ILGS-*x* by a certain content of [Omim]Cl and L-ascorbic acid (x = 800, 400, 200, where x represents the volume ratio of the final solution to [Omim]Cl). Without [Omim]Cl, Cu_2O/ILGS was prepared as the control experiment.

2.2 CO_2 electrochemical measurements

All electrochemical tests in an H-type electrolytic cell (H cell) and a flow cell with three electrodes system by a CHI 760E electrochemical workstation, respectively. The anode and cathode were separated by an exchange membrane. The working electrode was prepared by electrocatalysts, while an Ag/AgCl electrode and a platinum gauze were used as a reference and counter electrodes, respectively.

3. Results and Discussion

Under the synergistic effects of $[Omim]^+$ and Cl^-, the novel quasi-spherical Cu_2O on ILGS with abundant oxygen vacancies was prepared, which behaved with excellent catalytic performance towards CO_2 electroreduction to C_2 products.

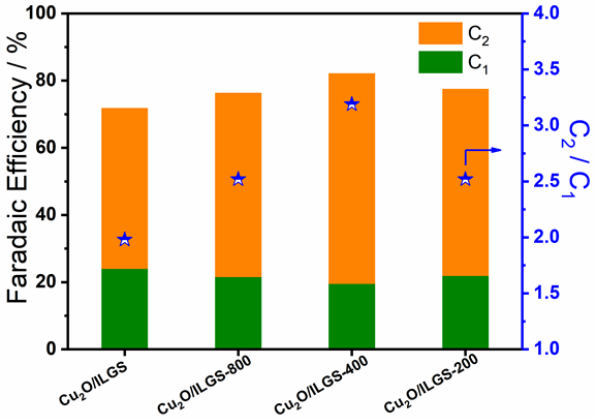


Figure 1 Faradaic efficiency of C_1 and C_2 products at -1.15 V (*vs.* RHE) in an H-cell.

By adjusting the content of [Omim]Cl, the optimum catalyst of Cu_2O/ILGS-*400* performed the best performance with a faradic efficiency (FE) of 62.4% for C_2 products at -1.15 V (*vs.* RHE) in an H-cell with 0.1 M $KHCO_3$ as electrolyte. By using 1 M KOH as an electrolyte in a flow cell, the FE of C_2 products was raised to 78.5% ± 2% with a current density of 123.1 mA cm^{-2} at -1.1 V (*vs.* RHE).

This work may open a new horizon toward the controllable synthesis of metal oxides for CO_2 reduction and other electrocatalysis processes.

1) He, M., Sun, Y., et al.; *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **61**, e202112835 (2022).
2) Wang W., Ning H., et al.; *Electrochim Acta*, **306**, 360-365 (2019).
3) Wang W., Ma Z., et al.; *Chem. Eng. J.*, **436**, 135029 (2022).

Low Temperature Oxidative Coupling of CH_4 over Cerium Oxide Based Catalyst

(The University of Kitakyushu)○Ellen Gustiasih Maulidanti, Masashi Awaji, Riko Osaki, Kenji Asami

1. Introduction

Eliminating the deep oxidation in the gas phase through surface dimerization of CH_3 radicals is a possible way to increase C_2 yield in oxidative coupling of methane (OCM). A low temperature reaction is required to prevent the CH_3 radicals desorption into the gas phase. To accomplish this goal, the cerium catalyst with varied metal incorporation were developed.

2. Experimental

A series of MCY catalyst with varied M cations (M = Co, Ni, Fe) and varied of Cerium (Y = W is for nanoparticle, A is for microparticle, B is for nanocube) are prepared by impregnation method. The catalysts were characterized by XRD, N_2 ads-des, and Raman spectroscopy. The OCM reaction was evaluated in a fixed bed reactor with reaction condition as shown in Table 1.

3. Results and discussion

The incorporation of metal cation into all types of CeO_2 can obtain a catalyst with more mesoporous pore structure and higher surface area. Pure CB possessed the best catalytic activity at 500 ºC (Table 1), which indicate that CB produce higher amount of OSC than irregular CeO_2 that influence oxidation performance at low temperature [1]. As 5% of metal (Co, Ni, and Fe) added, the CH_4 conversion has risen. 5% Fe_3O_4/CeO_2(5FeCA) possessed the best catalytic activity at 500 ºC and CH_4/O_2 ratio in 3/1. Furthermore, 5FeCA produced better performance at 500 mg catalyst and the ratio of CH_4/O_2 ratio in 2:1 which gives 5FeCA catalyst has the best performance among all. The increase of Fe content is aligned with the CH_4 conversion and C_2 yield. However, 20% of Fe (20FeCA) possessed lower CH_4 conversion and C_2 yield than 5% of Fe. According to XRD, the presence of α-Fe_2O_3 on 20FeCA could reduce catalyst activity [2].

[1]Zhang, J., et al., Nano Lett., 11, 361(2011).
[2]Perezalonso,F., et al., J. Catal., 239, 340(2006).

Table 1

Catalyst / Perform.	CW	CA	CB	5CoCW	5NiCW	5FeCW	5FeCB	5FeCA	1FeCA	20FeCA
	Reaction condition: CH_4/O_2 ratio in 3/1; 500 ºC; 100 mg of catalyst									
CH_4 Conversion (%) ; C_2 Yield (%)	3;0	19;0.1	19;0.3	18;0	33;0	18;0.1	17;0.1	16.4;0.7		
	Reaction condition: CH_4/O_2 ratio in 2/1; 500 ºC; 100 mg of catalyst									
								27;1.2		
	Reaction condition: CH_4/O_2 ratio in 2/1; 500 ºC; 500 mg of catalyst									
								27;1.4	26;0.9	28;0.5

Mo 系硫化物触媒による CO からのメタンチオール合成 －収率向上の検討－

（静岡大*，九州大**）○渡部 綾*・大場那津*・赤間 弘*・大島一真**・岸田昌浩**・VERMA Priyanca*・福原長寿*

1. 緒言

CO と H_2，H_2S から合成できるメタンチオール（CH_3SH）は，メタノール（CH_3OH）と類似の構造をもつ。この CH_3SH は低圧で合成できること[1]，ZSM-5 型ゼオライトを触媒とした場合には，C_2 分子や芳香族に変換できることなどの特徴を有する[2]。また，CH_3SH はベンゼンのメチル化剤としても機能する[3]。

そこで本研究では，Mo 系触媒による CO からの CH_3SH 合成を試みた。また，反応促進剤として K 成分を担持し，CH_3SH の収率や選択性に及ぼす影響を検討した。K 担持による反応促進効果を調査するために，X 線回折測定と Raman 分光分析により反応後の触媒の構造を検討した。

2. 実験方法

2. 1 触媒調製方法

Mo 系触媒の調製には含浸を用いた。触媒担体には SiO_2 (JRC-SIO-4)を用いて，蒸発乾固法により Mo 成分を担持し，空気流通下で 400ºC，3 h 保持して焼成した。なお Mo 担持量は 25 wt%である。K 成分を担持する場合には，K_2CO_3 を前駆体として利用し，SiO_2 に共含浸法により担持した。なお，担持した K/Mo モル比は 0~2.0 であり，調製した触媒を K_xMo/SiO_2（x は K/Mo モル比を表す）と表記する。

2. 2 触媒特性の評価

触媒特性の評価には高圧固定床流通式反応器を用いた。触媒 1.0 g を反応器中央に設置した後，CO と H_2, H_2S の混合ガスによる硫化処理を 280 ºC にて 6 h 施し，その後 325ºC まで昇温して反応ガスを供給した。反応ガスの組成は $CO/H_2/H_2S$ = 2.0/4.0/2.0 ml·min^{-1} であり，全圧は 0.3 MPa である。未反応ガスや生成ガスは, GC-TCD と FID, FPD により分析した。

3. 結果と考察

Fig.1 は，K_xMo/SiO_2（x: 0, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0）触媒における生成物の収率および CH_3SH 選択率である。K 成分を担持していない Mo/SiO_2 触媒は，反応性が低く，CH_3SH の生成は確認されなかった。一方，僅かな量の K 成分を担持した $K_{0.1}Mo/SiO_2$ 触媒では，CO に対して比較的高い反応性を示し，CH_3SH の生成も確認された。K成分の担持量をさらに大きくすると，CO 転化率，CH_3SH 収率と選択率は大きく向上した。一方，過剰な K 成分の担持は，合成特性を低下させ，$K_{1.0}Mo/SiO_2$ 触媒において最大の転化率，CH_3SH 収率と選択率が得られることがわかった。

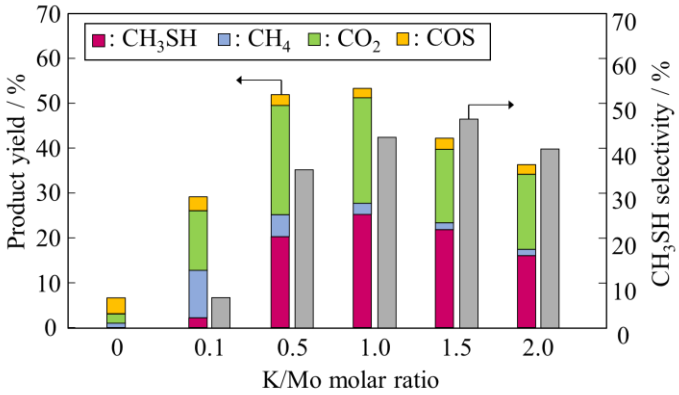


Fig. 1 Effect of K/Mo ratio in K_xMo/SiO_2 catalyst on CH_3SH synthesis.

Fig. 2 は，反応後の K_xMo/SiO_2 触媒における (a)XRD パターンと(b)Raman スペクトルである。チオール合成に活性を示した K_xMo/SiO_2 触媒上には硫化物相が確認されたが，反応性が著しく低い Mo/SiO_2 触媒には硫化物相は確認されなかった。Mo 系硫化物は低温で格子 S^{2-}を放出する Redox 特性を有する。この Redox 特性が CH_3SH 合成に対する活性発現に寄与することが推測された。

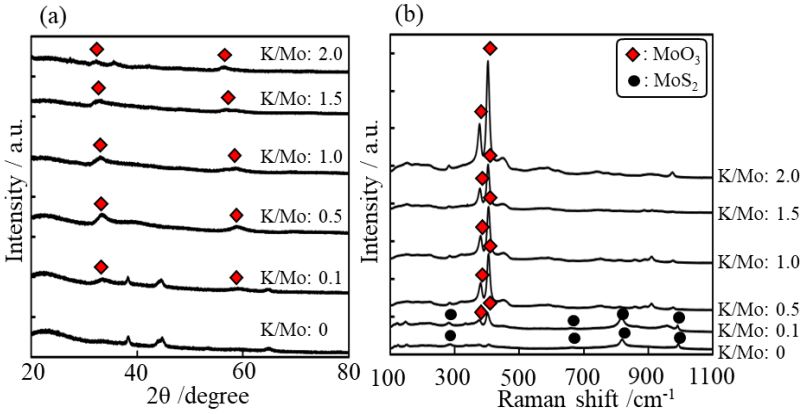


Fig. 2(a) XRD patterns and (b) Raman spectra of K_xMo/SiO_2 catalyst after CH_3SH synthesis.

1) M. Yu *et al.*, J. Catal., 405 (2022) 116.
2) J. Baltrusaitis *et al.*, Appl. Catal. B, 187 (2016) 195.
3) C. Cammarano *et al.*, ACS Catal., 9 (2019) 605.

Utilization of biomass

[2B10-2B11] Utilization of biomass (3)

Chair:Tetsuya Fukunaga(Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

Fri. Oct 28, 2022 1:00 PM - 2:00 PM Room-B (12C Conf. room)

[2B10] [Invited] Co-processing of biomass resources in catalytic cracking process – Reaction analysis with experiments and machine learning –

○Iori Shimada[1] （1. Shinshu University）

1:00 PM - 1:45 PM

[2B11] Effect of adding triglyceride in the catalytic cracking reaction of bio-oil

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

1:45 PM - 2:00 PM

接触分解プロセスにおけるバイオマス原料のコプロセッシング
—実験及び機械学習を用いた反応解析—

（信州大）○嶋田（しまだ） 五百里（いおり）

1. 緒言

石油資源の代替に向けた再生可能エネルギーの中でもバイオマス資源は炭素を含むことを特徴とし、特に液体燃料や化学品原料などの炭素が不可欠な用途での利用が期待される。しかし、木質バイオマスを液化して得られるバイオオイルは含酸素率が高く、燃焼熱が低いことや安定性が低いことが課題である。そこで、バイオオイルを脱酸素化し、バイオマス中の炭素資源を効率的に炭化水素に転換する技術が求められている。その方法としては主に水素化処理プロセスが研究・開発されているが、高圧水素を用いるプロセスはコストが高い。一方、水素雰囲気を用いない場合には CO_2 や CO としての脱酸素化が進行しやすく、炭素損失につながる。すなわち、バイオマス資源の安価かつ効率的な利用のためには非水素雰囲気下において H_2O としての脱酸素を可能にするプロセスの開発が必要と考えられる。

我々は残油流動接触分解（RFCC）プロセスでのバイオオイルと重質油の混合処理（コプロセッシング）に着目した。RFCC プロセスはゼオライト触媒を用いて常圧・不活性雰囲気下で重質油を分解する技術である。また RFCC プロセスで進行する反応の一つに水素移行反応があり、これは水素供与体と水素受容体の間の水素の授受反応である。バイオオイルと重質油の混合接触分解でバイオオイル中の含酸素化合物が水素受容体として働くことで、H_2O としての脱酸素化の進行が期待できる（Fig.1）[1]。本講演では、バイオオイルと重質油のモデル物質を用いた混合接触分解において、脱酸素反応機構に対する水素移行反応の寄与について検討した結果を紹介する。

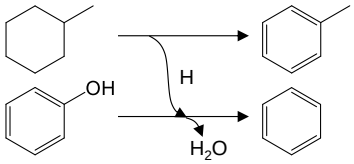


Fig. 1 Scheme of hydrogen-transfer deoxygenation in RFCC process. Oxygenates receive hydrogen species from hydrogen donors and produce H_2O.

一方、実際の重質油やバイオオイルは複雑な成分組成を持ち、その反応機構は極めて複雑である。特に水素移行反応は 2 分子間の相互作用であり、組み合わせの膨大さから反応ネットワークを極端に複雑化させる要因となる。複雑な反応の中で重要な相互作用を見出すことは困難であるが、我々はその手法として機械学習の利用を検討している。これまでに重質油の接触分解反応を対象にした研究において、物理化学に基づく特徴量エンジニアリングにより線形回帰モデルの予測精度が向上することを確かめ、予測精度と解釈可能性の両方が高いモデル構築の可能性を示した [2]。本講演では重質油とバイオオイルの混合接触分解反応に対象を拡張し、重質油とバイオオイルの間の相互作用が影響する脱酸素反応生成物に着目して、機械学習を用いた生成物収率予測に取り組んだ結果を紹介する。

2. 実験による脱酸素反応機構解析

バイオオイルに含まれる含酸素化合物のモデル物質としてグアイアコールを用い、重質油中のパラフィン及びナフテンのモデル物質として *n*-ヘキサデカン及びテトラリンを用いて、混合接触分解反応試験を行った。Fig. 2 にはグアイアコールと *n*-ヘキサデカンの混合比を変えて行った反応試験における酸素基準収率を示す。ここで、酸素基準収率とは各生成物中に含まれる酸素量を原料中に含まれる酸素量で割った値である。

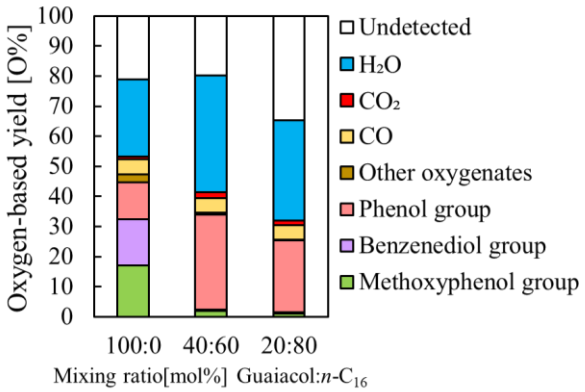


Fig. 2 Oxygen-based yield of reaction products from catalytic cracking of various guaiacol/*n*-hexadecane mixtures (500 °C, WHSV = 16 h^{-1}).

グアイアコール単独での反応に比べて、*n*-ヘキサデカンを添加することによりメトキシフェノール類、ベンゼンジオール類が急激に減少することから、脱

酸素反応の進行が確かめられた。さらに、その脱酸素反応は主に H_2O として進行した。これらの結果より、*n*-ヘキサデカンからの水素供与によって H_2O としての脱酸素化が促進されることが示唆された。

グアイアコールとテトラリンの混合接触分解において、接触時間を変更した際の酸素基準収率の変化を Fig.3 に示す。接触時間の増加に伴いメトキシフェノール類（グアイアコールを含む）とベンゼンジオール類が減少し、フェノール類が増加した。この結果から、グアイアコールの脱酸素はベンゼンジオール、フェノールを経由して逐次的に脱酸素反応が進行することが示された。ただし、グアイアコールからベンゼンジオール、そしてフェノールまでの脱酸素は比較的速やかに進行するものの、フェノールから単環芳香族炭化水素への脱酸素反応は遅い。すなわち、水素移行反応による含酸素芳香族の脱酸素反応では、フェノールの脱酸素化が律速段階となることが示唆された。また、反応温度を 450 °C から 500 °C に上昇させると脱酸素反応はさらに速やかに進むものの、CO としての脱酸素経路も並行して進行することが確かめられた。

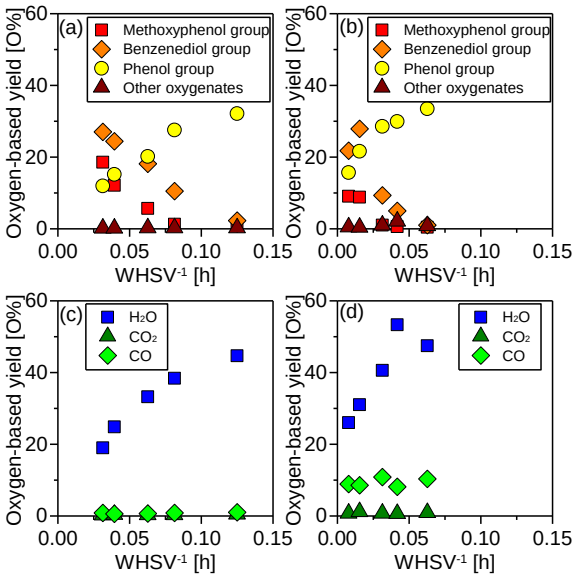


Fig. 3 Oxygen-based yield of reaction products from catalytic cracking of guaiacol/tetralin mixture (guaiacol:tetralin = 40:60 (mol%)) at different temperature. (a)(c) 450 °C. (b)(d) 500 °C.

3. 機械学習を用いた生成物収率予測

反応条件（反応温度及び接触時間）と原料組成から各生成物収率を予測する機械学習モデルの構築に取り組んだ。本研究で考慮した特徴量を Table 1 に示す。基本特徴量（反応温度、接触時間、各原料の入口濃度）に加え、原料間の相互作用を表現する濃度交差項を組み込んだ。さらに、物理化学に基づく特徴量エンジニアリングとして、温度をアレニウス型（$\exp(-E_a/RT)$）で表現する、反応速度項や微分反応器を仮定した濃度変化項を導入する、などを行い、物理化学的な情報を取り入れた特徴量を作成した。これを用いて、LASSO による線形回帰モデル（Physics-based model）を作成した。

Table 1 Descriptors used in model construction

Basic descriptors	
Temperature	T
Contact time	t
Feedstock concentration	X_i (i = 1 - 3)
Additional descriptors	
Concentration interaction	$X_i \cdot X_j$ (i, j = 1 - 3)
Arrhenius type temperature	$\exp(-E_a/RT)$
Reaction rate	$\exp(-E_a/RT) \cdot X_i$
	$\exp(-E_a/RT) \cdot X_i \cdot X_j$
Concentration change	$\exp(-E_a/RT) \cdot X_i \cdot t$
	$\exp(-E_a/RT) \cdot X_i \cdot X_j \cdot t$

作成したモデルの予測精度を、基本特徴量のみを用いた線形回帰と比較した結果を Fig.4 に示す。物理化学に基づく特徴量エンジニアリングを行うことで予測精度が大幅に向上することが確かめられた。さらに、H_2O 収率を目的変数とした Physics-based model では、影響の大きな特徴量としてグアイアコール単独反応に加えて *n*-ヘキサデカンやテトラリンとグアイアコールの相互作用に関連する項が選択された。一方、CO 収率を目的変数とした場合にはグアイアコール単独反応に関する特徴量のみが支配的となった。この結果は重質油とバイオオイルの間での相互作用が H_2O 生成に影響することを示唆しており、実験に基づいた反応解析結果の結論と一致する。すなわち、Physics-based model によって重要な反応経路を抽出できる可能性が示された。

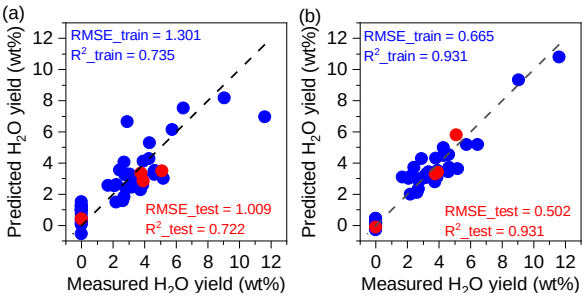


Fig. 4 Training (blue)/test (red) error plots with (a) only basic descriptors and (b)physics-based model.

1) I. Shimada, Y. Kobayashi, H. Ohta, K. Suzuki, T. Takatsuka, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **61**, 302 (2018).
2) 嶋田, 長田, 福長, 古山, 第 51 回石油・石油化学討論会, 1E14 (2021).

バイオオイルの接触分解反応における油脂の添加効果

（信州大）○田中 葉子・長田 光正・福長 博・髙橋 伸英・嶋田 五百里

1. 緒言

石油代替資源として注目されているバイオオイルは酸素含有量が高く燃焼熱が低いことから、輸送燃料や化学品原料としての利用のためには脱酸素化が必要である。その方法の一つとして、バイオオイルと重質油の混合接触分解がある。このプロセスでは、重質油がバイオオイルに水素を供与し、炭素損失のない H_2O としての効率的な脱酸素が達成できると示唆されている[1]。本研究では、持続可能な社会の実現に向けて、重質油をバイオマス資源の中で水素を豊富に持つ原料である油脂に置き換えることを考えた。

バイオオイルと油脂の混合接触分解では、芳香族炭化水素の収率が向上し、原料混合による相乗効果があることが確認されている[2]。さらに、油脂がバイオオイルに水素を供与することや、含酸素化合物の一部が油脂の分解を促進することが報告されているが、脱酸素の過程は明らかではない。原料混合による脱酸素の過程の変化を明らかにすることで、バイオオイルと油脂に含まれる炭素資源を最大限に利用するプロセスの構築が期待できる。そこで本研究では、原料混合による脱酸素反応過程の変化の解明を目的とし、バイオオイルと油脂の混合物を用いて接触分解反応試験を行った。

2. 実験

バイオオイルは、リグニン由来のバイオオイルモデル物質であるグアイアコール、セルロース・ヘミセルロース由来のバイオオイルモデル物質であるフルフラールを用いた。油脂は、主成分が飽和脂肪酸トリグリセリドからなるココナッツ油、不飽和脂肪酸トリグリセリドからなるヒマワリ油を用いた。原料を重量比100:0、75:25、50:50、25:75、0:100 で混合し、固定床反応器を用いて接触分解反応試験を行った。触媒には石油精製で用いられる残油流動接触分解プロセス用平衡触媒を用い、N_2 雰囲気下、反応温度 500 °C、重量空間速度（WHSV）16 h^{-1}、通油時間 75 s とした。得られた生成物は GC-TCD、GC-FID、GC-MS、カールフィッシャー水分測定計を用いて分析し、反応前後の触媒層の重量差からコーク収率を求めた。

3. 結果および考察

バイオオイルとココナッツ油の混合接触分解により得られた炭化水素、含酸素化合物、CO, CO_2, H_2O の収率変化を図 1 に示す。グアイアコールでは、炭化水素や含酸素収率の油脂の添加効果は見られなかったが、CO としての脱酸素が抑制され、H_2O としての脱酸素が促進された。フルフラールでは炭化水素収率が理論値よりも増加し、含酸素収率が減少したことに加え、CO と H_2O としての脱酸素が促進された。それぞれの得られた生成物から、グアイアコールはココナッツ油からの水素供与により H_2O としての脱酸素が促進されたと考えられる。一方で、フルフラールは図 2 に示すように、ココナッツ油からの水素供与に加え、ココナッツ油から生成するオレフィンとの Diels-Alder 反応により H_2O としての脱酸素が促進されたと考えられる。また、ヒマワリ油を添加した際のほうが、原料混合の効果が大きくなることを確認した。以上の結果から、不飽和脂肪酸トリグリセリドと混合した方が、脱酸素が促進されやすいことが示唆された。

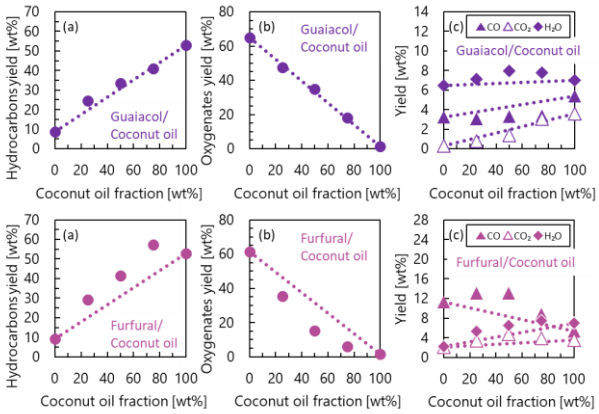


図1. バイオオイルとココナッツ油の混合接触分解における(a)炭化水素、(b)含酸素化合物、(c)CO,CO_2,H_2O の収率変化、点線は原料間の相互作用がないと仮定した場合の理論値

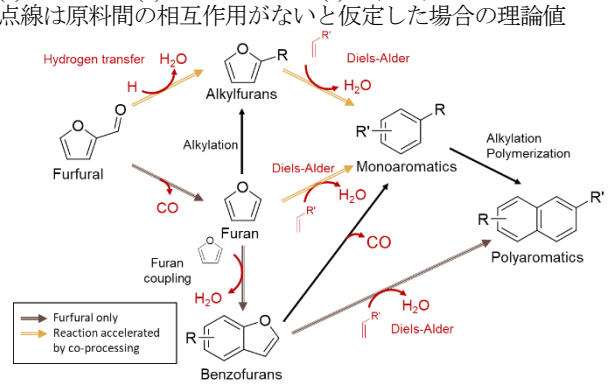


図2. フルフラールにココナッツ油を添加した際のフルフラールの脱酸素反応経路

1) Á. Ibarra *et al.*, *Ind. Ing. Chem. Res*, **55**, 1872-1880 (2016).
2) Z.Zhang *et al.*, *Energy Fuels*, **33**, 4389-4394 (2019).

Utilization of biomass

[2B12-2B15] Utilization of biomass (4)

Chair:Hiroyuki Imai(The Univ. of Kitakyushu)

Fri. Oct 28, 2022 2:15 PM - 3:15 PM Room-B (12C Conf. room)

[2B12] Effect of reaction conditions on the formation of cyclic compounds in the jet-fuel production through decarboxy decomposition of triglycerides

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

2:15 PM - 2:30 PM

[2B13] Design of multifunctional catalyst for biojet fuels production from coconut oil

○Toshiya Tsunakawa[1], Kenji Kamiya[1], Eika W. Qian.[1] （1. Tokyo University of Agriculture and Technology Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering）

2:30 PM - 2:45 PM

[2B14] Development of carbon-supported Cu catalyst for selective hydrogenation of xylose to xylitol under relatively low hydrogen pressure

○Hiroyasu Fujitsuka[1], Taku Hiraoka[1], Yuki Yamaguchi[1], Teruoki Tago[2], Motoaki Kawase[1] （1. Kyoto University, 2. Tokyo Institute of Technology）

2:45 PM - 3:00 PM

[2B15] Hydrogenation of methoxyphenol using supported metal catalysts in supercritical carbon dioxide

○Aritomo Yamaguchi[1], Yuka Murakami[1], Norihito Hiyoshi[1] （1. AIST）

3:00 PM - 3:15 PM

ジェット燃料粗油製造における環状化合物生成におよぼす反応条件の影響

（北九州市立大*・環境エネルギー**・HiBD 研***）

○佐野凌大*，朝見賢二*，谷春樹**，村上弥生***，藤元 薫 ***

1.緒 言

石油の代替燃料としてバイオマス液体燃料の重要性が近年高まってきている。我々は油脂類に固体触媒を用いて反応することにより炭化水素を得る HiBD(High quality Bio Diesel)法という新しいバイオディーゼル製造法を開発した。[1] そこで、この技術を応用し、廃食油からジェット燃料を製造する HiJET プロセスの開発を進めている。このプロセスは HiBD 法により粗油を製造し、次にこれを接触改質してジェット燃料油を得るという 2 段階からなっている。この粗油製造において製造規模を大きくすることで環状化合物の生成量が増加する課題が生じている。

本研究では、粗油製造段階における粗油に含まれる環状化合物の生成量に及ぼす反応条件の影響を調査することを目的とした。各反応条件を変えて反応を行い、環状化合物生成量への影響を調査した。

2.実験

実験は固定床流通式反応器を用いて行った。還元は温度 300 ℃(2 h)、400 ℃(1 h)、キャリアガス H_2(200 ml/min)で行った。反応条件は触媒 20 ml、温度 430 ℃、キャリアガス H_2(100 ml/min)、LHSV＝0.5 h^{-1} を基に各反応条件を変え反応を行った。トラップで捕集した液体生成物を生成油として回収し GC-MS 分析によって環状化合物の含有量を算出した。氷冷トラップにより凝縮しない気体成分はオンラインの GC-FID で炭化水素類を、GC-TCD で CO, CO_2 を分析し、生成量を算出した。

3.結果と考察

反応条件の温度のみを変え反応を行った場合、温度を上昇させるに従い環状化合物の生成量が増加した。430 ℃以下の条件下では環状化合物の生成量が少ないものの、生成油には未反応物であるケトンや脂肪酸が多く含まれていることが分かった。430 ℃以下の場合では反応速度が遅くなることで環状化合物の生成が抑制されるとともに、生成油に未反応物が混合したと考えられる。430 ℃以上で反応を行った場合ではジェット留分の生成量が増加したものの、環状化合物の生成量も増加する結果となった。以上の結果から反応温度は環状化合物の生成量に影響を及ぼし、ジェット留分の生成量にも大きく影響することが明らかとなった。Fig.1 に反応温度を変えた場合の GC-MS 分析結果と生成油中の環状化合物の含有量を示す。

反応条件のガス流量を変え反応を行った場合では、流量を大きくするに従い環状化合物の生成量が低下した。流量にかかわらず生成油中のジェット留分に大きな変化は見られなかった。キャリアガスの流量を増加させることで環状化合物生成の原因とされる炭素ラジカルが還元されやすくなるため、流量増加にともない環状化合物生成量が低下したと考えられる。

反応条件の液空間速度のみを変え反応を行った場合では、液空間速度を大きくするに従いわずかに環状化合物生成量が低下したとともに、ジェット留分の生成量も低下した。環状化合物とジェット留分の生成量が低下した原因は液空間速度を大きくすることで触媒との接触時間が短くなり反応が進行しにくくなったためであると考えられる。

反応条件を変えた際の環状化合物生成量の差を比較すると、反応温度を変えた場合に及ぼす影響が大きいことが分かった。

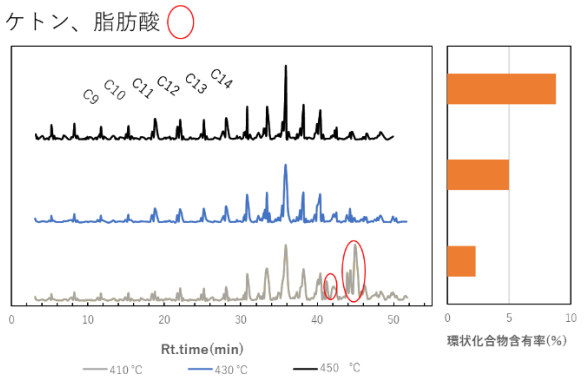


Fig.1 GC-MS 分析結果と生成油中の環状化合物含有量

4.結論

反応温度とガス流量が環状化合物生成量に影響を及ぼし、反応温度の影響が大きいことが分かった。

5.引用文献

[1] H. Tani, et al., Catal. Today, 164, 410 (2011).

ココナッツオイルからバイオジェット燃料製造のための多機能触媒の設計

(東京農工大学) ○綱川隼矢(つなかわとしや), 神谷憲児(かみやけんじ), 銭衛華(せんえいか)

1. 緒言

CO_2 排出による地球温暖化を抑制するために，航空業界は 2050 年までに CO_2 排出量を半分にまで削減することを目標として掲げている[1]. この目標を達成するためにバイオジェット燃料(SAF)の使用が必要不可欠である. SAF 製造法の一つに，活性金属を担持させた固体酸触媒を用いた植物油の水素化改質が行われている. しかし，高圧かつ大量の水素を消費している[2]. そのために，低圧かつ最小限の水素消費量で SAF 製造が可能な触媒の設計が重要となる. 本研究では，反応の際に水素を消費しない脂肪酸の脱炭酸サイト，炭化水素の異性化反応サイト，触媒失活抑制水素化サイトを合わせた多機能触媒を設計し，それを用いて規格外ココナッツオイル(CCO)から SAF を製造することを目指した.

2. 実験

Pt 系触媒は塩基性サイトを持つ酸性担体を用いて，初期湿潤含浸法によって調製した. 触媒の性能評価を行うために，固定床流通式反応器にて活性試験を行った. 原料として CCO およびラウリン酸メチルを用いて行った. 反応前に，触媒は水素化還元(400℃, 3 h)を行った. 得られた生成物を GC-FID, GC-TCD, GC-MS によって分析した.

3. 結果および考察

CCO の水素化改質では，350～400℃の反応温度でトリグリセリドがほぼすべて反応し，CO_2, H_2O, C_1-C_{19} の炭化水素，含酸素化合物(OC)，脂肪酸(FFA)が生成され，これをもとに Fig. 1 のような反応経路が確認された.

Fig. 2 には異なる塩基性触媒添加量を持つ Pt 系触媒を用いた際の脂肪酸および含酸素化合物の選択率(a), SAF 留分の C_7-C_{16} 炭化水素収率(b), 炭化水素異性化率(c), C_1-C_6 炭化水素収率(d)を示した. Fig. 2 (a)より，適度な塩基性サイト添加量は未添加触媒の場合と比較して，脱酸素活性が向上することがわかった. 塩基性触媒添加によって C_{11}/C_{12} 炭化水素選択率比が 1 より低かったことから脱酸素反応経路は脱炭酸反応(DCO)よりも水素化脱酸素反応(HDO)の方が優性となり，水素を消費する反応が行われていることがわかった. Fig. 2 (b)より，反応温度 400℃以外は塩基性触媒添加で収率が上昇した. これは，NH_3-TPD の結果でも，塩基性触媒にる酸性担体中の酸サイトの減少が見られ，(d)のように，過剰なクラッキング(CRA)を抑えていることがわかる. しかし，その酸サイトの被覆が(c)の異性化率を低下させていることもわかる. そのため，1 wt%の塩基性触媒添加量では他の担持量と比較して適度な酸サイトが存在し，異性化反応(ISO)を向上させたことが考えられる.

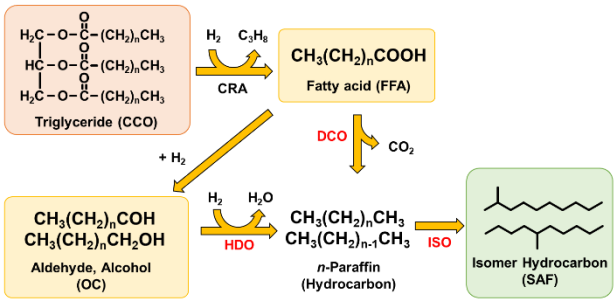


Fig. 1 Reaction pathway of CCO hydrotreatment.

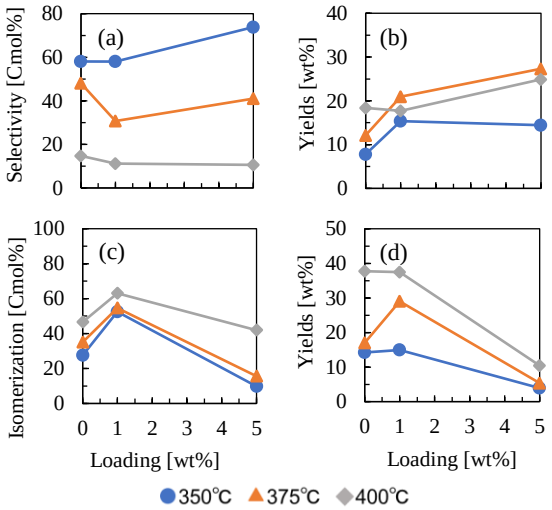


Fig. 2 Effect of basic site loadings on FFA and OC selectivity (a) and C_7-C_{16} hydrocarbon yields (b) , hydrocarbon isomerization (c), C_1-C_6 hydrocarbon yields in CCO hydrotreatment.

[1] IATA, Annual Review 2019.
[2] M. Rabaev, *et al*, Fuel, **161** (2015) 287-294.

低水素圧下でのキシロースからのキシリトール選択合成を目指した炭素担持銅微粒子触媒の開発

（京都大*・東工大**）○藤墳 大裕*・平岡 拓*・山口 祐季*・多湖 輝興**・河瀬 元明*

1．緒言

キシリトールはバイオマス原料から得られる基幹化合物の一つに数えられる重要な化合物である．一般的に，キシリトールはヘミセルロースの主要モノマーであるキシロースを原料に用い，金属触媒(Ru, Ni, Cu など)存在下，高圧水素雰囲気(2～8 MPa)での水素化反応により製造される [1]．バイオマスの化学原料転換プロセスを考えた場合，低圧水素下での反応が望まれる．しかし従来の金属酸化物担持金属触媒では，低水素圧下において担体の酸/塩基点上で副反応が進行するおそれがある．

われわれは，これまでにイオン交換樹脂を炭素担体の前駆体に用い，金属粒子を炭素担体で包接した炭素担持金属触媒を開発している [2]．本触媒は担体が活性点を持たないため，副反応を抑制できると期待される．本発表では，開発法で調製した炭素担持銅触媒と金属酸化物担持金属触媒を低水素圧下(< 1.1 MPa)でのキシロース選択水素化反応に適用し，触媒性状が反応活性におよぼす影響を検討した．

2．実験

炭素担持銅触媒(Cu@C)は弱酸性陽イオン交換樹脂(WK-11，三菱ケミカル)を用いて調製した [2]．アンモニア水により pH を 8.8 に調整した硝酸銅水溶液にイオン交換樹脂を添加し，Cu^{2+}をイオン交換により樹脂に担持した．次に Cu^{2+}担持樹脂を窒素流通下で 500 °C，30 分保持することで，Cu@C を得た．比較のため，SiO_2 (JRC-SIO-12), Al_2O_3 (JRC-ALO-6), MgO (JRC-MGO4 4000A)担体に，Cu 担持量が 10 wt%になるように濃度を調整した硝酸銅水溶液を含浸担持し，Cu/MO*x* 触媒(M=Si, Al, Mg)を得た．

キシロース水素化反応には高圧回分式反応器を用いた．水素還元(350 °C, 1 h)と粉砕を行った調製触媒と 3 wt%キシロース水溶液 30 g を容積 97 mL の反応器に投入した．反応器内の Cu とキシロースの比は 0.2 g-Cu/g-xylose とした．反応器内ガスを窒素で置換したのち室温で 1.1 MPa の水素を充填した．反応溶液を撹拌しながら 130 °C に昇温し，3 h 保持した後，反応器を氷冷し反応を速やかに停止させた．反応後のガス成分は GC-TCD (Shincarbon ST)と GC-FID (PorapakQ)で，液体成分は HPLC (Sugar CS-1101)で分析・定量した．キシロース転化率(X_{xylose})，生成物 i の収率(Y_i)，選択率(S_i)は炭素数基準で算出した．

Table 1　調製した Cu 触媒の性状

触媒名	Cu担持量 [wt%]	Cu粒子径 [nm]	Cu露出表面積[m²/g]	Cu露出率 [%]
Cu@C	66.3	18.7	2.3	9.9
Cu/Al_2O_3	10	15.1	1.5	34.1
Cu/SiO_2	10	14.2	1.4	29.5
Cu/MgO	10	21.4	1.3	41.9

3．結果および考察

調製した触媒の性状分析結果を Table 1 に示す．Cu@C は Cu 担持量が 66.3 wt%であり含浸法触媒よりも大きく，TEM 観察より測定した Cu 粒子径は 18.7 nm であり含浸法触媒と同程度(14.2～21.4 nm)となった．一方で，金属露出率(N_2O 吸着により算出した Cu 表面積の幾何表面積に対する割合)は 9.9 %と含浸法触媒の 1/3 未満と小さく，Cu@C 中の Cu 微粒子は炭素担体に部分的に包接されていることが示唆された．

調製触媒を用いたキシロース水素化反応結果を Fig. 1 に示す．Cu@C は金属露出率が小さくキシリトール収率は 17 C-mol%にとどまった．担体の酸/塩基性が弱い Cu@C ($S_{xylitol}$ = 96.8 C-mol%)と Cu/SiO_2 ($S_{xylitol}$ = 75.3 C-mol%)が高いキシリトール選択率を示した．一方，Cu/Al_2O_3 と Cu/MgO では 1,2-ペンタンジオール(1,2-PenD)と未検出分(主に重合物)が多く生成した．さらに，Cu@C 触媒は，不活性な炭素で Cu 粒子を包接した構造により，高いキシリトール選択率に加えて高い安定性を示すことを見出した．

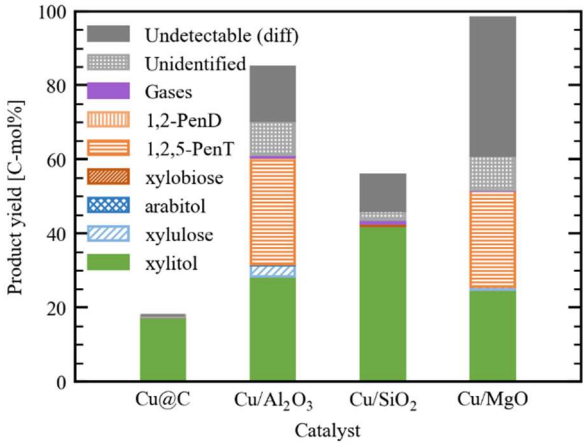


Fig. 1　キシロース水素化反応生成物(130 °C, 3 h, 初期水素圧 1.1 MPa, 触媒投入量 0.2 g-Cu/g-xylose)

1) Arcaño, Y.D., *et al.*, *Catal. Today* 344, 2 (2020).
2) Wang, W., *et al.*, *Catal. Today*, in press.

超臨界二酸化炭素を溶媒とする担持金属触媒を用いたメトキシフェノールの水素化反応

(産総研)　○山口有朋（やまぐちありとも）・村上由香（むらかみゆか）・日吉範人（ひよしのりひと）

1. 緒言

リグノセルロース系バイオマスは非可食性の再生可能炭素資源であり、現在石油から作られているプラスチックの代替化成品を製造可能である。従って、バイオマスから化成品原料への変換技術開発が進められている。バイオマスに含まれるリグニンは、モノマー状に分解することにより、芳香族化合物が得られることから、化学品原料としての利用が期待されている。しかし、現在ほとんど有効利用されておらず、リグニンを有用化学物質に変換する技術開発が求められている。2-メトキシフェノール（グアイアコール）は、リグニン分解物の代表的な化合物であり、2-メトキシフェノールから様々な有用化合物へ変換する研究が行われている。本研究では、2-メトキシフェノールの水素化反応により、抗菌薬などの原料に利用可能な 2-メトキシシクロヘキサノールへの変換を検討した。2-メトキシシクロヘキサノールは、シクロヘキサン環の隣り合う炭素に、水酸基とメトキシ基を有するためシス型およびトランス型の立体配座が存在するが、2-メトキシフェノールの水素化反応においてシス型、トランス型の生成割合について、いままで研究がなされていない。

二酸化炭素は、比較的温和な条件（31.1 ℃以上、7.5 MPa 以上）で超臨界状態にすることができる。超臨界二酸化炭素は、有機物を可溶化するだけでなく、水素ガスとも均一相を作るため、温和な反応条件で高い反応速度が期待される[1-3]。また、反応後には、超臨界状態で溶解していた反応物・生成物が、減圧操作により簡単に分離して回収可能である利点がある。本研究では、超臨界二酸化炭素を溶媒として、2-メトキシフェノールの水素化反応により選択的に *cis*-2-メトキシシクロヘキサノールが生成することを見出した。

2. 実験

2-メトキシフェノールの水素化反応は内容積 50 cm^3 の反応容器を用いて回分式反応で行った。担持金属触媒 0.01 g と 2-メトキシフェノール 0.15 g を反応器に入れ、常圧の二酸化炭素で置換した。反応温度（40～80 ℃）に反応器を加熱、保温した後、水素を 1 MPa、二酸化炭素を所定の圧力（5～25 MPa）導入し、反応を開始した。反応終了後は、反応器を素早く冷却し、ゆっくりと減圧した。反応器内の内容物をろ過により分離し、GC-FID を用いて定量した。また、生成物の同定には GC-MS を用いて分析した。

水やヘプタンなどの溶媒を用いた水素化反応も実施した。反応器内に、担持金属触媒、2-メトキシフェノール、溶媒 5 cm^3 を入れ、常圧のアルゴンで置換した。加熱後、水素を 1 MPa 加え、反応を行った。

3. 結果および考察

反応温度 40 ℃で、様々な担持金属触媒（パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウム）を用いて反応を実施したところ、担持ロジウム触媒を用いたとき、最も高い 2-メトキシシクロヘキサノール収率が得られた。反応溶媒を超臨界二酸化炭素にすることにより、2-メトキシシクロヘキサノールの生成速度がさらに向上することが分かった。また、超臨界二酸化炭素を溶媒としたときの方が、トランス型に対してシス型のメトキシシクロヘキサノールを選択的に生成することが明らかとなった。

以上のように超臨界二酸化炭素溶媒を用いることにより、40 ℃という穏和な反応条件で、高い反応速度を示すとともに、立体選択的な水素化反応が進行することが分かった。

1) Hiyoshi, N., Rode, C.V., Sato, O., Tetsuka, H., Shirai, M., *J. Catal.*, **252**, 57 (2007).
2) Hiyoshi, N., Bando, K.K., Sato, O., Yamaguchi, A., Rode, C.V., Shirai, M., *Catal. Commun.*, **10**, 1702 (2009).
3) Hiyoshi, N., Sato, O., Yamaguchi, A., Rode, C.V., Shirai, M., *Green Chem.*, **14**, 633 (2012).

Utilization of biomass

[2B16-2B19] Utilization of biomass (5)

Chair:Hiroyasu Fujitusuka(Kyoto Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 3:30 PM - 4:30 PM Room-B (12C Conf. room)

[2B16] Investigation of reaction pathways in the hydrogenolysis of xylose using in-situ hydrogen generated from Fe particles and water during the reaction

○Kota Matsubara[1], Ryoga Higuchi[1], Keita Taniya[1], Chiaki Ogino[1], Yuichi Ichihashi[1], Satoru Nishiyama[1] （1. Department of Chemical Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kobe University）

3:30 PM - 3:45 PM

[2B17] Oxidative esterification of acetal-protected HMF to dimethyl 2,5-furandicarboxylate using a nitrogen-doped carbon-supported cobalt catalyst.

○Jan Wiesfeld[1], Kiyotaka Nakajima[1] （1. Hokkaido university）

3:45 PM - 4:00 PM

[2B18] Sustainable catalytic transesterification of polyesters using heterogeneous TiO_2-supported MoO_x catalyst

○S. M. A. Hakim Siddiki[1], Kotohiro Nomura[1] （1. Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University, Japan）

4:00 PM - 4:15 PM

[2B19] Polymer composite of plant-based linear and cross-linked polyesters with cellulose nanofibers and their mechanical properties

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

4:15 PM - 4:30 PM

Fe 粒子と水から反応中発生する in-situ 水素を用いたキシロースの水素化分解における反応経路の推定

(神戸大院工)○松原宏太、樋口凌雅、谷屋啓太、荻野千秋、市橋祐一、西山　覚

1.　緒言

カーボンニュートラルな性質を持つバイオマスの資源化は CO_2 の排出量削減 に大きく貢献できる。地上に豊富に存在するリグノセルロース系バイオマスはセルロース、ヘミセルロース、リグニンの 3 成分に分画することができる [1]。セルロースは微生物により資源化できるが、同じ糖類であるが非可食性であるヘミセルロースの生物変換は未だ困難である。ヘミセルロースの有効活用を目指し、化学変換により現行の石油化学プロセスに導入できる化合物を得るためには酸素含有量の低減が不可欠である。その方法として水素化分解が有効である。しかし、水素化分解に用いる水素は化石資源から製造される。そこで、我々は化石資源からの完全脱却を目指し、Fe と水との酸化還元反応から反応場で発生した水素を用いる水素化分解システムに着目した [2]。本研究ではヘミセルロースに多く含まれるバイオプロセスでは変換が困難なキシロースの Fe を用いた水素化分解において反応条件を変えることで、その反応経路を推定した。

2.　実験

キシロースの水素化分解は、キシロース 0.10 g、Fe 粉末 0.15 g、イオン交換水 4.0 mL と攪拌子をオートクレイブに充填し、反応温度 393 K、窒素雰囲気下 1.0 MPa(gauge)、反応時間 0.25-10 h で行った。キシロースの残存量は HPLC、生成物の分析は GC-FID、水溶液中の全炭素量は TOC を用いて評価した。

3.　実験結果および考察

Fig. 1 に 393 K でのキシロースの水素化分解におけるキシロースの転化率および各生成物の経時変化を示す。キシロースの転化率は 4 h で 100 %に達した。炭素数が 3 の生成物（C_3、主にヒドロキシアセトン、ジヒドロキシアセトン）は反応開始直後から生成し、4 h で最大値を示した。炭素数が 2 の生成物（C_2、主に酢酸）も生成量は低いものの、反応開始直後から生成が確認された。一方、炭素数が 4 の生成物（C_4、主にアセトイン、1-ヒドキシ-2-ブタノン）の収率については、1 h までほとんど生成しないが、その後生成が始まり、4 h で最大値を示した。いずれの反応時間においても C_3 収率は C_2 や C_4 より高かった。原料のキシロースは炭素数 5 の化合物である。反応初期から C_3 が得られること、あわせて C_2 の生成が見られることから、キシロースは C_2 と C_3 に分解されていると考えられる。Fe を用いたグルコース（炭素数 6）の水素化分解において、グルコースはフルクトースに異性化された後、レトロアルドール反応によってカルボニル基の α 炭素と β 炭素の炭素鎖が分解され、2 種類の C_3 が生成されると報告されている [2]。Scheme 1 に示したようにキシロースはキシルロースを経由して、C_2 と C_3 の化合物に分解されたことで C_3 が主生成物になったものと考えられる。一方、Scheme 1 の経路で反応が進行するのであれば、C_2 と C_3 は等量生成するはずであるが、C_2 収率は C_3 に比べて低かった。また、C_4 の生成には誘導期が見られたことから、C_4 は分解生成物から形成する可能性がある。C_3 の化合物の物質量と（C_2 の化合物の物質量+C_4 の化合物の物質量×2）の経時変化を比較したところほぼ同じ挙動を示した（Fig.なし）。このことから、分解生成した C_2 は速やかに二量化して C_4 が生成したと考えられる。発表ではより詳細な反応経路について議論する。

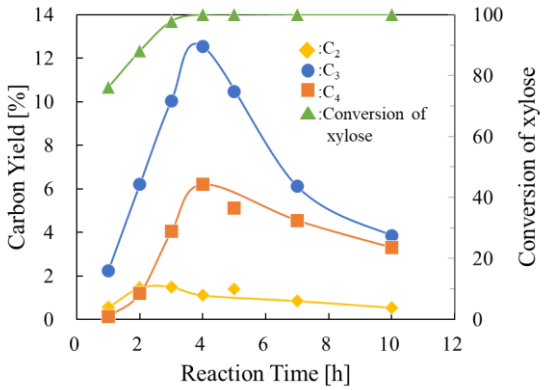
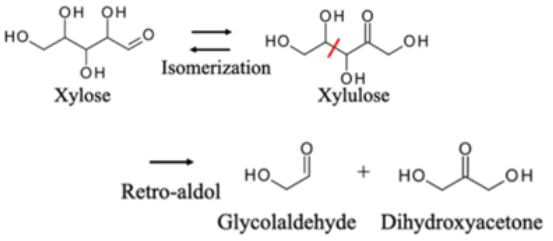


Fig. 1　Carbon yield of each product obtained by hydrogenolysis of xylose at 393 K as a function of reaction time



Scheme 1　Isomerization of xylose and retro-aldol reaction of xylulose

1) Q. Schmetz, H. Teramura, K. Morita, T. Oshima, A. Richel, C. Ogino, A. Kondo, ACS Sustain. Chem. Eng., 7 (2019) 11069-11079
2) Y. Hirano, Y. Kasai, K. Sagata, Y. Kita, Bull. Chem. Soc. Jpn., 89 (2016) 1026-1033

Oxidative esterification of acetal-protected HMF to dimethyl 2,5-furandicarboxylate using a nitrogen-doped carbon-supported cobalt catalyst

(Hokkaido Univ.) ○ Jan Wiesfeld, Kiyotaka Nakajima*

1. Introduction

The copolymer of bio-based FDCA and ethylene glycol (polyethylene furanoate, PEF) is recognized as a replacement for polyethylene terephthalate (PET). Recently, our group reported the production of FDCA and FFCA in high yield (>91%) from concentrated solutions (>10 wt%) of HMF-acetal with 1,3-propanediol using supported gold catalysts.[1] Here, we examined nitrogen-doped carbon-supported cobalt catalyst (Co@N-C)[2] for the oxidative esterification of MeOH-acetalized HMF (MeO-HMF) to produce MFDC (Fig. 1).

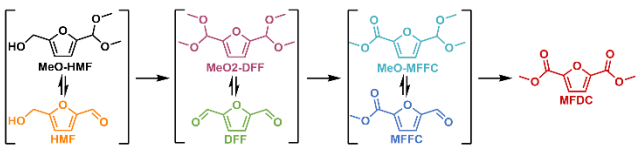


Fig. 1. Reaction pathway from MeO-HMF to MFDC, including acetalized and free aldehydes as detectable intermediates.

2. Experimental method

Co@N-C was prepared by pyrolysis of ZIF-67 as described in literature.[2] MeO-HMF was prepared analogous to procedures described in earlier works.[1] Oxidation reactions were performed in PTFE-lined batch reactors. Reactors were loaded with 100 mg substrate, 100 mg Co@N-C, 0-0.1 mol. eq. Na_2CO_3 and 1 g MeOH, pressurized with 2 MPa air and heated for a specified duration. Reaction mixtures were analyzed by GC.

3. Results and discussion

Pyrolysis of ZIF-67 yielded Co@N-C containing ~37 wt% Co with an average particle size of 12 nm estimated by the Scherrer equation. The activity of the catalyst was evaluated in a time course (100 mg MeO-HMF, 100 mg Co@N-C, 1 g MeOH, 100 °C, 2 MPa air; Fig. 2a). The reaction stagnated after 90 minutes, at a conversion of 55%, with MeO2-DFF in 40% yield and MeO-MFFC in 15% yield. No MFDC was detected, nor presence of any free aldehydes (Fig. 1). Addition of fresh catalyst (50 mg) after 2 hours only led to as small increase in conversion and product yield. Absence of free aldehydes suggests that the reaction conditions favor acetalization of free aldehydes. Additionally, the catalyst might suffer from product

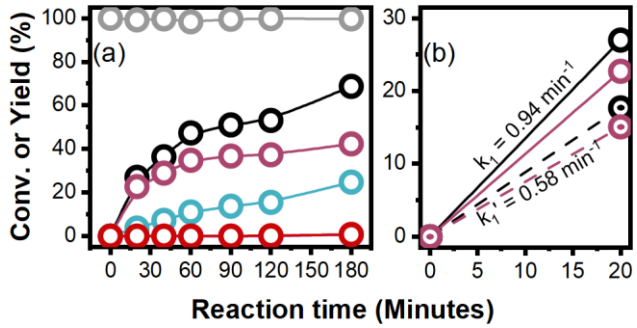


Fig. 2a. Timecourse for MeO-HMF oxidative esterification to MFDC, 2b Initial rates for fresh and reused catalyst.

deposition as suggested by a decrease in the initial rate (Fig. 2b). Deactivation by oxidation of the Co particles was excluded by XRD (Fig. 3) showing no additional or changed phase besides metallic cobalt.

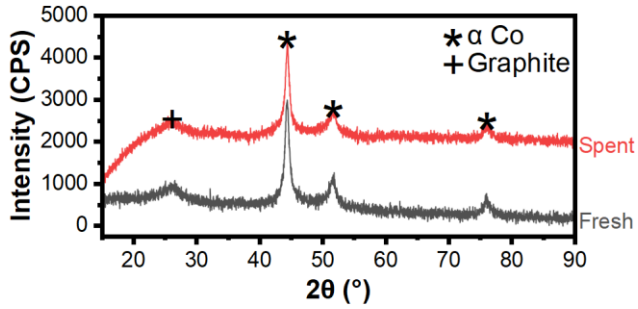


Fig. 3. XRD diffractograms of fresh and spent catalyst

Recovery of the activity was attempted by washing the catalyst with different solvents (Table 1). The results indeed indicate that deposits deactivate the catalyst as the activity is recovered to different degrees depending on the washing solvent, and that MeOH is the optimal solvent.

Table 1. Catalyst reuse after washing with various solvents.

Solv.	$X_{MeO\text{-}HMF}$ (%)	$Y_{MeO\text{-}MFFC}$ (%)	$Y_{MeO2\text{-}DFF}$ (%)	C.B. (%)
MeOH	45.9	10.3	33.7	98.6
EtOAc	25.4	2.1	21.8	98.8
THF	28.8	3.8	24.1	99.3

References

(1) Kim, M. et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57 (27), 8235–8239.
(2) Zhong, W. et al., ACS Catal. 2015, 5 (3), 1850–1856.

Sustainable catalytic transesterification of polyesters using heterogeneous TiO_2-supported MoO_x catalyst

(都立大院理) ○S. M. A. Hakim Siddiki,* Kotohiro Nomura*

1. Introduction

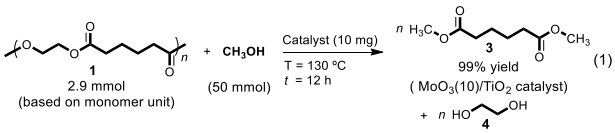
The chemical recycling and upcycling of polyesters to value-added chemicals under controlled depolymerization or degradation in fewer reaction steps with the generation of minimum waste employing a sustainable catalytic system is a vital challenge in chemical industries and a prime environmental concern. However, significantly few such processes have yet developed.[1,2] A catalytic transformation process will increase the recycled content, reduce the dependence on depleting the fossil reserve, and ensure a benign environment. We have demonstrated a sustainable transesterification method for a series of polyesters/polycarbonates to the corresponding esters of alcohols using a simple reusable catalytic system (MoO_3/TiO_2) under additive-free, solvent-free conditions.

2. Experimental

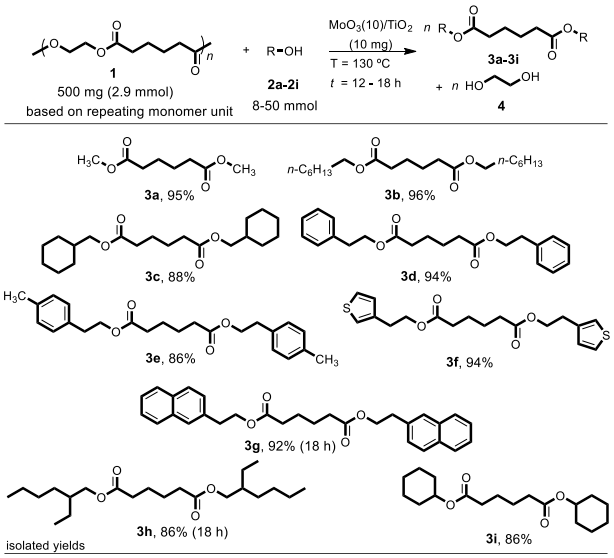
The catalyst was prepared by impregnating supports with an aqueous solution of $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ followed by calcination at 500 °C to give MoO_3/TiO_2. For transesterification of polyesters, pre-calcined catalyst (10 mg), 2-7 mmol of polyesters (with respect to monomer unit), 10-100 mmol of alcohols, and a magnetic stirrer bar were inserted into a stainless autoclave (28 cm^3). After being sealed, the autoclave was charged with 1 bar N_2 and heated at 130 170 ˚C under stirring (500 rpm). After completion of the reaction, the catalyst was removed by filtration, and the products were identified by ^1H and ^{13}C NMR and GC-MS equipped with the same column as GC analyses.

3. Results and discussion

Various metal oxides (CeO_2, Nb_2O_5, ZrO_2, TiO_2, Al_2O_3) supported MoO_3 catalysts, solid acids montmorillonite K10 clay, acidic resin



Amberlyst 15, different zeolites (HZSM-5, HBEA), and homogeneous Lewis acid $Sc(OTf)_3$, were screened for a benchmark model transmethylation of poly(ethylene adipate) to the corresponding methyl ester dimethyl adipate. MoO_3/TiO_2 catalyst calcined at 500 °C generates the highest yield of dimethyl adipate **1** (99%), as shown in eqn. (1). Under the optimized reaction conditions, we examined the scope of the alcohol for transesterification of poly(ethylene-adipate). The result shows that MoO_3/TiO_2 catalytic system readily promotes the high yield of trans-esters (86-99%, isolated products) for a series of alcohols. The same catalytic system is also effective for the transesterification of polylactic acid, polycaprolactone, poly(ethylene terephthalate), poly(butylene terephthalate), and poly(bisphenol A carbonate).



Scheme 1. Transesterification of poly(ethyleneadipate) with different alcohols.

We have developed a general heterogeneous catalytic method for selective transesterification of polyesters with different alcohols. The catalytic activity is correlated to the facile activation of ester carbonyl bond by LA sites in the co-presence of alcohols, resulting in the formation of carboxylate species on the surface. Our method has the following advantages: (1) recyclable catalyst, (2) broad substrate scope, (3) higher TON, and (4) easy catalyst/product separation.

References

(1) Westhues, S., Idel, J., Klankermayer, J., *Sci. Adv.*, **4**, eaat9669 (2018).
(2) Abel, B. A., Snyder, R. L., Coates, G. W., *Science*, **373**, 783-789 (2021).

植物原料からの直鎖および架橋ポリエステルの合成とセルロースナノファイバー複合化による機械特性評価

（都立大院理）　○松本 佑一・野村 琴広・L. O'Hari P. Go

１．緒言

近年、資源循環型社会の基盤技術として、植物資源からの高分子機能材料の開発が注目を集めている。当研究室では、植物油とグルコースから誘導される対称型の α,ω-ジエンを、Ru 触媒による非環式ジエンメタセシス（ADMET）重合とタンデム水素化により、比較的高分子量の長鎖脂肪酸ポリエステルが得られることを報告している [1]。

本研究では、より高機能材料の創製を目的に、直鎖および架橋の各種ポリエステルの合成とセルロースナノファイバー（CNF）との複合化を行い、機械的特性（引張強度など）へのポリマーの分子量や使用するモノマー単位の影響を検討した。

２．実験

合成したポリマーは、NMR スペクトルにより同定し、GPC で分子量・分子量分布を測定した。ポリマーとヒドロキシプロピル基で修飾した CNF（草野作工㈱）を 1~5 wt%の割合で混合し、溶媒キャスト法もしくは加熱加圧成形法でフィルム作成した後、レオメーターで機械的強度を測定した。

３．結果および考察

3.1. 直鎖状ポリマーと CNF との複合体

HG2 触媒を用いる 4 種類のモノマーの重合とつづくタンデム水素化で（**Figure 1**）、単峰性の分子量分布を有する高分子量ポリマーを得た（**Table 1**）。

得られたポリマーと CNF との複合化フィルムを作成し、応力や歪み測定を行った。モノマーの中間部位に疎水性の 1,9-nonanediol（**ME1**）や親水性の tetraethylene glycol（**ME4**）を有するポリマーでは、CNF による物性向上が見られなかった。一方、親水性かつ環状骨格の isosorbide や isomannide（**ME2**, **ME3**）を有するポリマーは CNF との相溶性に優れ、複合化後も高い透明度を有し、1 wt%の CNF 添加でも引張強度が約 1.5 倍向上した。また、加熱加圧成形法で作成したフィルムは、溶媒キャスト法で作成したフィルムより優れた引張特性を示した。

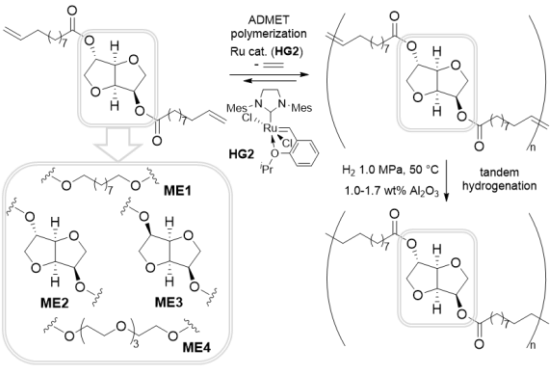


Figure 1. Scheme of polymerization and hydrogenation reaction

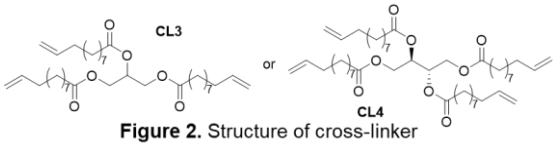


Figure 2. Structure of cross-linker

3.2. 架橋ポリエステルと CNF との複合体

CNF との複合効果が良好な **ME2** に対し、**Figure 2** に示す植物由来の glycerin や erythritol から誘導した架橋剤を 1~5 %の割合で添加し、同様の操作での重合により可溶性架橋ポリマーを得た。得られたポリマーは架橋剤の架橋点や添加量の増加に伴い、伸びやすい性質を示した。詳細を報告予定である。

1) *ACS Omega*, **29**, 18301-18312 (2020)

Table 1. Physical properties after polymerization and hydrogenation

Monomer	M_n [a]	M_w/M_n [a]	CNF [%]	film making method	σ [N/mm2]	ε [%]	Toughness [N/mm2]	Young's Modulus [N/mm2]
ME1	18,700	1.70	-	solvent-cast	6.49 (±0.31)	1.40 (±0.10)	5.41 (±0.85)	5.31 (±0.58)
			1		5.76 (±1.01)	1.43 (±0.06)	4.86 (±0.67)	6.38 (±0.19)
ME2	35,100	2.06	-	solvent-cast	7.08 (±0.26)	68.56 (±5.58)	341.95 (±12.69)	0.82 (±0.04)
				hot-press	5.83 (±0.30)	203.46 (±0.58)	1017.01 (±88.92)	0.55 (±0.03)
			1	solvent-cast	9.75 (±0.55)	18.07 (±2.73)	93.53 (±18.11)	2.17 (±0.31)
				hot-press	8.87 (±0.30)	41.77 (±6.47)	251.45 (±47.43)	1.57 (±0.37)
ME3	32,500	1.91	-	solvent-cast	6.95 (±0.33)	81.61 (±1.58)	395.47 (±13.60)	0.96 (±0.22)
				hot-press	8.19 (±0.59)	278.89 (±9.10)	1982.78 (±188.20)	0.82 (±0.06)
			1	solvent-cast	9.52 (±0.45)	13.72 (±1.32)	72.83 (±22.42)	2.33 (±0.15)
				hot-press	9.72 (±0.38)	44.52 (±3.93)	367.29 (±39.75)	2.24 (±0.78)
ME4	32,000	1.72	-	solvent-cast	9.23 (±0.44)	16.08 (±0.29)	108.70 (±5.58)	1.61 (±0.06)
			1		7.53 (±0.26)	5.50 (±0.22)	26.03 (±1.86)	2.07 (±0.05)
ME2	28,000	1.78	-	solvent-cast	6.51 (±0.40)	34.00 (±0.70)	147.51 (±16.26)	1.26 (±0.22)
ME2 + 0.5% CL4	28,500	3.40	-	solvent-cast	9.03 (±0.24)	114.17 (±4.01)	857.76 (±31.85)	1.13 (±0.35)
ME2 + 1.0% CL4	24,400	3.12	-	solvent-cast	12.96 (±2.64)	425.62 (±44.21	3925.06 (±512.63)	1.00 (±0.13)

[a] GPC data in THF vs polystyrene standards (sample after ADMET polymerization and hydrogenation)

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[2A01-2A04] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (6)

Chair:Kazuhiro Takanabe(The Univ. of Tokyo)

Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 10:15 AM Room-A (12A Conf. room)

[2A01] [Invited] Future prospects of renewables and hydrocarbons

○Yasushi Sekine[1] （1. Waseda Univ.）

9:00 AM - 9:30 AM

[2A02] Doping effect of 13 and 14 group elements to Co/CeO_2 catalysts for CO_2 hydrogenation

○Yasuhiro Araya[1], Katsutoshi Sato[1], Hiroshi Yamada[1], Katsutoshi Nagaoka[1] （1. Nagoya University）

9:30 AM - 9:45 AM

[2A03] Self-processing methanation: A novel route of CO_2 methanation without heating

○Choji Fukuhara[1], Hiroshi Akama[2], Kentaro Uchida[3], Priyanka Verma[2], Ryo Watanabe[1] （1. Shizuoka University, 2. Shizuoka University, Faculty of engineering, 3. Shizuoka University, Graduate school of engineering）

9:45 AM - 10:00 AM

[2A04] Influence of preparation conditions on the activity of supported Ru catalyst for CO2 methanation

○Tsuyoshi Sanda[1], Yoshihide Nishida[1], Masaaki Haneda[1] （1. Nagoya Institute of Technology）

10:00 AM - 10:15 AM

再生可能エネルギーと炭化水素の未来

（早稲田大学）○関根（せきね） 泰（やすし）*

1. なぜ再エネから炭化水素合成なのか

2021 年 8 月、本年 2 月、4 月にそれぞれ発行された IPCC の第 6 次評価報告書の中で、二酸化炭素排出については、従来よりも強いトーンで「1 トンずつの二酸化炭素排出が 1 歩ずつ地球温暖化を進めている」というメッセージが出された。さらに、二酸化炭素のみならず、メタン排出・亜酸化窒素（N_2O）排出も同時に大きな問題である、ということが示され、これら 3 つの排出を同時に削減していくことの重要性が謳われた。これらを背景に、化石資源利用の低減は喫緊の課題となっている。物質としてみると閉鎖系である地球において、3 億年の光合成の蓄積としての生物による遺産である化石資源を、掘削して利用・燃焼することは、地下から炭素資源を地表に出して二酸化炭素と水と熱へと転換する作業にほかならない。

一方で、我々の日々の暮らしは、その 9 割近くを化石資源に依存している。2021 年 11 月発表のエネルギー統計によると、1 次エネルギーとして 20 EJ（エクサジュール:E は 10^{18}）弱の化石資源を集め、その 4 割程度を燃料（都市ガス・自動車・航空燃料・LPG など）に、4 割程度を発電（天然ガス焚き・石炭焚き）に、1 割程度を化学産業（ナフサとしてプラスチックや医薬品などの原料）に用いている。衛生維持等の観点から、医療分野などでのプラスチック利用の重要性は増している。周囲を見渡すと日々の暮らしは化石資源利用に満ちており、高度な文明を維持する上ではプラスチック利用から脱却することは間違っている。このような中で、物質閉鎖系である地球の永続性を担保するためには、再生可能エネルギー利用を拡大することが唯一の道であるが、便益という点では電化・水素化のみならず、再エネと地上資源による地下化石資源に代わる合成炭化水素製造も必要である。地上資源（水や二酸化炭素や植物・廃棄物など）と太陽のエネルギーを用いてエネルギー・物質を生み出せば、地球環境や私達の暮らしの永続性を担保できると考えられる。

2. 再エネから何を作ればよいのか

二酸化炭素を再資源化する、ということはエネルギーの観点だけから言うと無駄に見える。酸化されて安定な物質を回収し、太陽のエネルギーを用いて還元・再資源化することは、エントロピーの視点では損失が大きい。一方で、私達の現在の暮らしや社会のインフラは化石資源利用に最適化されており、便益という視点では二酸化炭素を再資源化して、合成炭化水素を作る必然性がある。どういったケースで炭化水素製造が必要になるのであろうか。太陽光のエネルギーをあえて 0 次エネルギーと捉えた場合、未来の 1 次エネルギーは一般的には再エネ電力となる。従来の化石資源が 1 次エネルギーである時代から、再エネ電力が 1 次エネルギーとなるパラダイムシフトがいずれ起こる。電力はそのまま使うことができれば最も効率が高い。ただし、電力は現時点では内部抵抗を有する銅線を用いた送電系統により運ばれ長距離輸送により大幅に減衰するし、超伝導送電は実現が遠い。環境にある程度負荷を与える揚水発電や、大規模に電池を用いるとある程度貯められるが、エネルギー密度の観点からすべてをこれに頼ることは出来ない。リチウムイオン電池を合成炭化水素燃料と比較した場合、電池 6 L・16 kg が、液体合成炭化水素 350 cc・250 g と同じエネルギー貯蔵量となる。電池の全固体化が検討されているが、これは充電時の便益として熱マネジメントが容易になることで急速充電が可能になるが、重量・容積ベースでのエネルギー密度は、周期表を眺めても大きく変わりうるものではない。

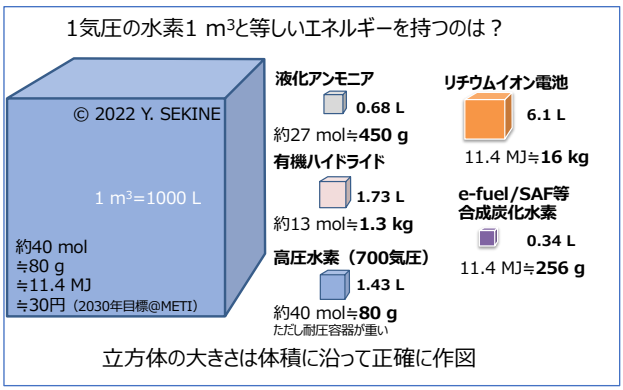


図 1　各種燃料の体積・重量の比較

3. 特に期待される分野

今後、再エネから合成炭化水素を生み出すことが期待される分野は、1. 化学品原料、2. 都市ガス、3. LPG（液化石油ガス）、4. 重量自動車・航空機用燃料、などであろう。

化学品原料は、現在はナフサを石油化学工場でナフサクラッカーを介して、オレフィン類（エチレン・プロピレン・ブテン・ブタジエン）や BX（ベンゼン・キシレン）を得て、これらを原料として各種プラスチックや樹脂類、塗料、化粧品、医薬品などが合成されている。これらを作る方法としては、FT（Fischer Tropsch）合成ののち石油精製プロセスを

生かして分留の後に異性化や FCC を経る方法、合成ガスからメタノールを経由しての MTO 合成、などが選択肢として知られる。FT 合成はすでにカタールで大規模に商業運転されており、MTO は中国で多数の操業実績がある。

都市ガスは、都市部では広く家庭やオフィス・工場の熱源などで用いられ、現在はオーストラリアやカタールなどからの LNG の輸入によって供給される。家庭やオフィスなども CN 化が期待される中、都市ガスを二酸化炭素からの合成メタンに置き換えていくことが一つのオプションであろう。反応としては古くから知られるサバティエ反応と呼ばれる二酸化炭素の水素化であり、コストの問題を除けば技術的には比較的成熟している。

LPG については、農林水産業を主とする地域や郊外地域を中心に、熱源などとして広く用いられる。我が国の 4 割の国民が利用しており、ひとり残さず CN 化をすすめるならばグリーン化は必須である。C3/C4 アルカンを選択的に合成する手法はまだ確立されていないため、技術開発が重要である。

自動車燃料としては、軽い車は電化しやすいため、軽自動車などは早晩電動化されるであろう。一方で大きな車になればなるほど比例して電池の重量も重くなる。市販の高級 EV 車の場合、その重量は 2.5 t で電池だけで 800 kg を超える。80 kg の成人男性が 10 人、床下に最初から乗っているイメージを考えてみてほしい。資源制約やエネルギー効率という点では疑問が残る。トラックやバスともなると、車重はさらに大きい。これらは合成炭化水素（e-fuel）を燃料することが、効率がよく資源制約の観点からも望ましい。二酸化炭素から合成炭化水素燃料を作る方法としては、逆水性ガスシフト反応（$CO_2+H_2 \rightarrow CO+H_2O$）を介して FT 合成を行い、各留分を精製で分留の後に既存製油所アセットを用いて異性化などで RON を高めるなどが可能であろう。

航空燃料について述べると、大規模空港を飛んでいる 100～500 人乗りあるいは貨物用の航空機は、機体重量が 50～150 t、それを飛ばすための航空燃料の重量が 1 回につき 30～150 t である。電池で置き換えると、同じエネルギーを蓄えた電池は 1 機あたり数千 t となり飛べない。数人～20 人程度が乗り貨物を運ばず 200 km 以下の都市内・間を移動する軽量小型航空機だけが電化可能である。その点からも、持続可能な航空燃料（Sustainable Aviation Fuel：SAF）の供給は必須である。SAF には現在いくつかの Annex があり、最も先行しているのは 2 番の廃食油から作る方法で、国内でも供給実績がある。FT を介する Annex 1 番は上記の自動車用と連携可能である。

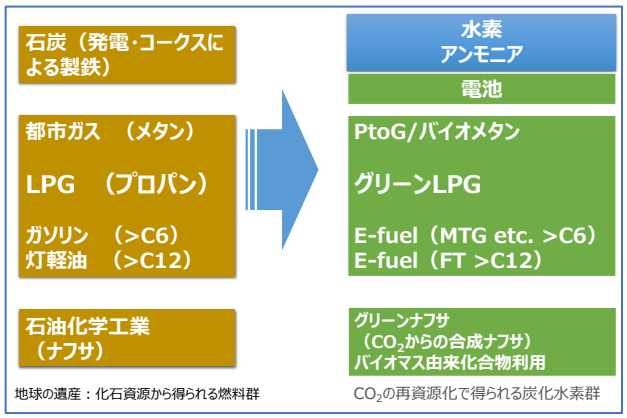


図 2　何で何を置き換えていくか

4. 何を炭素源として用いるか

再生可能エネルギーから炭化水素を作る上では、回収二酸化炭素を用いるか、バイオマス・廃棄物を用いるかの 2 択となる。バイオマス・廃棄物転換については多くの論説があるので、ここでは割愛する。二酸化炭素の回収には、大きく分けて 2 つの方法がある。今後出す予定の二酸化炭素を集めるならば、燃焼の排気を物理的あるいは化学的な手法で集めることができ、技術としては成熟している。あとはコスト低減ならびにカーボンプライシングなどのインセンティブ創出のみが必要となる。一方で、既に排出してしまった二酸化炭素を工業的に集めるのは難しい。Direct Air Capture（DAC）と呼ばれ、東京ドーム 1 杯ぶんの空気を濃縮して軽トラック 1 台ぶんの二酸化炭素（1 トン）を回収可能である。現時点では技術的にもコスト的にも現実的ではない。

5. まとめ

原油や天然ガスはまだまだ無尽蔵に存在する。しかしながら、地球という物質としてみると閉じた系において、太古の自然の遺産である化石資源に頼り続けることは永続性の視点からは問題がある。いずれは外からやって来る唯一のエネルギーである太陽光を用いて、地上資源である二酸化炭素・植物資源・水・廃棄物を基に、電化が出来ない産業のための合成炭化水素を作り出すことは、便益という点でも非常に重要である。このための技術は未成熟でありコストも掛かる。今後の研究開発の加速と、石油精製のアセットを活かした早期の社会実装が期待されるところである。

関連文献

1)　関根　泰，炭化水素の本質を考え流れを創ろう，ペトロテック，**2021**，44(4)，255.
2)　関根　泰，巻頭言　地球の永続性のために化学がこれからやるべきこと，化学と工業, **2022**，75(2), 85.

CO_2 水素化反応用 Co/CeO_2 触媒への 13，14 族元素添加効果

(名古屋大工*)○新家(あらや) 康弘(やすひろ)*・佐藤(さとう) 勝俊(かつとし)*・山田(やまだ) 博史(ひろし)*・永岡(ながおか) 勝俊(かつとし)*

1. 緒言

現在，脱炭素社会の実現に向けた取り組みが活発化しており，CO_2 を原料とした化学製品製造プロセスが注目を集めている．これの実現には，CO_2の水素化反応による資源化プロセスが必要である．特に，様々な化学品合成プロセスで原料となる CO への変換が重要視されている．しかし，化学的に安定な CO_2 を CO へ変換することは容易ではなく，現状では触媒を用いても低温での反応は困難である．

CO_2 水素化反応用触媒の中でも，Co 系触媒は非貴金属ながら低温で高い CO_2 転化率を示し，CH_4 生成を促進することが知られている．したがって，Co 系触媒の生成物の選択性を制御することができれば，低温でも CO 生成を促進できる触媒が実現できるのではないかと考えられる．

本研究では Co への異元素の複合化に注目した検討を行い，Co/CeO_2 に In を添加することで，生成物の選択性を制御できる可能性を見出した．

2. 実験

担体の CeO_2 は逆均一沈殿法にて調製した．Co および添加金属の担持は，すべて含浸法で行った．Co 担持量を 20 wt%と固定し，In 担持量を変化させてサンプルを調製した．それぞれの担持金属の前駆体には，$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $In(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ を用いた．

反応実験には固定床流通式反応装置を使用した．触媒量は 150 mg とし，前処理として H_2(50 cc/min)流通下で 500 °C, 1 h 還元を行った．反応ガス流量は H_2 20 cc/min, CO_2 5 cc/min, N_2 2 cc/min とした．また，反応温度は 150 °C から 450 °C とし，50 °C 毎に GC-TCD によって生成ガスを分析した．

3. 結果と考察

Co-In/CeO_2 触媒について，In の担持量が異なるサンプルの活性を比較した．Fig. 1 に各触媒の CO_2 転化率を示す．In 担持量を増加させていくと，CO_2 転化率は低下していくことが分かった．特に，In 担持量を 0.2 wt%から 2 wt%に増加させると，300 °C 以上での CO_2 転化率が大幅に低下した．Fig. 2 に各触媒の CO 選択率を示す．CO 以外に検出された生成物は CH_4 のみであったため，CO 選択率が低い場合，CH_4 が多く生成していたことを意味する．In 担持量が 2 wt%以上の場合，CO 選択率がほぼ 100 %になった．したがって，In 担持量を増加させていくと，主たる生成物が CH_4 から CO に変化したことが分かる．これは，In の添加により CO の水素化が阻害されたことによると考えられる．このように，Co/CeO_2 へ In を添加することで，生成物の選択性を大きく変えられることが分かったため，In と d 軌道の状態密度が近く，同様の効果が期待される 13，14 族元素の添加効果を検討し，最適な添加金属を探索した．当日の発表では，Sn や Ge の添加効果を示し，In を添加した場合との比較を行う．

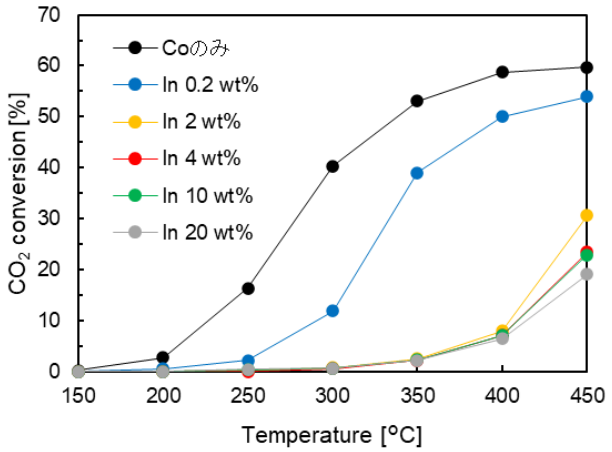


Fig. 1. CO_2 転化率に対する In の添加効果．

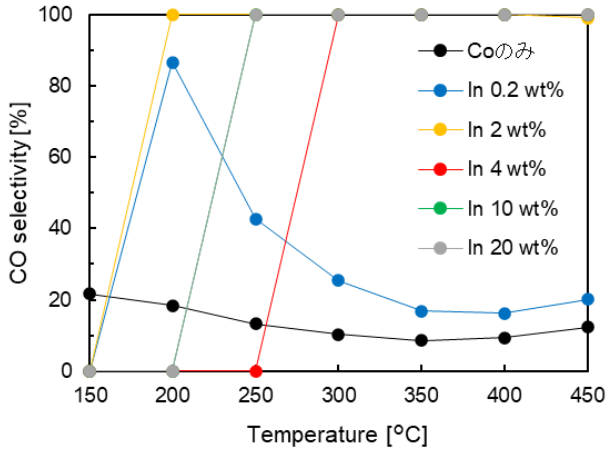


Fig. 2. CO 選択率に対する In の添加効果．

自己自立型メタネーション：加熱を必要としない CO_2 の新しいメタン変換ルート

（静岡大）○福原長寿・赤間 弘・内田健太郎・VERMA Priyanka・渡部 綾

1. 緒言

産業プロセス排出 CO_2ガスの処理では、排ガス中の O_2や CO などを除去するために CO_2の分離・濃縮プロセスが採用され、設備のコスト高となっている。先に我々は、原料ガス中に O_2や CO 共存のまま、高効率にメタン化反応を行なう auto-methanation(AM)現象[1]を発見している。H_2-O_2の燃焼反応が触媒層の効果的な内部加熱のエネルギー源となり、生成 CH_4を燃焼せずかつ外部加熱なしに反応が起動＆作動する現象である。そして、この AM 現象を活用し、スパイラル形構造体触媒を組み込んだラボスケールの2連式メタン化装置を構築し、その社会実装を見据えた実排出ガスの処理[2]を行なっている[2]。

本研究では、一度 AM 反応が起動した後は H_2-O_2 燃焼の内部加熱エネルギーもなしに作動する、自己自立型の新しいメタン化ルートを発見したので報告する。メタン化反応を経済的に実施する新しい変換ルートであり、加熱用の電力使用（CO_2排出係数：0.4～0.5 kg/kWh）がない、非 CO_2 排出の CH_4 変換技術である。

2. 実験

2.1 触媒調製とメタン化装置：触媒は、通常の含浸操作で得た Ni/CeO_2と Ru/CeO_2の各触媒(Ni,Ru:10wt%)である。実験には粒状タイプのものと、構造体化したものを用いた。構造体化の場合は、Ru/CeO_2粉末のスラリー液にハニカム担体(コージェライト製)を浸漬し、乾燥・焼成の工程を経て、触媒を所定量担持して構造体触媒を得た。メタン化反応試験には、通常の常圧流通式反応装置を用いた。なお、室温域の反応操作では反応場を断熱材で保温した。

2.2 反応操作：触媒の水素還元(500℃，1h)後、触媒層温度が室温状態(約 25℃)となったところで、原料ガス（組成 CO_2:H_2:O_2:N_2=10:46-50:3-5:balance）を流量 400～1000 ml/min で供給した。そして、メタン化反応が起動し安定な状態に達した後、原料ガス中の O_2 供給を停止し、その分を N_2 供給に切り替えた。反応場の入口と出口の温度を熱電対で測定した。

3. 結果及び考察

Fig.1は、ハニカム形 Ru/CeO_2触媒を用い、水素還元後に触媒層を室温状態とし、外部加熱をしないままに原料ガスを供給したときの CO_2転化率、及び触媒層入口部と出口部の温度の時間変化である。図から、原料ガスを供給してから入口温度と出口温度は直ちに240℃以上となっていることがわかる。CO_2転化率も約86％で、CH_4選択性は99％以上（全ての実験においても）であった。触媒層の温度はその後に時間とともに上昇したが、CO_2転化率にはあまり変化がなかった。外部加熱を行なわずとも、原料ガス中の H_2と O_2の燃焼反応によりメタン化反応が起動することがわかる。内部加熱による迅速で効率的なメタン化が進行している。

そして、転化率と温度がある程度安定した2h 経過の時点で、原料ガス中の O_2供給を停止した。その結果、燃焼反応が停止するので触媒層温度は低下するものの、短時間で温度は上昇に転じ、最終的には入口部約310℃と出口部約340℃で安定した。その間の CO_2転化率は、一度上昇してから緩やかに減少し、約88％で安定した。この状態においては、外部加熱も内部加熱もない自己発熱エネルギーで自立した反応が長く進行している。

また、粒状タイプの Ni/CeO_2 触媒を用いた場合でもこのような自己自立型メタン化反応は発現した。加熱のための電力を使うことなく(＝CO_2 排出の回避)、経済的で効率的な CH_4 変換技術が開拓できた。

[1] C. Fukuhara, S. Ratchahat, Y. Suzuki, M. Sudoh, R. Watanabe, *Chem. Lett.*, **48**, 196 (2019).
[2] 福原, 化学工学, **85**(5), 271-274 (2021); 触媒, **64**(1), 9-14 (2022).

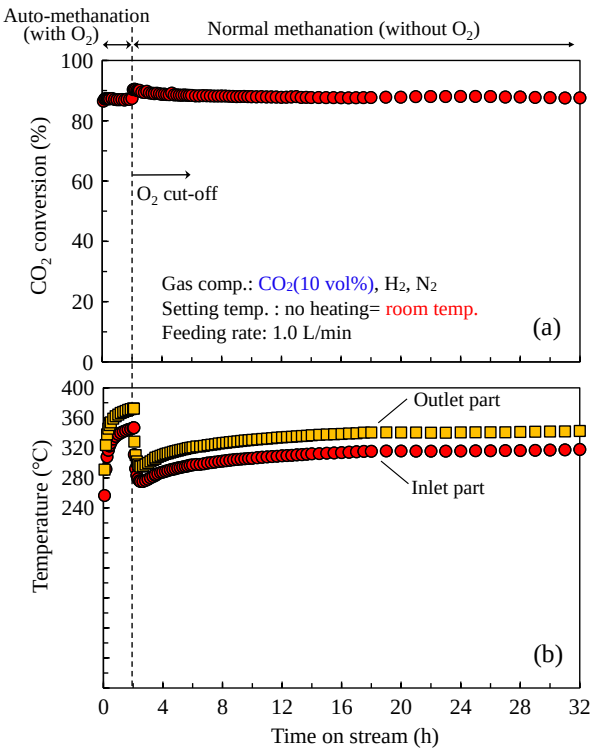


Fig.1 Self-processing methanation for (a) CO_2 conversion and (b) temperature profiles using honeycomb Ru/CeO_2 catalyst

二酸化炭素からのメタン変換のための担持ルテニウム触媒の調製条件の影響

（名古屋工大）　○三田剛志・西田吉秀・羽田政明

１．緒言

二酸化炭素（CO_2）のメタン（CH_4）への変換（メタネーション）はカーボンニュートラル化だけでなく、昨今のエネルギー問題の解決に有効である。メタネーションでは CO_2 の反応性の低さから触媒が必要であるが、300°C 以上の高温領域では CH_4 の平衡収率が低下するため [1)]、低温で高活性を示す触媒の開発が求められている。本研究では低温で高い活性を示すことが知られている担持 Ru 触媒の更なる高活性化を目指し、触媒活性に及ぼす調製パラメーター（Ru 原料塩、触媒処理雰囲気、担体）の影響を詳細に検討した。

２．実験

含浸法により担持 Ru 触媒を調製した。Ru 原料塩として $Ru(NO)(NO_3)_3$, $Ru_3(CO)_{12}$, $Ru(C_5H_7O_2)_3$ を用い、種々の金属酸化物担体に Ru 担持量が 1~5wt%となるように担持した。その後、乾燥試料を 500°C で水素還元もしくは酸化処理した。触媒評価には固定床流通式反応装置を用いた。触媒（100mg）に反応ガス（CO_2:H_2:He=1:4:95, Total=50mL/min）を流通させ、触媒層を 150°C から 300°C まで加熱した。ガス分析には GC-TCD を用いた。

３．結果・考察

まず、各 Ru 原料塩を ZrO_2 に 5wt%で担持した触媒のメタネーション性能を比較した。その結果、酸化処理後と比較して還元処理を行うことでいずれの触媒においても高い活性が発現し、これは還元処理により Ru 粒子が高分散するためであることがわかった。検討した Ru 原料塩の中では $Ru(C_5H_7O_2)_3$ を担持した触媒が高い活性を示したが、還元処理中に Ru 塩の飛散が確認された。そこで、飛散抑制のために Ru 担持量を 3, 1wt%へ低下させたところ、1wt%で Ru 塩の飛散が抑制され、CO 吸着量当たりの活性が高担持量の触媒と比較して向上した。次に、最適化した調製条件（$Ru(C_5H_7O_2)_3$, 1wt%, 還元処理）において複数の金属酸化物担体の使用を試みた。還元処理時では ZrO_2, CeO_2, Al_2O_3 を担体とした場合にのみ Ru 飛散が目視されず、一方で他の担体では Ru 担持量が 1wt%であっても Ru 塩の飛散が確認された。各担体の比表面積と Ru 塩の飛散の程度は相関しないことから、ZrO_2, CeO_2, Al_2O_3 が $Ru(C_5H_7O_2)_3$ を強く保持できる表面構造を有していると考えられる。さらに、担体が異なる触媒のメタネーション性能を比較したところ、ZrO_2 > Al_2O_3 > CeO_2 の順で高活性を示し、Ru 塩の飛散以外の要素が活性に強く影響を及ぼしていることが示唆された。（Fig. 1）。そこで、各触媒上に吸着した CO の IR スペクトルを比較したところ、高活性を示した Ru/ZrO_2 や Ru/Al_2O_3 では Ru サイトに吸着した CO 種が観察されたのに対し、低活性な Ru/CeO_2 では担体上に CO_2 として吸着することが分かった。以上の結果から、担持 Ru 触媒のメタネーション活性は Ru 原料塩、触媒処理雰囲気、担体に強く依存し、これらは Ru 分散性や表面状態に影響を及ぼすことが示唆された。

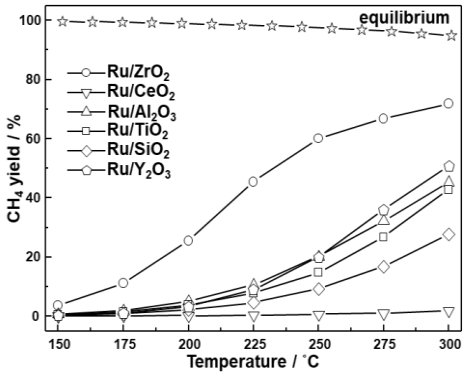


Fig. 1.　担体が異なる触媒の CH_4 収率の比較.

参考文献

1) Jiajian Gao et al, *RSC Adv.*, 2012, 2, 2358

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[2A05-2A08] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (7)

Chair:Satoshi Suganuma(Tottori Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 10:30 AM - 11:30 AM Room-A (12A Conf. room)

[2A05] Hydrogen Formation from Hot Spring Gas in Hokkaido

○Masaya Arai[1], Hirotoshi Sakagami[1], Noriyasu Okazaki[1], Masato Kida[1], Hirotsugu Minami[1], Kazuto Ohmori[2], Keiichi Hayashi[2], Takahiro Suzuki[2] （1. Kitami Institute of Technology, 2. Hokkaido Research Organization）

10:30 AM - 10:45 AM

[2A06] Direct methane reforming reaction – The role of alumina in iron-based catalysts –

○Yohei Sakurai[1], Koichiro Iwama[2], Noriyasu Okazaki[3] （1. Kitami Institute of Technology, Mechanical and Electrical Engineering Program, 2. Kitami Institute of Technology, Applied Chemistry Program, 3. Kitami Institute of Technology,Department of Bio-Environmental Chemistry）

10:45 AM - 11:00 AM

[2A07] Direct methane reforming reaction – Utilization of biomethane–

○Sho Fukushima[1], Kouichiro Iwama[2], Noriyasu Okazaki[3] （1. Kitami Institute of Technology, Mechanical and Electrical Engineering Program, , 2. Kitami Institute of Technology, Applied Chemistry Program, 3. Kitami Institute of Technology, Mechanical and Electrical Engineering Program）

11:00 AM - 11:15 AM

[2A08] Direct methane reforming reaction – Effect of coexisting gas–

○Rei Satoh[1], Kouichiro Iwama[2], Noriyasu Okazaki[3] （1. Kitami Institute of Technology, Mechanical and Electrical Engineering Program, 2. Kitami Institute of Technology, Applied Chemistry Program,, 3. Kitami Institute of Technology, Department of Bio-Environmental Chemistry）

11:15 AM - 11:30 AM

北海道内の温泉付随ガスからの水素生成

（北見工業大学*・北海道立総合研究機構**）○荒井 昌也*・坂上 寛敏*・岡﨑 文保*・木田 真人*・南 尚嗣*・大森 一人**・林 圭一**・鈴木 隆広**

1．緒言

温泉と共に湧出する温泉付随ガスにはメタンや二酸化炭素が含まれている場合が多いが，現在はこれらのガスは温室効果ガスとして大気中に放出されている。メタンは，地球温暖化係数が二酸化炭素の 20 倍以上であることから，温泉を汲み上げた際の付随ガスを大気放散せず，エネルギー資源としての利用が検討されている。メタン直接改質反応（DMR，$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$）[1]は，水素生成として主流になっているメタン水蒸気改質反応（$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$）とは異なり，二酸化炭素の生成を伴うことなくメタンから水素を生成する反応である。この時，副生成される炭素はナノカーボン（NC）であり機能性材料として利用することができる。そこで，本研究では，北海道内の温泉付随ガスを用いた DMR による水素生成について検討を行った。

2．実験

2.1　試料

温泉付随ガスは，2021 年に北海道立総合研究機構(道総研)との共同研究において道内自治体の 6 ヶ所（岩見沢市（北村），遠別町，新篠津村，苫前町，豊富町，羽幌町）の温泉から採取された。

2.2　実験方法

反応には，常圧固定床流通型装置を用いた。触媒には，沈着法を用いて調製した Fe_2O_3/Al_2O_3 を 0.1 g 使用した。触媒を石英管(内径 2.5 cm，長さ 100 cm)の中央に配置し，反応ガスの流量 30 ml/min，反応時間 180 min，反応温度 730 ℃の条件で反応を行った。反応時間 180 min のうち，初めの 30 min は純メタンを用い，30 min 後に温泉付随ガスに切り替えて反応を続けた。また，温泉付随ガスと生成ガスの分析にはガスクロマトグラフを使用し，活性はメタンから水素への転化率で評価した。

3．結果および考察

まず，採取した温泉付随ガスのガス組成を調べた。その結果，いずれの温泉付随ガスもメタンが主成分であり，80%を超える濃度で含まれていた。また，二酸化炭素はわずかに含まれているが，硫化水素については，検出されなかった。また，空気成分（窒素と酸素）についても検出され，岩見沢市（北村）と新篠津村からの試料中には 10%を超える濃度で含まれていた。続いて，これらの付随ガスを用いて DMR を行った。結果を図 1 に示す。比較のために純メタンのみを反応に用いた場合も合わせて示してある。いずれの温泉付随ガスを用いた場合も水素の生成が確認でき，Fe_2O_3/Al_2O_3 の DMR 活性は反応温度に達して約 65%のメタン転化率を示し，反応時間の経過と共にメタン転化率は徐々に減少した。180 min 後において岩見沢市(北村)，遠別町，苫前町，豊富町，羽幌町の温泉付随ガスは 40%を超えるメタン転化率を示し，新篠津村の温泉付随ガスは 40%を下回るメタン転化率を示した。純メタンのみを反応ガスに用いた場合は，180 min 後においておよそ 40%の転化率を示している。先に述べたように，新篠津村の温泉付随ガスに中には空気成分が多く検出され，特に酸素が 3%を超える濃度で検出されていたことから，この影響により 40%を下回るメタン転化率を示したものと考えている。

さらに，副生成された炭素(NC)についても回収した。回収した NC の走査型電子顕微鏡観察やラマン分光分析，電気抵抗率測定の結果から，導電性材料として十分利用できることがわかった。

参考文献

1）A. Tada, T. Matsunaga, N. Okazaki, Trans of the MRS-J, 33 [4] 1059 (2008).

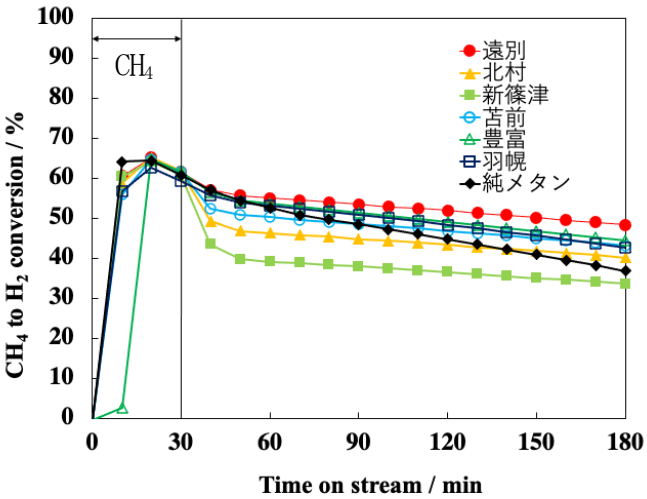


図 1　純メタンと温泉付随ガスの DMR 活性

メタン直接改質反応
–酸化鉄触媒におけるアルミナ添加効果–

（北見工大）○櫻井陽平・岩間廣一朗・岡崎文保

1. 緒 言

従来の水素製造プロセスである水蒸気改質法では一度に大量の水素を得られる代わりに二酸化炭素が副生される。メタン直接改質反応(DMR)は従来の水素製造法とは異なりメタンから直接炭素と水素に分解するため、二酸化炭素を排出せずに水素を製造でき、生成した炭素は繊維状ナノカーボンで機能性材料としての応用が可能である。現在 DMR の社会実装に向け、触媒コストの低い鉄系触媒での活性の検討が行われている。その中で助触媒として利用されているアルミナの種類についての研究報告は少ない。そこで本研究では、各アルミナを添加し、それぞれの活性の比較検討を行うことにした。

2. 実 験

2.1 触媒調製

物理混合法と沈着法にて精製した。物理混合法では $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ と尿素を撹拌加熱し分離・乾燥することで精製した Fe_2O_3 と各アルミナを重量比 3 : 2 の割合で遊星ボールミルにて調製した。沈着法では、物理混合法における $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ と尿素を撹拌加熱過程の段階でアルミナを添加した。アルミナには AKP-G015 (住友化学社製)、CATAPAL B (Vista Chem. 製)、JRC-ALO-3、JRC-ALO-2 (触媒学会参照触媒)を用いた。ただし、AKP-G015 は純度 99.9%の高純度アルミナ、CATAPAL B はベーマイト、JRC-ALO-3 はナトリウムを少量含むアルミニウム、JRC-ALO-2 は硫黄を少量含むアルミニウムである。

2.2 反応

反応装置として常圧固定床流通型反応装置を使用し、石英製の反応管の中央に触媒 0.1g を設置して反応ガスである CH_4 を 30mL/min で流し、各触媒を 730℃で 180 分間反応させ比較した。また、活性は CH_4 から H_2 への転化率で評価した。

3. 結果と考察

物理混合法で精製した触媒が沈着法で精製した触媒よりも最大活性が高い値を示した。添加したアルミナの中では AKP-G015 を添加した場合に最も高い活性を示した。また、反応の持続性については沈着法にて精製した触媒がより高く、沈着法にて精製した触媒が物理混合法にて精製した触媒を上回る炭素量を生成した。JRC-ALO-2 を添加した触媒は物理混合法にて精製した場合は活性を示さず(図１)、沈着法にて精製した触媒は活性を示したが、その他の種類のアルミナを添加したものと比較すると最大活性点の転化率にして 50 ポイント近く低い結果となった。これは JRC-ALO-2 に含まれている不純物である硫黄が原因であると考え、物理混合法で JRC-ALO-2 を添加した触媒の脱硫するために 800℃にて 4 時間焼成し、同条件で DMR をおこなった。その結果、反応開始から 90 分後に活性を示し始め、その後は沈着法精製触媒と近い反応の進行が見られた(図２)。そのため、DMR において硫黄は反応を阻害する不純物であることがわかった。

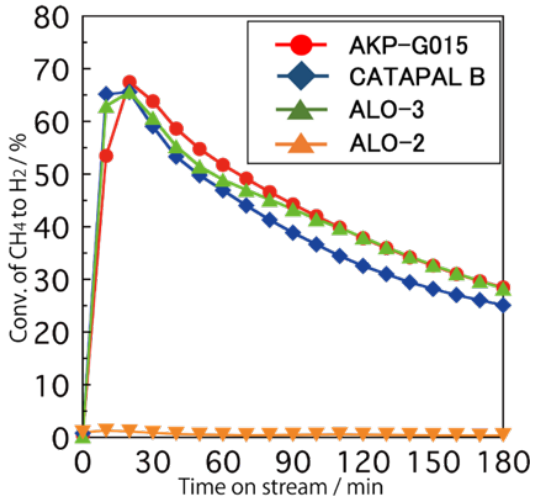


図１：物理混合法添加触媒別 DMR 活性比較

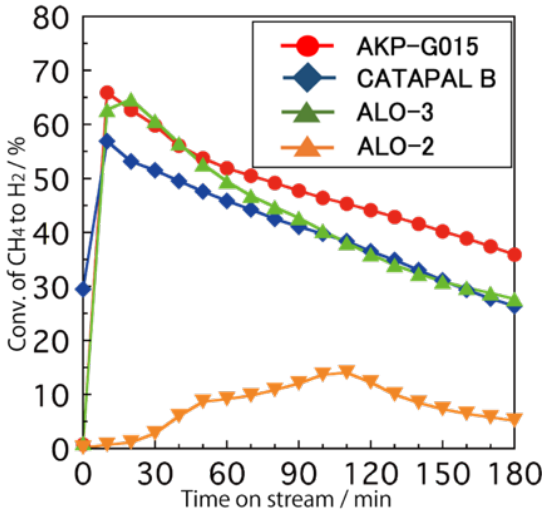


図２：沈着法添加触媒別 DMR 活性比較

謝辞

本研究の一部は、科学研究費助成事業基盤 C (20K05218)の助成により行われた。

メタン直接改質反応 – バイオメタンの利用–

（北見工大）○福島渚生・岩間廣一朗・岡﨑文保

1. 緒 言

メタン直接改質反応(DMR)は水素生成として主流になっているメタン水蒸気改質反応とは違い，二酸化炭素を副生成せずメタンから水素を生成する反応である．この時, 副生成される炭素はナノカーボン(NC)機能性材料として利用することができる．我々は，これまで DMR の原料ガスに純メタンを用いていたが，今回，再生可能エネルギーであるバイオメタンの利用を試みた．バイオメタンの組成は一般に概ねメタン 60%，二酸化炭素 40%である．そこで本研究では，Ni 系触媒を使用して，二酸化炭素共存化での DMR 活性，触媒の活性化方法を検討した．

2. 実 験

2.1 触媒

触媒調製は物理混合法を用い NiO/Al_2O_3 の混合比で 9:1, 8:2,1:1,4:6, 1:4,となるように調製した．物理混合法では，$Ni(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ と尿素の水溶液を撹拌しながら加熱し, 尿素を加熱分解し $Ni(OH)_2$ を生成した. その後, 各沈殿物を水洗, 110℃, 24h 乾燥させ, 空気中 500℃で 4 時間焼成し調製した. また, $Ni(OH)_2$ の焼成後に Al_2O_3 と遊星ボールミルで摩砕混合した.

2.2 反応 混合ガス組成はバイオメタンと同じ CH_4 60%、CO_2 40%とした．反応装置は常圧固定床流通型反応装置を用いた．石英製反応菅を横置きにし，中心部に触媒 0.1 g を薄く広げて置いた. 反応前に管内を反応ガスである CH_4 で置換し，原料ガスの流量を 30 ml/min に調節した後に，所定反応温度まで昇温する過程で触媒を還元・活性化させた．反応温度に達したと同時に原料ガスを CH_4 から混合ガスまたはバイオガスに切り替えて反応させた.生成ガスの分析にはガスクロマトグラフを使用し，反応温度に達した時刻を 0 分として 10min ごとにサンプリングし, 180 分間まで活性の経時変化を測定した. また, 活性は CH_4 から H_2 への転化率で評価した.

3. 結果と考察

初めに Ni 系触媒よりも安価である Fe 系触媒との比較を行うため、過去の報告で DMR において高活性を示したとされている沈着法で混合比が 3:2 となるように調製した Fe_2O_3/Al_2O_3 と物理混合法により 9:1 の混合比で調製された NiO/Al_2O_3 を使用し，原料ガスに脱硫前と脱硫後の北見市下水処理場で採取したバイオガスを用いて実験を行った結果，脱硫前のバイオガスを用いた場合では，Ni 系, Fe 系でどちらも活性を示さなかった.この要因にはバイオガスに含まれている H_2S が触媒毒として活性種である Ni, αFe を硫化し，反応を阻害したと考えられる．次に脱硫後のバイオガスを用いたでは、混合比 9:1 の NiO/Al_2O_3 の活性は現れたが, Fe_2O_3/Al_2O_3 は活性を示さなかった.酸化されやすい Fe はバイオガスに含まれている空気の中の酸素によって酸化され活性種を発現できなかったのではないかと推測した.

続いてバイオガス下で活性を示した Ni 系触媒の NiO と Al_2O_3 の混合比と反応温度をを変えたときの DMR 活性について検討した．混合ガスを用いて，CO_2 の共存割合を 10%から徐々に増加し,バイオメタンを想定した CO_2 40%の共存下においても，物理混合法で調製した 9:1，8:2，1:1，4:6，1:4 の混合比の NiO/Al_2O_3 全てに活性を示した.

反応温度 600℃, CO_2 40%共存下での混合比の違いによる DMR 活性を比較すると混合比 9:1, 8:2, 1:1, 4:6 の NiO/Al_2O_3 では差は確認されなかった．また，生成炭素量を比較すると，混合比 9:1，8:2，1:1，4:6 の NiO/Al_2O_3 は混合比による生成量の差はほとんどなく，炭素は 0.85g 以上生成された．しかし，混合比 1:4 では生成炭素量は 0.8g 未満と低下した．次に, 反応温度 650℃, CO_2 40%共存下での混合比の違いによる DMR 活性を比較すると 600℃の時に比べて活性が向上することが確認された．しかし，生成炭素量は減少する傾向が確認された．次に，反応温度 700℃，CO_2 40%共存下での混合比の違いによる DMR 活性を比較すると活性, 生成炭素量ともに減少する傾向が確認された．従って反応温度 650℃が最適と考えられる.

また，生成ガスの分析の結果から DMR 反応中に副生成物として CO と H_2O が生成している事が反応温度 600, 650, 700℃で確認された．CO の発生については混合ガス中の CO_2 が生成された H_2 によって還元されたことによる要因と，混合ガス中の CO_2 が酸化剤として働き，副生成された炭素の表面の非晶質部分を酸化したことによる要因が考えられる．これらによって発生した CO が DMR によって生成された H_2 とメタン化反応を起こすことにより H_2O が生成されたと推測した. この結果から, 反応温度 650℃下で Ni 含有量が少なく，高活性を維持でき，生成炭素量が多い混合比 4:6 の NiO/Al_2O_3 が CO_2 共存下での DMR に最も適していると言える.

4. 謝辞

本研究の一部は、科学研究費助成事業基盤 C (20K05218)の助成により行われた。

メタン直接改質反応 –共存ガスの影響–

（北見工大）○佐藤黎（さとうれい）・岩間廣一朗（いわまこういちろう）・岡﨑文保（おかざきのりやす）

1. 緒 言

メタン直接改質反応(DMR)は二酸化炭素を副生させずメタンから水素とナノカーボン(NC)を生成させる反応である．これまで過去メタン源には純メタンを利用しているが，社会実装に向けメタン源に再生可能エネルギーであるバイオメタンを使用することを検討していく必要がある．その前実験としてバイオメタン中に含まれる二酸化炭素や水蒸気などの共存ガスを純メタンに添加することでバイオメタンを再現した混合ガスを使用した．従来 Ni 系触媒を使用してきたが，社会実装のために触媒コストの低減が必要不可欠であるため本研究では Fe 系触媒を使用し，DMR 活性の検討行った．

2. 実 験

2.1 触媒 本研究で使用した触媒は沈着法を用いて，生成物である Fe_2O_3-Al_2O_3 の混合比が 3：2 となるように調製した．この触媒は $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$，尿素および Al_2O_3(住友化学社製)を加え，尿素を加熱分解し沈澱物を生成，その後沈殿物を吸引濾過により分離，水洗，乾燥させ，電気炉を用いて空気中 500℃で 4 時間焼成を行い，調製した．

2.2 反応 反応装置は常圧固定床流通型反応装置を用い，横置きの石英反応管の中央に触媒を均一に設置した．触媒重量を 0.1g，ガス流量は総量で 30ml/min，反応時間は各実験時の反応温度（700℃，730℃，750℃）に達した時間を 0min として，180min 間測定を行った．反応前に管内を反応ガス（CH_4）で置換し共存ガス（H_2O, CO_2）をそれぞれ反応開始 30min 後から添加して反応の比較検討を行った．また活性は CH_4 から H_2 への転化率とした．

3. 結果と考察

使用した鉄系触媒は CO_2 共存下において，メタン流通下で反応温度に達した時間と同時に CO_2 を添加した際は，活性を示さなかった．XRD 分析の結果，鉄種は酸化物のままであり，活性種である Fe が生成していないため，活性を示さなかったと考えられる．そこで Fe が十分に生成している，反応温度に達してから 30min 経過した後に CO_2 を添加し，その CO_2 濃度を 3%,5%,10%と変化させて DMR を行った．無添加とそれぞれの CO_2 濃度における DMR 活性を比較すると，CO_2 濃度 3%の添加において無添加時よりも高い DMR 活性を示した．DMR における失活原因の一つとして時間経過に伴い Fe の凝集による表面積の低下が考えられる．しかし，CO_2 を添加した際，凝集が抑制されるため活性が向上したと考えた．一方，CO_2 濃度 5%と 10%を添加した場合，最大活性を示した 20min 以降，活性が大きく低下した．これは、触媒の凝集抑制以上に Fe が CO_2 によって一部酸化され酸化物に戻るため，活性が大きく低下したと考えた．

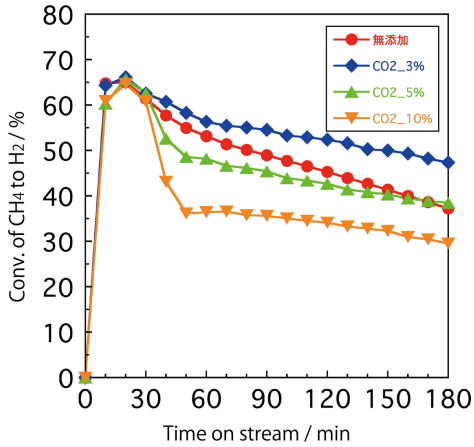


図 1：CO_2 添加時の DMR 活性比較

つぎに，H_2O のみ添加した際にも同様に反応温度に達してから 30min 経過後に添加した．しかし，無添加の活性と大きな差は見られないため，本実験条件において H_2O が DMR 活性に与える影響は少ないと考えられる．そのため，H_2O 濃度は3%で固定をし，共存の実験を行った．

前述の結果から，DMR 高活性を示した CO_2 濃度 3%の添加において，H_2O の添加による DMR 活性の影響を検討した．CO_2 の添加と同時に H_2O を 3%を加え DMR を行うと，80min 以降、CO_2 濃度 3%の添加よりも活性が緩やかに低下していった．無添加と H_2O, CO_2 共存下で比べると H_2O の影響よりも CO_2 の影響が大きく見られた．

反応後の触媒を SEM にて観察を行った結果，無添加時，共存ガス添加時と共に NC を確認できた．SEM 像より，NC 直径の平均を測定すると CO_2 の添加量が増えるほど直径も細くなることがわかった．

SEM 像を比較した結果，CO_2 を添加時の炭素は無添加と比較して炭素表面に欠損やなめらかさに欠けるものが多く見られた．これは CO_2 が酸化剤として働き，生成した NC を削ったためと考える．また，生成炭素性状比較としてラマン分光測定装置にて，生成炭素の G/D バンド比を比較した．これは CO_2 と H_2O がともに酸化剤として働いたため，NC を削り G/D バンド比が小さくなると考えた．また G/D バンド比を比較すると CO_2 の方が酸化剤として働く力が強いことも推測できる．

謝辞 本研究の一部は、科学研究費助成事業基盤 C (20K05218)の助成により行われた。

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[2A09-2A12] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (8)

Chair:Yutaka Amao(Osaka Metropolitan Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 1:00 PM - 2:00 PM Room-A (12A Conf. room)

[2A09] Design of Pt_1Co single atom alloy with high Pt mass activity for toluene hydrogenation reaction

○Takahisa Fujita[1], Akira Oda[1], Yuta Yamamoto[1], kyoichi sawabe[1], atsushi satsuma[1] （1. Nagoya university）

1:00 PM - 1:15 PM

[2A10] Carbon dioxide solid adsorbent properties under an electrostatic field

○Takumi Masuda[1], Kouki Saegusa[1], Kenshin Chishima[1], Hiroshi Sampei[1], Kota Murakami[1], Yasushi Sekine[1] （1. Waseda Univ.）

1:15 PM - 1:30 PM

[2A11] Catalyst development for carbon capturing from plasma processed gas of CO_2

○Daisuke Murata[1], Manabu Miyamoto[1], Yasunori Oumi[1], Shigeyuki Uemiya[1], Tsutomu Imai[1], Shinji Kambara[1] （1. Gifu University）

1:30 PM - 1:45 PM

[2A12] Photo-assisted chemical looping for CO_2 reduction using Pt-supported molybdenum suboxide.

○Taku Kishimura[1], Kazuki Kusu[1], Yasutaka Kuwahara[1,2], Hiromi Yamashita[1] （1. Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. JST PRESTO）

1:45 PM - 2:00 PM

トルエン水素化反応に対して高い Pt 質量比活性を示す Pt_1Co-単原子合金触媒の設計

(名古屋大) ○藤田 尭久・織田 晃・山本 悠太・沢邊 恭一・薩摩 篤

1. 緒言

水素社会の実現に向け，水素キャリアの利用に関心が集まっている．その一つとしてメチルシクロヘキサン (MCH) / トルエン系の水素化・脱水素化がある．トルエンから水素キャリアとしての MCH への水素化には高表面積担体上に Pt ナノ粒子を分散させた担持触媒が有効である[1]．特に，2.0 nm 程度の粒子径で多く形成する plane site が高い触媒活性を示す[2]．しかし，Pt は希少且つ高価であるため，その使用量の削減が望まれている．Pt ナノ粒子の分散度を上げるだけでは省貴金属化に限界があるため，新たな触媒設計指針が必要不可欠である．

省貴金属化の他のアプローチとして，安価な卑金属を用いた反応場設計がある．しかし，卑金属ナノ粒子上では水素解離の活性化障壁が高いため，水素化効率が悪い[3]．そこで，本研究では貴金属単原子と卑金属ナノ粒子から成る単原子合金触媒に着目した．卑金属表面上の貴金属単原子は水素解離に対して高い活性をもち，スピルオーバーを介して解離水素を卑金属表面に供給することで高い水素化効率を発揮する．そのため，不飽和炭化水素や不飽和アルデヒド，バイオマスなどに対して優れた水素化触媒性能が数多く見出されてきた[3, 4]．しかし，安定な芳香族の水素化に有効な単原子合金触媒の設計例はない[4]．

本研究では，2.0 nm 程度にサイズ制御された Co ナノ粒子表面に Pt 単原子を合金化することで，Pt ナノ粒子触媒よりも圧倒的に高い Pt 質量比活性を有する反応場を設計できることを示す．

2. 実験

2-1. 触媒調製 ルチル型チタニア (r-TiO_2, JRC-TIO16) に担持された 6 wt%の Co ナノ粒子に Pt 硝酸塩水溶液 (0.1 wt%) を滴下し，ナノ粒子表面原子を Pt 原子でガルバニック置換した．以後，Pt_xCo_y/r-TiO_2 (x は Pt 担持量, y は Co 担持量) と表記する．比較触媒として，r-TiO_2 (JRC-TIO16) に $Pt(NO_3)_2$ を含浸，200 ℃で 1 時間大気焼成することで 2.0 wt% Pt/r-TiO_2 (以後，Pt_x/r-TiO_2 と表記する) も得た．

2-2. トルエン水素化反応試験 50% H_2 ガス流通下，200 ℃で 1 h 水素還元した触媒 10 mg に対して，125 ℃で反応ガス (0.8% toluene/ 50% H_2/ Ar) を流し，反応開始後，70 分後の出口ガス濃度をガスクロマトグラフィー (GC-BID)を用いて分析した．

3. 結果および考察

$Pt_{0.03}Co_{6.0}$/r-TiO_2 の収差補正 HAADF-STEM により，Co ナノ粒子上で Pt 単原子の存在を確認した (**Fig. 1A**)．更に，Pt L_{III}-端 XAFS，及び CO-FTIR の分光学的解析を併用し，Pt 単原子合金の形成を確認した．**Fig. 1B** に $Pt_{0.03}Co_{6.0}$/r-TiO_2, $Co_{6.0}$/r-TiO_2, 及び $Pt_{2.0}$/r-TiO_2 のトルエン水素化活性を示す．$Pt_{0.03}Co_{6.0}$/r-TiO_2 のトルエン水素化速度は $Co_{6.0}$/r-TiO_2 の 27.3 倍であった．この結果は，担持 Co ナノ粒子表面に極少量 (≒0.03 wt%) の Pt 単原子を固定化することでトルエン水素化活性が飛躍的に向上することを示している．$Pt_{0.03}Co_{6.0}$/r-TiO_2 の Pt 質量比活性は担持 Pt ナノ粒子触媒 ($Pt_{2.0}$/r-TiO_2) の 19.1 倍であった．Pt 量を 1/19 にしても同じ活性が得られるので、省貴金属化が可能となる．

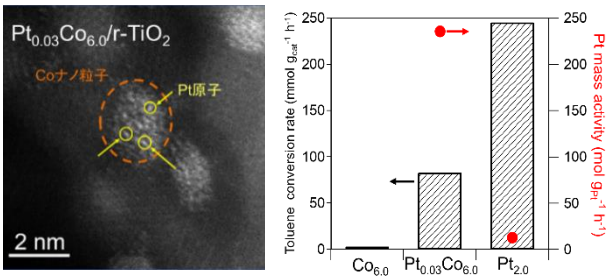


Fig. 1 (A) Pt_1Co-単原子合金触媒の HAADF-STEM 像．(B) 各触媒のトルエン水素化速度 (棒グラフ) 及び，Pt 質量比活性 (点)．

Fig. 2 に Pt 単原子合金ナノ粒子の粒子径と Pt 質量比活性の関係を示す．粒子径は Co 担持量 (1.0, 3.0, 6.0, 10.0 wt%) で制御し，解析は HAADF-STEM 観察により行った．粒径が 1.8 nm 以下の領域では粒子径の増加に伴い Pt 質量比活性が劇的に向上した．一方，1.8 nm 以上の領域では活性はほぼ一定となった．この結果は，2.0 nm 程度にサイズ制御された Co ナノ粒子表面への Pt 単原子の合金化が高活性触媒の設計に重要であることを意味する．先行研究でも粒子径制御の重要性が主張されている[2]．約 2.0 nm 以上の粒子径で多く形成する plane site が高い触媒活性を示す．これはトルエンの phenyl 基が 3〜4 原子から成るアンサンブルサイトに好んで吸着し，反応が進行するためである．類似の粒子サイズ効果が本系でも表れていると予想される．

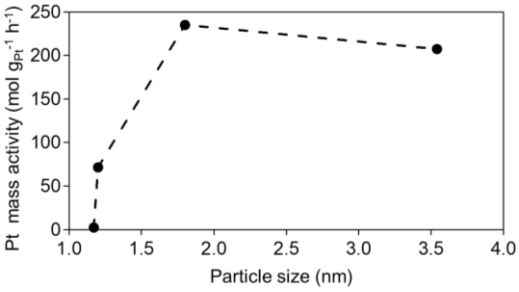


Fig. 2 Pt 単原子合金ナノ粒子の粒子径と Pt 質量比活性の関係．

[1] R. Atsumi et al., *Appl. Catal. A*, **590**, 117374 (2020).
[2] K. Murata et al., *Appl. Catal. A*, **629**, 118425 (2022).
[3] X. Zhang, et al., *Nat. Commun.*, **10,** 5812 (2019).
[4] R.T. Hannagan et al., *Chem. Rev.*, **120**, 12044 (2020).

静電場印加時の二酸化炭素固体吸着材特性

（早稲田大学）　○増田拓海・七種紘規・千島健伸・三瓶大志・村上洸太・関根 泰

1.緒言

化石燃料の燃焼などによる大気中の二酸化炭素(CO_2)量の増加は地球温暖化や気候変動などの環境問題を引き起こしている．CO_2 排出量の削減に有力な方法として CO_2 の回収，貯蔵技術(CCS)がある．CO_2 の回収方法には，固体吸着材および液体吸収剤等が広く研究されてきた．しかしながら，CO_2 の吸着と脱着しやすさにはトレードオフの関係があり，性能改善には温度と圧力の制約が伴う．

この課題を解決するために，電場による CO_2 吸脱着制御に注目した．Sun らは，電場印加をすることで層状窒化ホウ素(BN)の CO_2 吸着性能が変化し，電場制御が CO_2 吸脱着の調整に有効であることを示した．しかし，電場制御に適した無機固体材料は未解明である．そこで，本研究では CO_2 の吸着や転換に広く研究されている酸化セリウム(CeO_2)に異種カチオンを置換させ，様々な無機固体材料の電場制御による吸着特性の変化を比較した．

2.実験

DFT 計算には Vienna Ab initio Simulation Package を用いた．交換相関汎関数として Perdew-Burke-Ernzerhof を用いた．CeO_2 のバルクおよびスラブモデルにおける k 点はそれぞれ(5×5×5), (1×1×1)とした．また，核緩和における収束閾値は 10^{-5} eV とした．すべての構造最適化計算においてはスピンおよびファンデルワールス力を考慮して DFT-D3 法を適用した．Ce の 4f 軌道について 5.0 eV の U パラメータを設定した．また，静電場印加についてはスラブ表面に垂直な方向に x= -0.50, -0.10, 0.00, 0.10, 0.50 eV Å^{-1} の電位勾配を設定した．計算モデルは CeO_2 (1 1 1)面の 4×4×3 層とし，z 軸方向に真空層を 20 Å 導入して，下一層を固定した．検討した置換モデルでは，計算モデルの最表面における Ce2 原子をカチオン(Ba, Ca, Ga, La, Sc, Sr, Y, Zr)に置換したものを用いた．

3.結果および考察

計算の結果，ドープした CeO_2 に正の電場を印加した際, 表面が負に帯電することで吸着は安定化し，負の静電場を印加した際，不安定化した．また，ドーパントごとに電場印加による吸着エネルギーの変化量は異なった．そこで，違いが生じる要因について検討を行った．支配因子として，電場印加による CO_2 - 吸着材間の電子移動, CO_2 分子の構造変化, そして吸着材表面の構造変化の 3 つが考えられる．以上の因子が考慮できるモデルを作成し，各因子の影響を検討した．結果，ドーパントごとに CO_2 - 吸着材の電子移動のしやすさが異なることが主な要因であると分かった．最後に，ドーパントによる電子移動のしやすさが異なる要因について検討した．ここで，金属酸化物について，カチオンの電気陰性度が小さいほど，酸素原子の電荷は負に大きく，ルイス塩基性が強くなることが知られている [2]. そのため，ドーパントの電気陰性度と吸着エネルギー変化を比較した．その結果，電気陰性度の小さいカチオンほど吸着エネルギー変化が大きくなる傾向が見られ，より高い CO_2 分解能を示すことが明らかとなった．

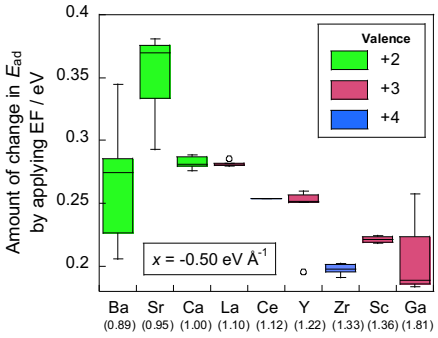


図 1　電場印加時(-0.50 eV Å^{-1})におけるドーパントの吸着エネルギー差と電気陰性度の関係

1) Q. Sun *et al.*, *Nanoscale*, **9** (2017) 19-24.
2) 田中虔一，“触媒講座 10 元素別触媒便覧”，第 1 版，地人書館 (1967)，p.788.

CO_2 プラズマ処理ガスからの炭素捕集用触媒の開発

(岐阜大)○村田 大介・宮本 学・近江 靖則・上宮 成之・今井 勉・神原 信志

1. 緒言

CO_2からの固体炭素生成は、CO_2の長期固定化を容易にするだけでなく、CO_2の有効利用にも繋がる。CO_2 固体炭素化技術は、溶融塩電解 [1]やメタンドライリフォーミングを活用した例 [2]が報告されている。我々は既報 [2]を参考に、大気圧プラズマにより CO_2 を分解し($CO_2 \rightarrow CO + 1/2O_2$)、その排ガスに触媒を作用させ CO 不均化反応($2CO \rightarrow C + CO_2$)を起こすことで CO_2の固体炭素化を行う反応システムの開発を試みた。本研究では、炭素捕集用触媒に注目し、炭素捕集温度やプラズマによる CO_2分解率が炭素収率に及ぼす影響を評価した。

2. 実験

2.1 触媒の調製

担体には日本アエロジル(株)製の AEROSIL®200 を用いた。硝酸ニッケル(II)六水和物を蒸留水に溶解させ上記担体に加え、含浸法により Ni を 50 wt.%担持した。一晩乾燥し、空気下 600℃で 3 h 焼成した後、粒径を 355~500 μm に成形した。

2.2 活性試験

Fig. 1 に反応装置図を示す。プラズマ反応場の後方には、脱酸素剤(鉄粉と水の混合物)および脱水剤(シリカゲル)を設置し、炭素捕集場には CO および CO_2 のみを含む排ガス(CO_2 プラズマ処理ガス)を供給できるようにした。

炭素捕集場において、石英管に触媒 0.1 g と珪砂 1.0 g の混合物を充填して触媒の水素還元処理を 600℃で 1 h 行った後、炭素捕集温度を所定の温度に設定した。次に、プラズマ反応場において CO_2 流量 10~50 mL_{-STP}/min、印加電圧 14~20 kVpp で CO_2 プラズマ分解を行い、その排ガスを炭素捕集場へ供給した。炭素捕集後ガスの流量は石鹸膜流量計で、組成は GC-TCD で分析した。試験前後の触媒の重量増加分を炭素析出量とし、炭素捕集場入口における CO および CO_2 に対しての炭素収率を算出した。

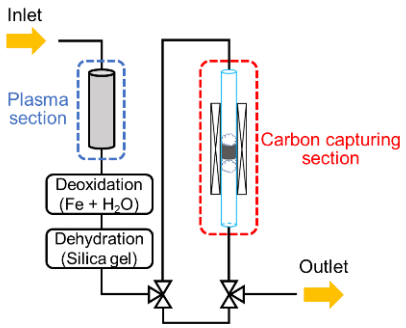


Fig. 1 Schematic diagram of reaction apparatus.

3. 実験結果および考察

Table 1 に炭素捕集温度および CO_2 分解率を変化させた場合の炭素収率を示す。まず、炭素捕集温度が炭素収率に及ぼす影響を評価した。炭素収率は 500℃で最大となり、600℃では大幅に低下した。熱力学的な要因に加え、600℃の場合は SEM 観察において反応性の低い不定形炭素の析出が見られたため、炭素により触媒表面が被覆され失活したことで収率が低下したと推測される。次に、プラズマ反応場における CO_2分解率が炭素収率に及ぼす影響を評価した。CO_2分解率の上昇に伴い炭素収率は上昇したが、これは分解率上昇に伴う CO 供給濃度の増加のみならず、*W/F* も増大していることに起因すると推測される。

Table 1 Carbon yield at various temperatures and various CO_2 decomposition rates.

CO供給濃度※ [%]	*W/F* [$g_{-cat.}$ min/mol]	炭素捕集温度 [℃]	炭素収率 [%]
52.2	112	400	10.5
52.3	112	500	12.3
52.2	112	600	4.5
28.6	45	500	2.6
35.3	112	500	4.0
46.6	112	500	12.1
56.5	224	500	22.9

※ 炭素捕集場入口における濃度

また、CO_2 プラズマ処理ガスからの炭素捕集は、既報 [2]のようなメタンドライリフォーミング反応後ガスからの炭素捕集と比較すると、炭素収率が低い結果となった。原因として、CO_2 プラズマ処理ガスには脱酸素剤で取り切れなかった O_2 や CO_2 といった酸化性ガスの成分が多く、触媒が失活しやすい環境にあるためだと考えた。今後、H_2 などの共存ガスが炭素収率に及ぼす影響を評価する必要がある。

4. 結言

CO_2 プラズマ処理ガスに触媒を作用させることで CO_2 固体炭素化を行う反応システムの開発を試みた。炭素捕集温度は 500℃付近が最適であり、分解率の上昇に伴い炭素収率は上昇することが確認できた。

1) T. Kikuchi, *et. al.*, *Electrochim. Acta*, **100**(30), 293-299 (2013)
2) C. Fukuhara, *et. al.*, *Chem. Eng. J. Adv.*, **5**, 100057 (2021)

Pt 担持モリブデン亜酸化物触媒を用いた光ケミカルルーピングによる CO_2 還元

（大阪大*・さきがけ**）○岸村 拓*・楠 和樹*・桑原 泰隆*,**・山下 弘巳*

1. 緒言

CO_2 の基礎化成品への変換手法の確立が必要とされている。変換可能な物質の中でも CO はメタノールや種々の炭化水素の原料となるため工業的に有用である。H_2 を用いて CO_2 から CO を生成する逆水性ガスシフト(RWGS)反応を環境負荷の少ない 200 °C 以下で駆動する触媒として、Pt を担持したモリブデン亜酸化物(Pt/H_xMoO_{3-y})が報告されている[1]。また、本触媒は表面プラズモン共鳴由来光吸収を示し、触媒に可視光を照射することで触媒活性の向上が期待できる。しかし、吸熱反応である RWGS 反応の平衡転化率は低温では低く非効率である。この問題を解決するために CO_2 と H_2 を交互に流すケミカルルーピングが利用できないかと着想した。本研究では Pt 担持モリブデン亜酸化物を用いて低温(~200 °C)、常圧下、可視光照射下で、ケミカルルーピングを利用した RWGS 反応を検討した。

2. 実験

モリブデン酸化物(MoO_3)を分散した水溶液に K_2PtCl_4 前駆体および尿素を加え、90 °C で撹拌後、遠心分離にて洗浄、乾燥することにより Pt(3 wt%)を担持した。得られた粉末を 200 °C で H_2 還元処理を行うことで Pt 担持モリブデン亜酸化物(Pt/H_xMoO_{3-y})を調製した。触媒のキャラクタリゼーションとして XRD, H_2-TPR, TG, UV-vis-NIR, XAFS 測定などを行った。触媒反応は、流通系反応装置を用いて流通ガスを CO_2, H_2, Ar と切り替えて行った。可視光照射時は、反応装置上部の石英窓より Xe ランプを用いて可視光照射(λ > 450 nm)しながら行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に H_2 気流中または CO_2 気流中での Mo K-edge In situ XAFS 測定の結果から求めた Mo の価数変化を示す。Mo の価数が H_2 流通下で減少し、CO_2 流通下で増加が確認された。よって Mo 酸化物中に形成される酸素欠陥の生成と消失を介して RWGS 反応が進行していることが確認された[2]。ケミカルルーピングを用いた RWGS 反応では CO_2 流通下で CO が生成し、その生成速度は緩やかに低下した(Fig. 2)。これは Fig. 1 で見られた Mo の緩やかな酸化に対応していると考えられる。また、可視光照射により CO 生成速度が増加することが確認され、表面プラズモン共鳴に基づく光吸収による触媒活性の向上が認められた。以上の結果より、可逆なレドックス能を有する Pt 担持モリブデン亜酸化物(Pt/H_xMoO_{3-y})を用いたケミカルルーピングにより RWGS 反応を駆動できること、更に可視光照射により CO 生成速度が向上することが示された。

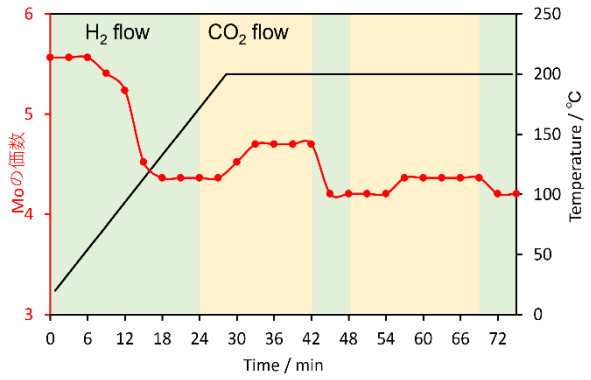


Fig. 1 The change of oxidation state of Mo species in Pt/H_xMoO_{3-y}(200) catalyst during in situ XAFS measurement.

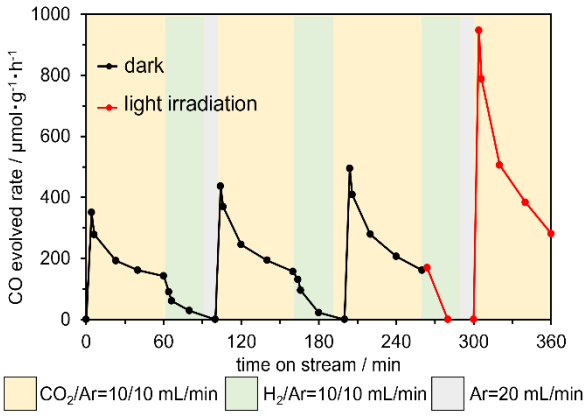


Fig. 2 CO evolved in the reverse water gas shift reaction chemical looping over Pt/H_xMoO_{3-y}(200) with and without visible light irradiation (λ > 450 nm).

1) H. Ge, Y. Kuwahara, K. Kusu, H. Yamashita, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 13898 (2021).
2) Y. Kuwahara, T. Mihogi, K. Hamahara, K. Kusu, H. Kobayashi, H. Yamashita, *Chem. Sci.*, **12**, 9902 (2021).

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[2A13-2A17] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (9)

Chair:Kakeru Fujiwara(Yamagata Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 2:15 PM - 3:30 PM Room-A (12A Conf. room)

[2A13] Synthesis of CaO-based composite oxides from iron &steel making slags and their applications in CO_2 capture

○Yasutaka Kuwahara[1,2], Aiko Hanaki[1], Hiromi Yamashita[1] （1. Osaka University, 2. JST PRESTO）

2:15 PM - 2:30 PM

[2A14] Effect of Cr addition to PdAg binary alloy catalysts on hydrogen production from formic acid

○Tatsuya Fujita[1], Kohsuke Mori[1], Hiromi Yamashita[1] （1. Graduate School of Engineering, Osaka University,）

2:30 PM - 2:45 PM

[2A15] Formic Acid Synthesis by CO_2 Hydrogenation using Pd Nanoparticle Catalyst modified with GaO_x

○Kohsuke MORI[1], Hiroto Hata[1], Hiromi Yamashita[1] （1. Osaka University）

2:45 PM - 3:00 PM

[2A16] Fluoride-catalyzed Synthesis of Formic Acid and Methanol from CO_2 and Waste Silicon

○Ken Motokura[1,2], Kaiki Nakao[2], Chihiro Nakagawa[2], Yuichi Manaka[3,2] （1. Yokohama National University, 2. Tokyo Institute of Technology, 3. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology）

3:00 PM - 3:15 PM

[2A17] Eco-friendly synthesis of polyurethane raw materials from 1 atmosphere of CO_2

○Katsuhiko Takeuchi Takeuchi[1], Ming-Yu Chen[1], Hiroki Koizumi[1], Kazuhiro Matsumoto[1], Norihisa Fukaya[1], Yoong-Kee Choe[1], Shinji Shigeyasu[2], Seiji Matsumoto[2], Satoshi Hamura[2], Jun-Chul Choi[1] （1. AIST, 2. Tosoh Corporation）

3:15 PM - 3:30 PM

鉄鋼スラグを原料とした CaO 系酸化物複合体への転換と CO_2 回収への応用

（大阪大*・さきがけ**）○桑原（くわはら） 泰隆（やすたか）*,**・花木（はなき） 愛子（あいこ）*・山下（やました） 弘巳（ひろみ）*

1. 緒言

製鉄産業では、高炉で鉄鉱石を還元する過程で高炉スラグが、転炉で銑鉄を精錬し鉄鋼を生産する過程で転炉スラグがそれぞれ副生成される。これらスラグの大部分はセメントやコンクリートなどの原料として再利用されているが、転炉スラグは FeO 含有量が多い特異な組成を持つため高炉スラグに比べて再利用が難しく、新しい利用法の開発が求められている。我々は最近、高炉スラグを CaO-多孔質シリカ複合体へと変換するプロセスを開発するとともに、複合体に含まれる結晶性 CaO の特性を利用した CO_2 吸着への応用を行っている [1]。転炉スラグを原料にして同様の CO_2 吸着材が合成できれば、転炉スラグの有効利用につながるとともに、CO_2 回収貯留(CCS)に必要な CO_2 吸着材を鉄鋼産業から安価かつ大量に供給できる可能性がある。本研究では簡便なプロセスにより転炉スラグから CaO 系酸化物複合体を合成し、その CO_2 吸着性能について評価した [2]。

2. 実験

転炉スラグを 3 mol/L のギ酸を用いて溶解させた。この溶液に細孔形成剤(Pluronic P123)を加え、100 °C で 24 h 加熱し、蒸発乾固して水分を取り除き、600 °C で焼成することにより、転炉スラグ由来金属成分を全て含んだ CaO-Fe_3O_4-SiO_2 複合体(Cslag CFS)を合成した。ギ酸に代えて、3 mol/L の硝酸、塩酸でも同様に合成し、酸の影響を調査した。試料の構造は XRD, N_2 吸脱着測定, TEM, STEM-EDX により評価した。CO_2 吸脱着性能は、熱重量分析装置を用い、700 °C, 10% CO_2/N_2 流通下での試料の重量変化を測定することで評価した。

3. 結果および考察

XRD 測定では、高角度側に $CaCO_3$(CaO)と Fe_3O_4 由来の回折パターンが、低角度側にメソポーラスシリカの規則配列に由来するピークが確認された。N_2 吸脱着測定より比表面積は約 64 m^2/g、細孔径は 12 nm と見積もられ、原料の転炉スラグと比べて高い比表面積およびメソ細孔を有していることが分かった。さらに、TEM 観察では、形状とコントラストが異なる 3 種類の粒子が観察された。STEM-EDX および電子線回折から、結晶性の CaO 粒子と Fe_3O_4 粒子、非晶質 SiO_2 を主成分とする粒子が観察された(Fig. 1)。これらのことから、転炉スラグを原料として CaO-Fe_3O_4-SiO_2 複合体が得られたことがわかった。

CO_2 吸着性能を評価したところ、転炉スラグを用いて合成した試料は 700 °C にて可逆的に CO_2 を吸脱着できることが確認された(Fig. 2)。単位重量当たりの CO_2 吸着量は 0.234 g-CO_2/g であり、溶解酸として硝酸や塩酸を用いた場合にはこのような高い CO_2 吸着量は得られなかった。高炉スラグを原料とした場合と比べると、CO_2 吸着量は約 1.2 倍に向上し、繰り返し吸脱着試験における再利用性も向上した。これは原料の転炉スラグに含まれる CaO 成分が多かったことに加え、SiO_2 成分が少なく、高温使用時に不活性なカルシウムシリケート相の生成が抑制されたためだと考えられた。

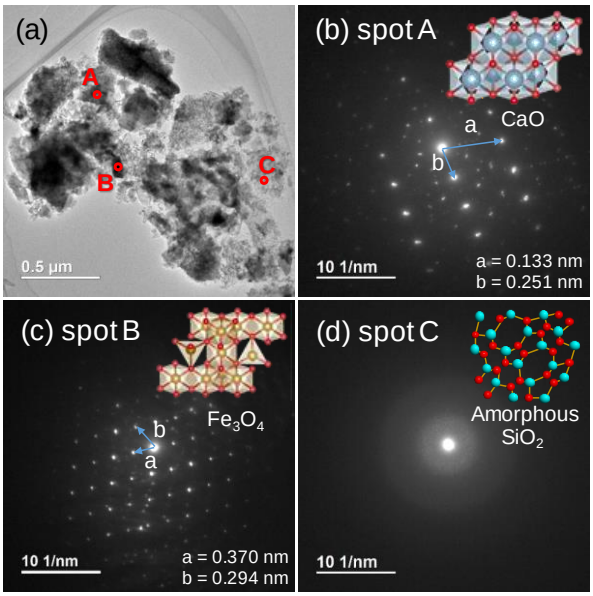


Fig. 1 (a) STEM image of Cslag CFS and SAED images for (b) spot A, (c) spot B, and (d) spot C, respectively.

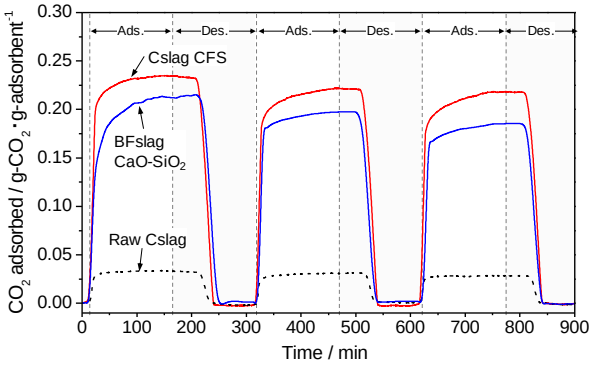


Fig. 2 CO_2 adsorption/desorption test using CaO-Fe_3O_4-SiO_2 composite synthesized from converter slag (Cslag CFS), CaO-SiO_2 composite synthesized from blast furnace slag (BFslag CaO-SiO_2), and raw converter slag (Adsorption: 700 °C in 10% CO_2/N_2 for 150 min, Desorption: 700 °C in N_2 for 150 min).

1) Y. Kuwahara, A. Hanaki, H. Yamashita, *Green Chem.*, **22**, 3759 (2020).
2) Y. Kuwahara, A. Hanaki, H. Yamashita, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **10**, 372 (2022).

ギ酸からの水素生成反応における PdAg 二元系合金触媒への Cr 添加の効果

（大阪大）○藤田達也・森浩亮・山下弘巳

1. 緒言

ギ酸(HCOOH)は、安価で爆発性がなく、常温で液体であるため、貯蔵・輸送が容易であることから水素エネルギーキャリアとして注目されている。ギ酸を水素キャリアとして用いるためには、ギ酸を高効率に分解し、水素を生成する触媒の開発が必要とされている。我々は、PdAg ナノ粒子担持アミン修飾メソポーラスカーボン(MSC)触媒がギ酸分解反応において優れた活性を示すことを報告している[1)]。本研究では、PdAg 合金ナノ粒子への第 3 元素添加により、さらなる活性向上を目指した。

2. 実験

アミノ基修飾した MSC 担体上に Pd の前駆体($Pd(NO_3)_2$)、Ag の前駆体($AgNO_3$)、$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 等の第 3 元素前駆体を含侵担持し、$NaBH_4$ による化学還元を行うことで PdAgM/amine-MSC (M=Cr, Mn, Ni, Co, Fe, Zn, Ga, Cu)を調製した。触媒のキャラクタリゼーションとしては HAADF-STEM 観察、XAFS 測定などを行った。

ギ酸分解反応は、シュレンク管に触媒 50mg、10M のギ酸を投入し、75°C で反応させ行った。水素生成量の定量には、ガスビュレットを用いた発生ガス定量装置を用い、反応開始時からのガスシリンダー内の水面減少量から気体発生量を測定し、反応活性を評価した。

3. 実験結果および考察

ギ酸分解反応において、PdAg/amine-MSC 触媒に第 3 元素として Cr, Mn, Ni, Co を添加したとき活性の向上が見られた。特に Cr を添加したとき最も効果的であり、PdAg と比較して活性が約 1.6 倍向上し(Fig. 1)、初期ターンオーバー頻度(TOF) = 6898 h^{-1} という優れた活性を示した。HAADF-STEM 観察からナノ粒子が担体上に高分散に担持できており、EDX マッピングから Pd,Ag,Cr が同じ位置に存在していること、カーボン担体を均一にアミノ基修飾できていることが確認できた(Fig.2)。

また、XAFS 測定より、Pd と Ag は合金化しており、Cr は 3 価の酸化物として PdAg 合金ナノ粒子表面に存在していることがわかった。

重水素同位体効果から、PdAg 合金ナノ粒子への Cr 酸化物修飾により C-H 結合の開裂の過程が促進されていること、H_2-D_2 交換反応により、H_2 脱離の過程が促進されていることがわかった。また、DFT 計算からも Cr 酸化物修飾により、PdAg のときよりも電子リッチな Pd 種が形成され、それにより C-H 結合の開裂、および H_2 脱離の過程が促進されていることが示唆された。

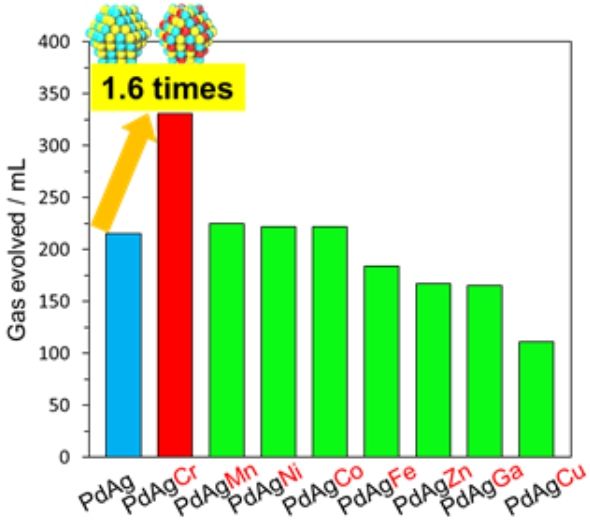


Fig. 1 The catalytic activity of ternary alloy catalyst supported on amine-MSC in H_2 production from formic acid

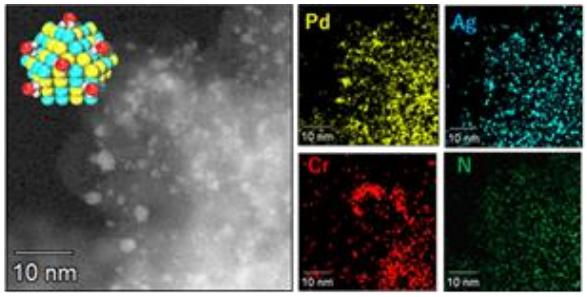


Fig. 2 STEM image and EDX mapping of PdAgCr supported on amine-MSC

1) S. Masuda, K. Mori, Y. Futamura, H. Yamashita, *ACS Catal.* **8**, 2277–2285 (2018)

GaO_x 修飾 Pd ナノ粒子触媒を用いた CO_2 水素化によるギ酸合成

(大阪大工) ○森（もり） 浩亮（こうすけ）・畑（はた） 拓仁（ひろと）・山下（やました） 弘巳（ひろみ）

1. 緒言

高密度の液体水素キャリアを安全に貯蔵・運搬し、必要に応じて高効率に水素を発生させる水素貯蔵・発生システムが有望視されている。中でもギ酸は毒性が低く、高い安定性をもち、脱水素に必要なエネルギーも低く理想的な水素キャリアに成り得る。さらに二酸化炭素の水素化($CO_2 + H_2 \rightarrow HCOOH$)により合成できる事から、再生可能な水素エネルギーキャリアとしても注目されている。我々は、酸化物クラスター修飾という新たな手法を提案し、活性金属ナノ粒子触媒の電子状態制御に基づく触媒活性の向上を目指している。本研究では、CO_2 からのギ酸合成に活性な Pd ナノ粒子を第 13 族元素(Ga, Al, B)の酸化物クラスターで表面修飾することで、触媒活性の向上を検討した。

2. 実験

担体である g-C_3N_4 (CN)に Pd 前駆体として Na_2PdCl_4 水溶液および $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ 等の第 13 族元素前駆体を加え含浸担持したのち、$NaBH_4$ による化学還元を行い Pd@GaO_x/CN 等の触媒を調製した。ギ酸合成には反応容器としてオートクレーブを用い、触媒 10 mg、H_2 ガスおよび CO_2 ガス各 1MPa、1M の $NaHCO_3$ 水溶液を封入して 100 ºC で撹拌することで反応を行った。

3. 結果および考察

Pd@GaO_x/CN の HAADF-STEM 像から、5 nm 程度の均一なナノ粒子が CN 上に高分散に担持されている様子が観察された(Fig. 1a)。EDX 元素マッピング(Fig. 1b-d)、XAFS 等の分析結果より、Pd ナノ粒子近傍に GaO_x が存在していることが分かった。ギ酸合成反応において、第 13 族元素の添加はいずれも触媒活性を向上させた。特に、Pd@GaO/CN が最も高い活性を示し、表面露出 Pd 当たりの TON は Pd/CN の約 6 倍であった(Fig. 2)。HD 交換反応(H_2+D_2→HD)の反応速度定数 K_{HD} から水素開裂能を評価したところ Ga 修飾により水素開裂能が向上していることが明らかになった。また、理論計算から第 13 族元素修飾は Pd 表面に電荷の不均衡を生じさせ(Fig. 3)、水素開裂ステップだけでなく、HCO_3^-の吸着も促進させていることが示された。

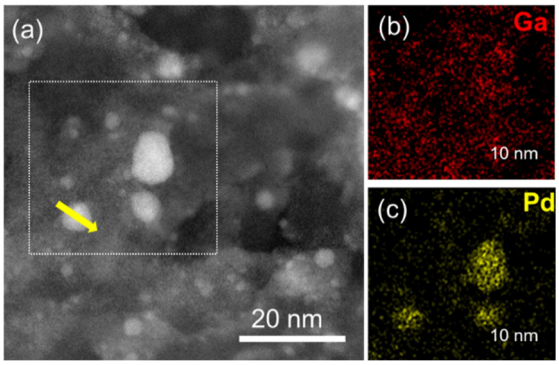


Fig. 1 (a) HAADF-STEM image of PdGa/CN, (c) and (c) EDX mapping of Pd and Ga.

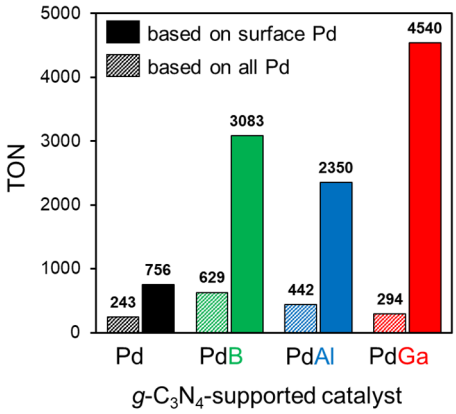


Fig. 2 TON in the CO_2 hydrogenation to FA

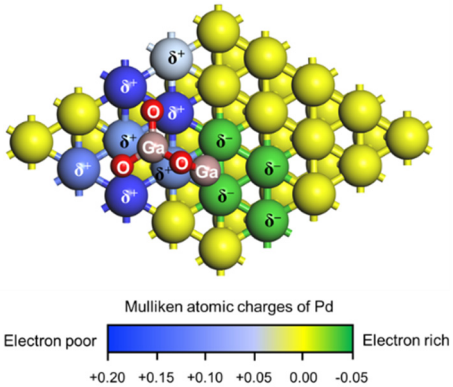


Fig. 3 Atomic charge of Pd@GaO_x/CN

フッ化物触媒による CO_2 と廃棄金属ケイ素からのギ酸・メタノール合成

（横国大[*]・東工大[**]・産総研[***]）○本倉 健[*,**]・中尾 海輝[**]・中川 智尋[**]・眞中 雄一[**,***]

1. 緒 言

二酸化炭素（CO_2）の還元的変換反応によるギ酸やメタノールの合成が注目されている。還元反応には還元剤が必須であり、水素（H_2）を還元剤とする触媒反応系が多数報告されている。[1] 一方で、ヒドロシラン（R_3Si-H）を用いる CO_2 の還元反応に関しても研究が進展しており、金属錯体触媒や有機分子触媒が報告されてきた。[2]

本研究では、ヒドロシランによる CO_2 還元における反応機構に基づき、金属ケイ素（Si）の還元剤としての活用を着想した。金属ケイ素は太陽光パネルの廃棄・リサイクル工程において回収できる可能性がある。太陽光パネルのほとんどはシリコン型であり、シリコンは重量当たり 2~3%を占める。[3] 国内における将来の電源構成の目標値として太陽光発電は 14～16%（2030 年度）であり [4]、太陽光パネルの耐用年数から考えて、2050 年には世界で 60-78 メガトンのパネルが廃棄されると見積もられている。[5]

当研究室では、ジシラン（R_3Si-SiR_3）を用いる CO_2 の還元反応において、tetrabutylammonium fluoride (TBAF) が有効な触媒となることを見出している。[6] 反応機構として、Si-Si 結合の切断と Si-H 種の系中での発生、この Si-H 種による CO_2 のギ酸への還元が推定される。そこで、CO_2 還元反応において、ジシランと同様に Si-Si 結合を有する金属ケイ素の活用を検討した。[7]

2. 実 験

シリコンとして太陽光パネル製造工程で廃棄されるもとの同等の Czochralski 単結晶シリコンを用いた。このシリコンウエハをアルミナ乳鉢を用いて粉砕し、篩を用いて粒子径を整えた。触媒反応では、シリコン粉末に、10 mmol の水を添加し、任意の圧力の CO_2 雰囲気下、触媒量の TBAF と DMSO 溶媒を加え、加熱攪拌を行った。反応の生成物は GC-MS、GC-FID および ^{1}H NMR を用いて定性・定量した。

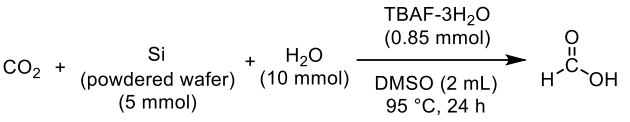
3. 結果および考察

まず、種々のフッ化物塩を用いて常圧 CO_2 と 40 μm 以下に整粒したシリコン粉末との反応を行った。0.05 mmol の TBAF を用いると常圧 CO_2 雰囲気・95℃において 0.5 mmol 以上のギ酸の生成が確認された。一方で、他のアニオンをもつ TBA 塩では反応は全く進行しなかった。フッ化物としては、フッ化セシウム、フッ化カリウムを用いたときもギ酸の生成が確認された。また、水を添加しない場合、ギ酸はほとんど生成しなかった。

生成したギ酸が CO_2 由来であることを確認するため、$^{13}CO_2$ を用いる反応を実施した。反応液の ^{1}H NMR 測定結果から、生成したギ酸のホルミル基に結合した水素のシグナルの分裂が確認された。これは、^{1}H-^{13}C カップリングに由来する。その他、^{13}C NMR, GC-MS 測定より、ギ酸に ^{13}C が導入されていることが確認され、CO_2 がギ酸へと還元されていることが示された。

ギ酸の収率向上を目指し、反応器にステンレス製オートクレーヴを用いて CO_2 量を制限・CO_2 を加圧して実験を行った（Table 1）。条件検討の結果、CO_2 基準の収率は最高で 68%まで向上した。

Table 1. CO_2 conversion reaction catalyzed by TBAF with powdered silicon as a reducing agent



Reactor	CO_2 (atm)	Formic acid (mmol)	Yield based on CO_2 (%)
Autoclave	1.0	0.82	68
Autoclave	5.0	1.05	17
Autoclave	9.2	1.75	16

触媒量と添加剤の最適化によるメタノールの合成、および反応後の固体の XPS 分析に基づく反応機構に関しても、発表において報告する。

参考文献

1) W.-H. Wang, Y. Himeda, J. T. Muckerman, G. F. Manbeck, E. Fujita, *Chem. Rev.* **115**, 12936 (2015).
2) Q. Liu, L. Wu, R. Jackstell, and M. Beller, *Nat. Commun.* **6**, 1 (2015); R. A. Pramudita and K. Motokura, *Green Chem.* **20**, 4834 (2018).
3) M. Peplow, *ACS Cent. Sci.* **8**, 299 (2022).
4) https://www.enecho.meti.go.jp/about/pamphlet/ (資源エネルギー庁)
5) S. Weckend, A. Wade, G. A. Heath, End of Life Management: Solar Photovoltaic Panels, IRENA And IEA-PVPS, 2016.
6) K. Motokura, M. Naijo, S. Yamaguchi, A. Miyaji, T. Baba, *Chem. Lett.* **44**, 1464 (2015).
7) R. A. Pramudita, K. Nakao, C. Nakagawa, R. Wang, T. Mochizuki, H. Takato, Y. Manaka, K. Motokura, *Energy Adv.* **1**, 385 (2022).

1 気圧 CO_2 を原料とした環境調和的なポリウレタン原料合成

（産業技術総合研究所*・東ソー株式会社**）
○竹内 勝彦*・陳 銘予*・小泉 博基*・松本 和弘*・深谷 訓久*・崔 隆基*・重安 真治**・松本 清児**・羽村 敏**・崔 準哲*

１．緒言

我々の研究グループでは、再生・再利用が可能な反応剤である $Si(OMe)_4$ と、$Zn(OAc)_2$/phen （phen = 1,10-phenanthroline）触媒を用いることで、アミンと CO_2 からポリウレタン原料前駆体として期待される有機カルバメート（RNHCOOR’）を環境調和的に合成する手法を開発した[1]。しかし、この手法では高い CO_2 圧力（50 atm）と長い反応時間（150 °C、24 時間）が必要であり、工業プロセスに展開するためには反応効率を大幅に改善する必要があった。本発表では、この $Si(OMe)_4$ および $Zn(OAc)_2$/phen 触媒を用いたカルバメート合成反応について、実験と計算の両面から反応機構を明らかにし、その結果に基づいて反応系を改良することで、反応効率の大幅な向上に成功したことを報告する（図１）[2]。

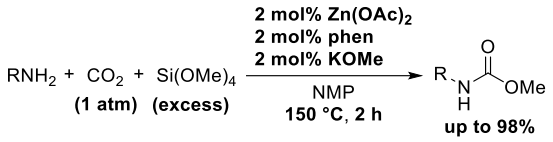


図１． １気圧 CO_2 からの有機カルバメート合成

２．実験

$Zn(OAc)_2$、phen、アニリンを CO_2 加圧下で反応させることで、反応中間体として想定していた亜鉛カルバメート錯体 Zn(OAc)(OC(=O)NHPh) (**1**)の別途合成を検討した。また、DFT 計算による反応経路探索を行った。さらに、中間体 **1** の反応性調査と DFT 計算による反応経路探索から明らかとなった律速段階の情報を元に、反応系の改良に取り組んだ。

３．結果および考察

まず、Zn(OAc)(OC(=O)NHPh) (**1**)の合成・単離に成功した（図２）。次に、**1** が $Si(OMe)_4$ と化学量論的に反応し、有機カルバメートを与えることを明らかにした。さらに、DFT 計算から、この **1** と $Si(OMe)_4$ との反応が触媒サイクルの律速段階であること、不安定な五配位ケイ素種を経由して反応が進行することを見出した。

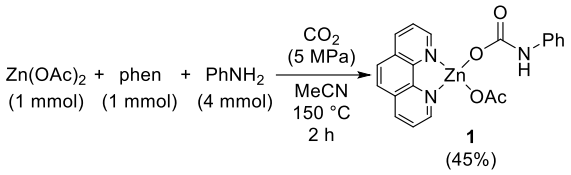
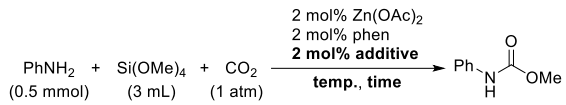


図２．亜鉛カルバメート錯体中間体 **1** の別途合成

そこで、この律速段階を加速するために、溶媒量の $Si(OMe)_4$ を使用したところ、CO_2 圧力を 1 気圧に低減することに成功した（表 1、entry 1）。続いて、反応を加速するために、反応温度を下げて添加剤の探索を行ったところ、$Si(OMe)_4$ と反応して活性な五配位ケイ素種を与えることが知られている KOMe や KF を加えると反応が加速された（表 1、entries 3, 4）。さらに、KOMe の良溶媒である NMP を添加すると反応がより加速された（表 1、entry 5）。最終的に、CO_2 圧力 1 気圧、反応時間 2 時間、反応温度 150 °C という反応条件で、有機カルバメートを高収率で合成することに成功した（表 1、entry 6）。また、本手法は工業的に重要なポリウレタン原料であるジカルバメートの合成にも適用可能であった。

表１．カルバメート合成の反応条件最適化



entry	additive	temp. (°C)	time (h)	yield (%)[a]
1	-	150	6	91
2	-	130	3	22
3	KOMe	130	3	62
4	KF	130	3	46
5	KOMe + NMP (2 mL)	130	3	96
6	KOMe + NMP (1 mL)	150	2	96

[a]Yields were determined by ^{1}H NMR analysis using mesitylene as an internal standard.

・謝辞
本研究成果ははカーボンリサイクルファンド 2021 年度研究助成の支援によって得られたものである。

・参考文献

[1] Q. Zhang, H.-Y. Yuan, N. Fukaya, H. Yasuda, J.-C. Choi, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 1501.
[2] K. Takeuchi and J.-C. Choi et al., *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 18066.

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[2A18-2A21] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (10)

Chair:Keigo Tashiro(Seikei Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 3:45 PM - 4:45 PM Room-A (12A Conf. room)

[2A18] Feasibility Study of DME Synthesis Process Using Waste Gas as Feedstock and CO2 Reduction

○Shinsei Shiotani[1], Kazuhiro Takeda[1], Kaoru Takeishi[1] （1. Shizuoka University）

3:45 PM - 4:00 PM

[2A19] Development of visible light-driven synthesis system from carbon dioxide to produce unsaturated dicarboxylic acid

○Mika Takeuchi[1], Masanobu Higashi[2], Yutaka Amao[1,2] （1. Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University, 2. Research Center for Artificial Photosynthesis (Recap), Osaka Metropolitan University）

4:00 PM - 4:15 PM

[2A20] One-pot synthesis of ingredients of biodegradable polymer from CO_2 and acetone using bio/visible-light absorption dye

○Yu Kita[1], Masanobu Higashi[2], Yutaka Amao[2] （1. Graduate School of Science, Osaka City University, 2. Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka Metropolitan University）

4:15 PM - 4:30 PM

[2A21] Development of the photochemical CO2 fixation reaction on the aromatic amine

○Kyosuke Gomi[1], Takeshi Matsumoto[1], Shuhei Yasuda[1], Junko N. Kondo[1], Toshiyuki Yokoi[1] （1. Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology）

4:30 PM - 4:45 PM

廃棄物処理ガスを原料とするDME製造プロセスの実現可能性とCO_2削減の検討

（静大工）○塩谷 真生・武田 和宏・武石 薫

1. 緒言

化学プラントを始めとする大規模プラントにおいてCO_2削減は重要な課題である。廃棄物処理場から出る排ガスは各成分ガスに分けられたのち工業利用する際、多量のCO_2を排出し、多くのエネルギーを消費する。そこで、これら排ガスを原料とし他の有用な物質を製造するプロセスが実現できれば省エネルギー、資源の有効活用化の観点から非常に有意義である。

DME（ジメチルエーテル）は、燃焼時のクリーンさや、水素と一酸化炭素や二酸化炭素があれば合成できるという原料調達の幅広さから注目されている次世代燃料である。また、物性がLPガスと類似しており、既存インフラ技術が流用できる点も優れている。

廃棄物処理ガスを原料とし、DMEの製造を行えるプロセスが実現すれば、資源の有効利用化や昨今のエネルギー問題の解決に対して寄与することができる。しかし、このプロセスの実現に向けた実現可能性の検討については未開拓である。

そこで本研究では廃棄物処理ガスを原料とするDME製造プラントの実現可能性とそれによるCO_2削減について検討する。

2. 実験方法

検討を行うにあたって、プロセスシュミレーターのHYSYS[1)]を用いた。HYSYS内でプロセスを作成し、その結果からプラントのコスト推算やCO_2排出量の調査を行うことで、プロセスの経済面、環境面からの実現可能性の評価した。

3. 結果

設計したプロセスのPFD(Process Flow Diagram)を図1に示す。

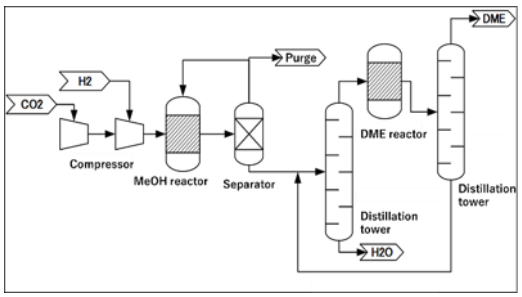


図 1 設計したプロセスのPFD

プロセスの設計結果およびCO_2排出量の主要結果を表1に示す。またプラントコストを表2に示す。

表 1 プロセス主要結果

Raw material CO2	1690 kmol/h
Raw material H2	7500 kmol/h
DME production	781 kmol/h
DME purity	99 mol%
CO2 emissions	611 kmol/h

プラントのコスト推算にはBare Module Cost Estimation法[2)]を用いた。この推算法では、機器購入コストに、圧力や機器材料による影響を考慮した係数をかけることで機器の設置コストを算出する。そこへプラント建設時の予備費用を足してプラント建設コストとする。

これを用いて設計したプラントの建設費を推算したところ表2に示すようになった。

表 2 プラントコスト

Process vessel	$3,811,928
Heat exchanger	$5,374,384
Electronic pump	$93,763
Electronic compressor	$53,819,432
Bare modure cost	$63,099,508
Plant construction	$74,457,419

表2よりプロセスのコストのうち、コンプレッサーにかかる費用が最も多いとわかった。また、CO_2排出量についても、コンプレッサーの占める割合が6割であった。これは本プロセスが非常に高圧であるためである。

4. 結言

廃棄物処理ガスを用いたDME製造プロセスの設計と評価を行った。今後は様々な条件のプロセスについて同様にプロセスの設計とそのコストやCO_2排出量の調査を行い、実現可能性に向けた課題を明らかにしていく。

参考文献

1)AspenHYSYS, https://www.aspentech.com/ja/products/engineering/aspen-hysys

二酸化炭素を原料とする可視光駆動型不飽和ジカルボン酸の合成系構築

（大阪公大）○竹内（たけうち） 未佳（みか）・東（ひがし） 正信（まさのぶ）・天尾（あまお） 豊（ゆたか）

1. 緒 言

フマル酸は不飽和ポリエステル樹脂や生分解性高分子として知られているポリブチレンサクシネートの原料である極めて有用な不飽和ジカルボン酸である。現在、フマル酸は石油資源を原料に用いて合成されているため製造過程における多量の CO_2 排出が問題とされており、持続可能な社会実現の観点からは、より環境負荷の少ないフマル酸合成法の開発が求められている。これらの背景より本研究では、可視光を駆動力に用いて地球温暖化の原因物質である二酸化炭素をバイオマス由来化合物であるピルビン酸へと固定し、L-リンゴ酸を経てフマル酸を合成することを試みた。熱力学的に安定な二酸化炭素の固定には効果的な触媒を選択する必要があり、本研究では温和な条件下でも高い選択性を持つ生体触媒に着目した。脱炭酸リンゴ酸脱水素酵素（MDH）は補酵素 NADH 存在下でピルビン酸への炭酸固定反応を触媒し L-リンゴ酸を生成する。フマラーゼ（FUM）は L-リンゴ酸脱水反応を触媒しフマル酸を生成する。なお、すでに図 1（a）に示す、MDH および FUM を用いたピルビン酸および二酸化炭素を原料とするフマル酸合成に成功している [1]。図 1（a）では、MDH の補酵素 NADH が高価であるにもかかわらず犠牲還元剤として働いており、再度 NAD^+ を NADH へと還元することが求められる。そこで、NADH の再生に可視光駆動型酸化還元系（図 1（b））を適用し、電子供与体としてトリエタノールアミン（TEOA）、可視光増感剤として水溶性亜鉛ポルフィリン（ZnTPPS）、触媒として［Cp*Rh（bpy）（H_2O）］$^{2+}$（Cp*：1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル、bpy：2,2'-ビピリジル）を用いて NAD^+ を NADH へと還元する [2]。本研究では、図 1（a）および（b）に示す反応を連結させ、可視光を照射することで二酸化炭素およびピルビン酸からフマル酸をワンポットで合成する可視光駆動型フマル酸合成系の構築を目指した（図 1）。

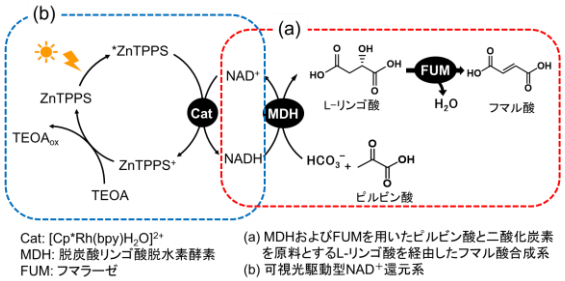


図 1. 二酸化炭素およびピルビン酸を原料とした可視光駆動型ワンポットフマル酸合成系

2. 実 験

ピルビン酸 Na（5.0 mM）、$MgCl_2$（5.0 mM）、TEOA（0.2 M）、[Cp*Rh(bpy)H_2O]（10 μM）、ZnTPPS（10 μM）、NAD^+（0.5 mM）、$NaHCO_3$（100 mM）、MDH（0.70 U）、FUM（0.50 U）を含む pH 7.8 の 500 mM HEPES-NaOH 緩衝液を 5 mL 調製した。反応溶液を凍結脱気し、気相を CO_2 ガスで置換した後に反応温度を 30 ℃にし 250 W ハロゲンランプを用いて可視光を照射することで反応を開始した。生成した L-リンゴ酸およびフマル酸はイオンクロマトグラフを用いて定量・分析した。

3. 結果と考察

照射時間とともに反応中間体である L-リンゴ酸およびフマル酸が増加し、特にフマル酸は 5 時間後まで定常的に生成した（図 2）。さらに 25 時間後のフマル酸生成濃度を調べたところ 94 μM まで増加した。この結果は、MDH および可視光照射により NAD^+ から生成した NADH を用いて二酸化炭素およびピルビン酸から L-リンゴ酸が生成し、続いて FUM の触媒機能により L-リンゴ酸が脱水されることでフマル酸が生成したことを示している。

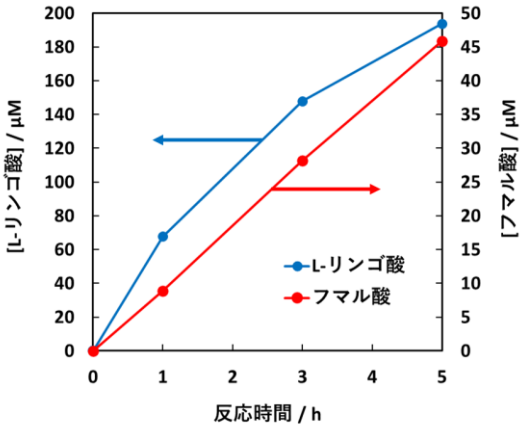


図 2. 可視光駆動型フマル酸合成系における L-リンゴ酸およびフマル酸生成濃度の経時変化

1) M. Takeuchi, Y. Amao, *React. Chem. Eng.*, 2022, Advance Article DOI: 10.1039/D2RE00039C
2) E. Steckhan, S. Herrmann, R. Ruppert, J. Thommes, C. Wandrey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 29, 388 (1990)

生体/可視光吸収色素を用いた CO_2 およびアセトンから生分解性高分子原料のワンポット合成

（大阪市大*・大阪公大**）○紀太（きた） 悠（ゆう）*・東（ひがし） 正信（まさのぶ）**・天尾（あまお） 豊（ゆたか）**

1. 緒言

二酸化炭素を資源として捉え、有用な化学品へと変換する CCU 技術は、気候変動だけでなく枯渇資源問題に対する解決策の一つとして注目されている。熱力学的に安定な二酸化炭素を有機分子へと固定するには、有用な触媒を選定する必要があり、アセトンカルボキシラーゼ（AC）は二酸化炭素をアセトンに固定可能な生体触媒である。

当研究室では、AC および 3-ヒドロキシ酪酸脱水素酵素（HBDH）を含む酵素抽出液を利用し、二酸化炭素およびアセトンから生分解性高分子材料である 3-ヒドロキシ酪酸をワンポットで合成可能な反応系を報告した [1]。しかしながら、HBDH の天然補酵素 NADH は高価であるにも関わらず、AC の触媒作用により生成したアセト酢酸の還元反応に伴い NAD^+ へと酸化される。そこで本研究は、可視光利用により NAD^+ から NADH へ還元可能な可視光駆動型 NADH 再生系に着目し [2]、可視光駆動型 NADH 再生系に HBDH を添加することでアセト酢酸から 3-ヒドロキシ酪酸が合成可能な光還元系の構築に成功した（図 1. (a)）。さらに、AC およびアセト酢酸光還元系を連結し、二酸化炭素およびアセトンから 3-ヒドロキシ酪酸が合成可能な光化学系を構築した（図 1）。最終的に、炭素源として HCO_3^- でなく火力発電排気ガスに含まれる CO_2 濃度と同程度の $CO_2 : N_2$ 混合ガス（15% : 85%）を図 1 の系に適用することで低濃度 CO_2 ガスから直接 3-ヒドロキシ酪酸の合成を試みた。

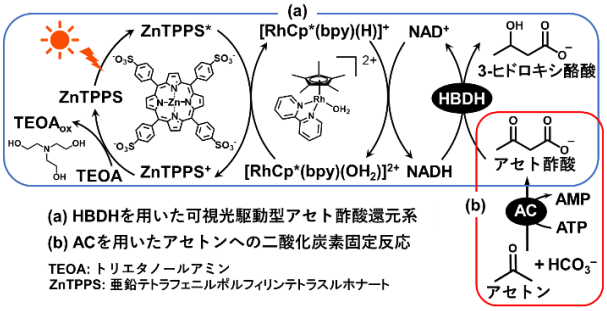


図 1. 生体/光触媒利用による二酸化炭素およびアセトンを原料としたワンポット可視光駆動型 3-ヒドロキシ酪酸合成系

2. 実験

アセトン（0.50 mM）、$NaHCO_3$（50 mM）、ATP•2Na（2.0 mM）、$MgCl_2$（5.0 mM）、TEOA（0.20 M）、ZnTPPS（50 μM）、$[RhCp^*(bpy)OH_2]^{2+}$（5.0 μM）、NAD^+（2.0 mM）、酵素抽出液（AC: 0.051 U、HBDH: 0.47 U）を含む pH 7.0 の 500 mM HEPES-NaOH 緩衝液 5.0 mL にハロゲンランプを用い可視光を照射することで反応を開始した。

3. 結果および考察

反応溶液に可視光を照射したところ、図 2 に示すように可視光照射 2 時間まで定常的にアセト酢酸濃度が増加した後減少するのに対し、3-ヒドロキシ酪酸濃度はシグモイド曲線的に増加した。これは AC の触媒作用によって生成したアセト酢酸が、NADH 再生系で生成した NADH を利用し、HBDH の触媒作用により最終的に 3-ヒドロキシ酪酸へと変換されたことを意味している。光照射 7 時間で 407 μM の 3-ヒドロキシ酪酸が生成し、アセトンの 81%が 3-ヒドロキシ酪酸へと変換されており、ワンポットで二酸化炭素およびアセトンから 3-ヒドロキシ酪酸が合成可能な光化学系の構築に成功した。

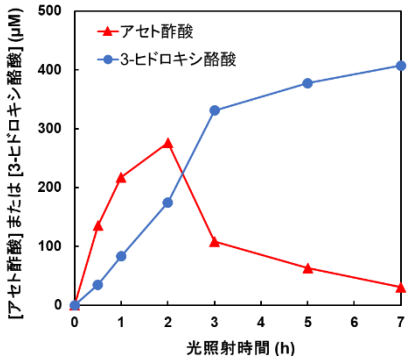


図 2. 光照射時間に対するアセト酢酸および 3-ヒドロキシ酪酸濃度変化

1) Y. Kita, R. Fujii, Y. Amao, *Sustain. Energy Fuels*, 投稿中.
2) S. H. Lee, J. H. Kim, C. B. Park, *Chem. Eur. J.*, **19**, 4392 (2013).

芳香族アミン上での光化学的 CO_2 固定化反応の開発

（東京工業大科学技術創成研究院）○五味（ごみ） 杏介（きょうすけ）・松本（まつもと） 剛（たけし）・保田（やすだ） 修平（しゅうへい）・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

近年，CO_2 が安価・低毒性，および入手容易な次世代型炭素源として有望視されており，水素化による還元型 C1 生成物等への変換反応が精力的に研究されている.[1] 一方，それらと同様に注目される技術の一つが，種々の有機化合物と CO_2 との反応による CO_2 固定化反応である．これまでに, Rh 錯体触媒共存下での熱反応によるベンゼンからの安息香酸合成 [2]や，イミン系配位子を持つ貴金属錯体，または芳香族化合物を光増感剤として用いた種々の置換オレフィン類の光化学的カルボキシル化 [3] が報告されている．これらはいずれも重要な反応であるが，量論量の塩基または還元剤の併用が不可欠であり，種々の犠牲試薬併用を必要としない高原子効率な反応開発が望まれている.[4] 張らは，常圧 CO_2 下での種々の二置換芳香族アミンの光反応により，対応する芳香族カルボン酸が得られることを報告した.[5] これらは塩基・還元剤フリーな $C(sp^2)$–H の直接的カルボキシル化として重要であるものの，二置換芳香族に限定され，基質汎用性の点で改善の余地を残す.

本研究では一置換芳香族アミンであるアニリンの CO_2 雰囲気での光反応に注目し，犠牲試薬フリーな光 CO_2 固定化反応の開発，および触媒探索を目的に研究を行った.

2. 実 験

耐圧光反応器にアニリン，内部標準としてのドデカン，および脱気した溶媒を導入し，CO_2 中室温下で Hg-Xe 光源を用いた光照射を行なった．反応後の反応混合物を ^{1}H NMR, GC-MS, GC(FID)により分析し,アニリン残存量，および生成物種とその生成量を評価した (図 1).

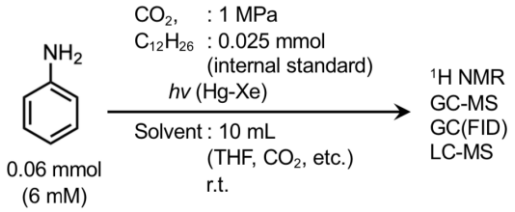


図 1. CO_2 雰囲気下でのアニリンの光反応.

3. 結果と考察

THF 中、CO_2 下でアニリンに対し白色光を 24 時間照射した後の混合物の GC-MS 測定により得られたクロマトグラムおよび MS スペクトルを図 2 に示す．保持時間 9.2 分の MS スペクトルでは, m/z = 119 に親イオンピークを持つ特徴的パターンが確認された．フェニルイソシアネート (PhNCO)のそれとの類似性から，光反応中または GC-MS での分析中に PhNCO が生成したことが示唆された(図 2). 同様のクロマトグラフおよび MS スペクトルは，アニリンのアルゴン下での光照射，および CO_2 中暗条件下での反応後生成物中からは確認されず，CO_2 の共存と光照射がフェニルイソシアネートの形成に必須であることを確認した．本反応混合物中からは $C(sp^2)$–H がカルボキシル化された生成物（例，アントラニル酸）は観測されず，本反応条件において，アニリンは二置換芳香族アミンとは異なる反応性を有することが示唆された．励起光の波長を 290 nm±10 nm に限定したところ，副反応が抑制され，フェニルイソシアネート派生物であるジフェニルウレアの選択率が上昇した．さらに，反応溶液中への酸の添加により収率が向上した．これらの励起光波長および添加剤効果を考慮した上で，当日は推定反応機構に関して議論する.

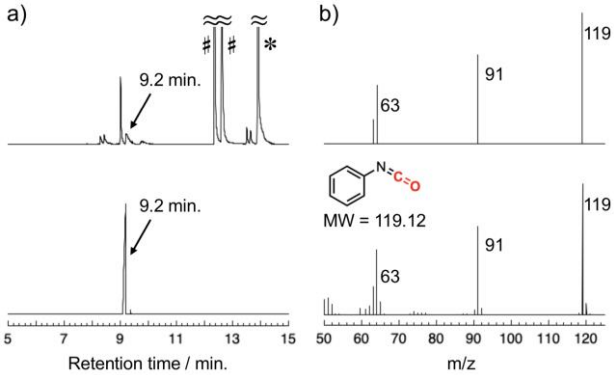


図 2. (top) CO_2 とアニリンの光反応混合物および (bottom) PhNCO の GC-MS 測定により得られた a) クロマトグラムおよび b) 9.2 min.のピーク成分の MS スペクトル; ✻: $C_{12}H_{26}$, ♯: THF 光分解生成物.

1) Leitner, W. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 7296 (2016).
2) Iwasawa, N. *et al.*, *Chem. Commun.* **50**, 14360 (2014).
3) Xi, C. *et al.*, *ChemSusChem* **13**, 6201 (2020).
4) Murakami, M. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 14063 (2015).
5) Chang, H.-C. *et al.*, *J. Org. Chem.* **86**, 959 (2021); *Sci. Rep.* **8**, 14623 (2018).

Interenational sess.

[2F01-2F04] Interenational sess. (4)

Chair:Naohiro Shimoda(Tokushima Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 10:00 AM Room-F (13A Conf. room)

[2F01] CeO_2-supported bimetallic Ni-Ag catalyst for ammonia synthesis from NO-CO-H_2O

Chandan Chaudhari[1], ○Yuichi Manaka[1,2], Tetsuya Nanba[1] （1. Fukushima Renewable Energy Institute, AIST, 2. School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology）

9:00 AM - 9:15 AM

[2F02] Plasmon-assisted hydrogenation and dehydrogenation reactions of noble metal nanoparticles

○Priyanka Verma[1], Kohsuke Mori[2], Yasutaka Kuwahara[2], Ryo Watanabe[1], Hiromi Yamashita[2], Choji Fukuhara[1] （1. Shizuoka University, 2. Osaka University）

9:15 AM - 9:30 AM

[2F03] Effect of Ca addition on the catalytic activity of $BaTiO_3$ for oxidative coupling of methane

○Rongguang Gan[1], Yoshihide Nishida[1], Massaki Haneda[1] （1. Nagoya Institute of Technology）

9:30 AM - 9:45 AM

[2F04] CO_2 hydrogenation reaction over Pd-containing MWW zeolite catalyst

○Willie Yang[1], Shuhei Yasuda[1], Sridharan Balu[2], Muyuan Yu[1], Toshiki Kaseguma[1], Toshiyuki Yokoi[1] （1. Tokyo Institute of Technology, 2. National Taipei University of Technology）

9:45 AM - 10:00 AM

CeO_2 担持 Ni-Ag 二元系触媒を用いた NO-CO-H_2O 反応によるアンモニア合成

CeO_2-supported bimetallic Ni-Ag catalyst for ammonia synthesis from NO-CO-H_2O

（AIST[1], Tokyo Tech[2]) C. Chaudhari,[1] K. Kobayashi,[1] ○Y. Manaka,[1,2*] T. Nanba[1]

1.Introduction

The emission of NO is cause of various environmental problems such as acid rain and photochemical smog. Therefore, it is necessary to reduce the concentration of NO. Ammonia can be prepared from NO (Nitrogen oxide To Ammonia: NTA) which is an attractive alternative for NO abatement. Our group developed Pt/TiO_2 catalyst for ammonia synthesis on NO-CO-H_2O reaction.[1] However, the cost of Pt is a barrier for industrial applications. Recently, we developed Ni/CeO_2 catalyst for NTA reaction. Moderate yield (55%) of ammonia was obtained. In this study, we investigated the effect of second metal (M= Fe, Co, Cu, Ag) on the activity of Ni/CeO_2.

2. Experimental

CeO_2 support was purchased from Daichi Kigenso company and calcined at 700 °C for 4 h. 10 wt% Monometallic Ni or Ag and bimetallic 10 wt % Ni_xAg_{1-x} (x = 0.3, 0.5, 0.7) catalysts were prepared by an incipient wetness method with using different second metal. The catalysts were characterized by BET, XRD, H_2-TPR and CO-adsorption. The catalytic activity was measured by a fixed-bed flow reactor. The feed gas was composed of 0.1 % NO, 0.3% CO and 1% H_2O ppm with dilution by Ar. The total flow was set to 250 mL/min. The product gases were analyzed online Fourier transform infrared spectroscopy and gas chromatography.

3. Results and Discusion

Initially, we prepared 5Ni5Fe/CeO_2, 5Ni5Co/CeO_2, 5Ni5Cu/CeO_2 and 5Ni5Ag/CeO_2 catalysts and examined for NTA reaction. All catalysts showed full conversion (100%) of NO above 200 °C (Figure 1). 5Ni5Ag/CeO_2 showed high yield (62%) ammonia (Figure 2). Higher Ni or Ag concentration in NiAg /CeO_2catalyst was not favorable for ammonia formation. The activity of monometallic (Ni or Ag) and bimetallic (NiAg) was compared. Ag/CeO_2 was unable to produce below 300 °C. Ni/CeO_2 gave 55% yield of ammonia. Later, we investigated the effect of support using 5Ni5Ag. CeO_2 found to be effective support for ammonia synthesis. We characterized monometallic (Ni or Ag) and bimetallic (NiAg) to understand the difference in their activity.

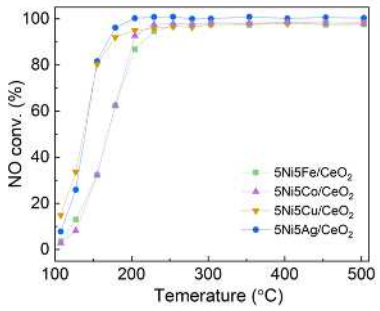


Figure 1. NO conversion using bimetallic catalysts

XRD analysis revealed that Ni and Ag metal were in metallic state in all three catalysts. H_2-TPR profile of Ag/CeO_2 showed Ag_2O oxide was reduced at 172 °C which shifted to higher temperature (193 °C) in bimetallic NiAg catalyst. Ni/CeO_2 showed reduction at 453 °C which shifted to lower temperature (279 °C). CO-chemisorption showed metal dispersion was higher in bimetallic than monometallic catalysts.

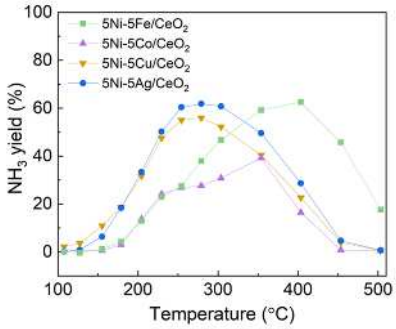


Figure 2. Ammonia yield using bimetallic catalysts

In summary, 5Ni5Ag/CeO_2 catalyst exhibited high activity for NTA reaction.

[1]K. Kobayashi, R. Atsumi, Y. Manaka, H. Matsumoto, T. Nanba, *Catal. Sci. Technol.,* **9**, 289 (2019)

Plasmon-assisted hydrogenation and dehydrogenation reactions of noble metal nanoparticles

(Shizuoka University[A] ・ Osaka University[B]) ○Priyanka Verma[A] ・ Kohsuke Mori[B] ・ Yasutaka Kuwahara[B] ・ Ryo Watanabe[A] ・ Hiromi Yamashita[B] ・ Choji Fukuhara[A]

1. Introduction

The localized surface plasmon resonance (LSPR) mediated enhanced chemical activity can be entitled as a promising strategy for efficient solar to chemical energy conversion.[1] To tune the selectivity of a desired product in a chemical reaction is of paramount importance yet a great challenge. Herein, a new strategy to effectively enhance the selectivity of the product formation under visible light irradiation is reported.[2] A series of Ag catalysts deposited on metal oxide support materials (TiO_2, ZrO_2, Al_2O_3 and CeO_2) along with their preparative techniques, optimum metal content ratio and effect of different wavelength of light is explored for the chemoselective reduction of *p*-nitrostyrene to *p*-aminostyrene under visible light irradiation.

2. Experimental

The catalyst was prepared by a simple impregnation method. 500 mg of metal oxide support materials (TiO_2, ZrO_2, CeO_2 and Al_2O_3) and sodium laurate (5 mg) was dispersed and ultrasonicated in 100 mL ethanol solution. The mixture was bubbled with argon gas in order to maintain inert atmosphere. Subsequently desired amount of aqueous $AgNO_3$ solution was added into the mixture and stirred continuously for 6 h. The suspension was evaporated under vacuum and the obtained powder was dried overnight at 80 °C. The obtained sample was named as Ag/M_xO_y and series of catalysts with varied amount of Ag (0.5, 1.0, 2.0 and 5.0 wt. %) were prepared.

3. Results and Discussion

The prepared catalysts were characterized by a range of physicochemical techniques including UV–vis, transmission electron microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). All samples exhibited the strong intrinsic plasmon peak at around 400 nm, attributing to the LSPR effect of Ag NPs. A single broad peak absorption suggests the spherical morphology of the prepared NPs which was further confirmed by TEM. The LSPR peak maximum was observed at 516, 450, 463, 430 nm for Ag/TiO_2, Ag/CeO_2, Ag/ZrO_2 and Ag/Al_2O_3, respectively. The Ag/TiO_2 absorption peak was found to be significantly red shifted in comparison to other catalysts. The average particle size of Ag/TiO_2, Ag/ZrO_2, Ag/Al_2O_3 and Ag/CeO_2 was found out to be 11.8 ± 3.4, 6.84 ± 2.1, 20.7 ± 5.2 and 9.0 ± 3.2 nm, respectively.

The chemoselective reduction reaction was carried out in ethanolic suspension at room temperature and pressure utilizing ammonia borane (AB) as an in-situ source of H_2.

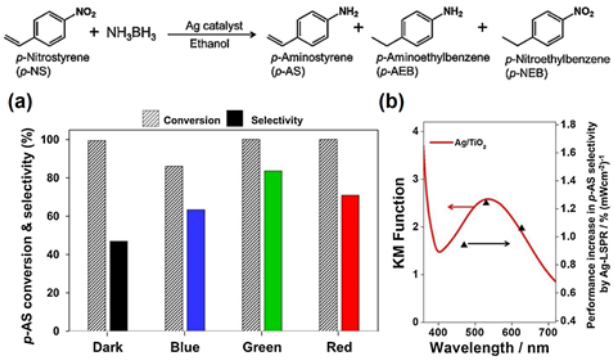


Figure 1. (a) Effect of using different wavelengths of light (power = 66.7 mW) in the reaction conversion and selectivity utilizing Ag/TiO_2 **(b)** wavelength of performance increase in the *p*-AS selectivity over Ag/TiO_2 using LED light.

All catalysts displayed complete conversion with varied selectivity obtained for different catalysts. Under light irradiation conditions, the kinetics and overall selectivity was found to be significantly enhanced. Amongst all, Ag/TiO_2 displayed a maximum chemoselectivity of 81 % shown by Ag/TiO_2 under light irradiation conditions.

In order to have a detailed insight of the mechanism and absorption of light by plasmonic Ag NPs, the reactions on Ag/TiO_2 with LED light of different wavelengths and comparison of the obtained results in dark and under visible light irradiation conditions (λ > 420 nm) was reported (**Figure 1a**). The LED and their corresponding wavelengths employed in the present study are Blue (470 nm), Green (530 nm) and Red (627 nm). The order of catalytic activity follows the trend Green LED > Red LED > Blue LED > Dark conditions. The selectivities changed significantly upon varying the source of monochromatic LED light. The green LED was found to be the most effective amongst all. **Figure 1 (b)** summarizes the action spectrum in the performance increase over Ag/TiO_2 catalyst using monochromatic light. The increasing rate of catalytic performance activities was found to be highly consistent with the LSPR absorption intensity of Ag NPs. This result concludes that LSPR plays an important role in increasing the *p*-AS selectivity under light irradiation conditions. We hope that such plasmonic photocatalysts will assist in opening a new promising avenue in the visible-light-driven heterogeneous catalysis.

References
1) P. Verma, K. Mori, Y. Kuwahara, R. Raja, H. Yamashita, *Mater. Adv.*, 2, 880 (2021).
2) P. Verma, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, *Catal. Today*, 324, 83 (2019).

Effect of Ca addition on the catalytic activity of $BaTiO_3$ for oxidative coupling of methane

(Nagoya Institute of Technology) ○GAN Rongguang, NISHIDA Yoshihide, HANEDA Masaaki

1. Introduction

Oxidative coupling of methane (OCM) reaction has attracted extensive attention due to its energy-saving and convenience process [1]. Although perovskite-type catalysts with high thermal stability are known to show the activity for OCM reaction, the C_2 yield is not high enough for industrial use due to the low activity and selectivity [2]. In this study, we investigated the additive effect of Ca on the catalytic performance of $BaTiO_3$ and found that the addition of small amount of Ca is effective to increase the C_2 yield. The detail experiments were performed to reveal the role of Ca.

2. Experimental

Catalysts were prepared by conventional impregnation method. Commercial $BaTiO_3$ powder was immersed with an aqueous solution of $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$, followed by evaporation to remove water. The obtained powders were dried at 110 °C and calcined at 900 °C for 8 h in air. The loading of Ca was set to 1 ~ 30 wt%. The catalytic activity was evaluated using a flow reactor system. Catalyst (100 mg) was loaded into a tubular quartz reactor, and a gas mixture of $CH_4/O_2/N_2$ (20/5/20 mL/min) was introduced to the reactor. The steady-state activity was evaluated by analyzing the reaction/product gases with gas chromatography. As for the catalyst characterizations, XRD, BET surface area and O_2-TPD were carried out.

3. Results and Discussion

Fig. 1 shows the effect of Ca loading on the catalytic performance (CH_4 conversion, C_2 selectivity) of Ca-doped $BaTiO_3$ for OCM reaction at 650 °C. Not only CH_4 conversion but also C_2 selectivity were increased by addition of Ca up to 3 wt%. However, further increase in Ca loading caused a decrease in the activity. In Fig.1 is also shown the change in BET surface area as a function of Ca loading. Basically, BET surface area was gradually decreased with increasing Ca loading suggesting that BET surface area is not an important factor determining the catalytic activity of Ca-doped $BaTiO_3$.

In the range of Ca loading below 3 wt%, only the XRD peaks due to $BaTiO_3$ were observed. However, increase in the Ca loading up to 5 wt% caused an appearance of new peaks due to $BaCaTiO_4$, indicating the solid phase reaction between Ca additive and $BaTiO_3$. From the comparison with the catalytic performance shown in Fig.1, the formation of $BaCaTiO_4$ is negative effect on the catalytic performance of $BaTiO_3$.

In order to obtain an information on the role of Ca additive, O_2-TPD profiles from Ca-doped $BaTiO_3$ were measured. O_2 desorption from $BaTiO_3$ was found to be increased by the addition of Ca. The maximum amount of O_2 desorption was achieved for 3 wt% Ca-doped $BaTiO_3$. This is in agreement with the order of C_2 yield, suggesting that the Ca additive promotes the oxygen mobility on the surface of $BaTiO_3$. More detail experiments to discuss the promotional effect of Ca is now in progress.

This research is supported by CSC fundament.

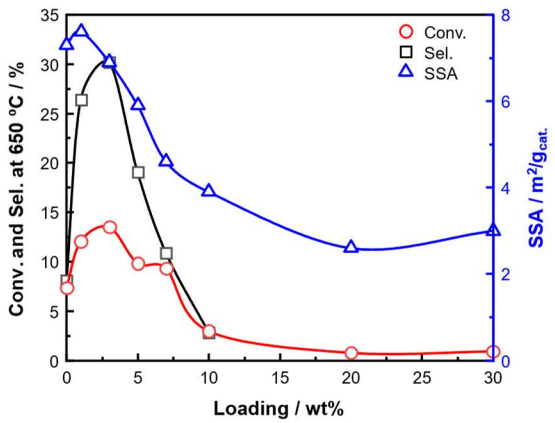


Fig.1. Dependence of CH_4 conversion, C_2 selectivity for OCM reaction at 650 °C and BET surface area on Ca loading.

1) J.H. Lunsford, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 34, 970-980 (1995).
2) L. Bai, F. Polo-Garzon, Z.H. Bao, S. Luo, B.M. Moskowitz, H. Tian, Z.L. Wu, *ChemCatChem*, 11, 2107-2117 (2019).

CO_2 hydrogenation reaction over Pd-containing **MWW** zeolite catalyst

(Tokyo Inst. Tech.) ○Willie Yang, Shuhei Yasuda, Sridharan Balu, Muyuan Yu, Toshiki Kaseguma, Toshiyuki Yokoi

1. Introduction

Different from the well-known ZSM-5 (**MFI**) catalyst, the MCM-22 (**MWW**) possesses three pore systems: the two-dimensional sinusoidal channels composed of slightly elliptical 10-MR, the characteristic of 12-MR supercages accessible through 10-MR windows, and pockets on its external surface [1]. Due to the distinctive pore structure, the MCM-22 zeolite has shown robust reaction performance in many catalytic processes such as MTO reaction. The group also consider this zeolite catalyst a potential support for CO_2 hydrogenation. Here in this work, the Pd-containing MWW zeolite catalyst has been deployed for the CO2 hydrogenation reaction.

2. Experimental

A series of **MWW** typed aluminosilicate zeolite, MCM-22, were synthesized as the following method. First, the as-calcined sample was synthesized through hydrothermal synthesis at 150 ºC from an aqueous gel of 1.0 SiO_2 : 0.15 Na_2O : 0.025 Al_2O_3 : 0.9 hexamethyleneimine (HMI) : 45 H_2O mol composition [1]. Then the ammonium-type, proton-type, and sodium-type sample were obtained through ion exchange and calcination. Finally, the 1 wt% of Pd was impregnated into the zeolite support by wet impregnation method. The final samples were obtained with the nomenclature of Pd/[M]-MWW-10 where and [M] represents the containing charge balance cations.

3. Results and discussion

From the XRD results, the patterns of MCM-22 and Pd-containing MCM-22 are nearly identical. However, the diffraction peak attributed to PdO (101) particles was observed. The SEM images revealed the well-defined layered morphology. Furthermore, the elemental compositions measured from EDX agreed well with the ICP-AES results.

To investigate the intrinsic molecular interactions between adsorbates and the catalyst statically and dynamically, the *in-situ* DRIFT measurements were performed. The sample was pre-treated in 20vol%H_2/N_2 at 400 ºC for 1 hour. In Figure 1, chemisorption of CO_2 on the Pd/MWW-10 samples with different Na contents were detected differently under the flow of 20vol%CO_2/H_2 at 250 ºC. The band around 1640 cm^{-1} of Pd/MWW-10 and Pd/Na-MWW-10 is considered as the carbonate species resulting from the sodium cations and trace amount of water molecules from aluminum-rich zeolites [2]. The dynamic evolution of intermediate species was also observed. During CO_2 hydrogenation, carbonate (1520 cm^{-1}), bicarbonate (1640 cm^{-1}), formate (1603 cm^{-1}), and CO (1800– 2100 cm^{-1}) were identified as the key intermediates [3]. In the three samples, band related to each intermediates obtained different intensities implying a distinctive reaction pathways from each sodium content observed from DRIFT spectra. Thus, it can be concluded that the reaction mechanism can be controled by the adsorbate species and the relative position and the amount of sodium cations and Pd particles.

References:

1) Wang, Y., et al, *Journal of Catalysis*, 333, 17-28. (2016).

2) Cheung, O., et al, *ACS omega*, 5(39), 25371-25380 (2020).

3) Feng, K., et al, *Journal of Energy Chemistry*, 62, 153-171. (2021).

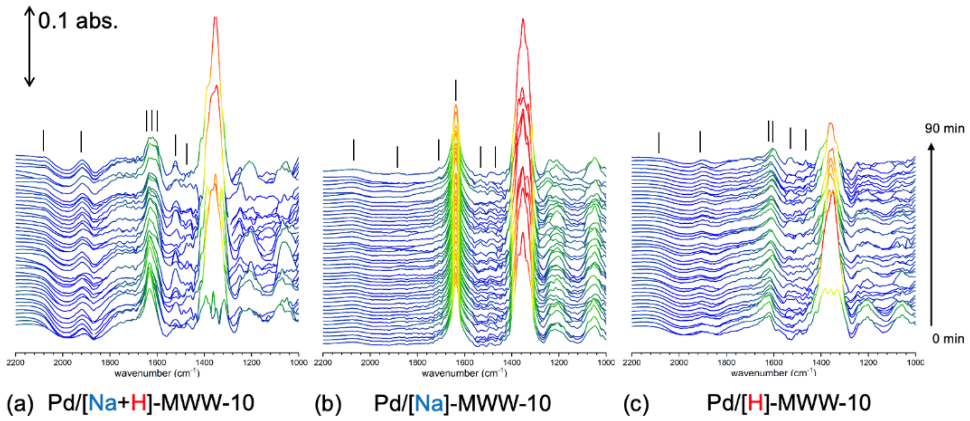


Figure 1 In-situ DRIFT measurements of the Pd-containing MWW zeolite catalysts under CO_2+H_2 gas flow at 250 ºC.

Interenational sess.

[2F05-2F07] Interenational sess. (5)

Chair:Ryo Watanabe(Shizuoka Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 10:15 AM - 11:15 AM Room-F (13A Conf. room)

[2F05] Direct synthesis of carbamates as polyurethane raw materials from low-concentration of CO_2 equivalent to thermal power plant exhaust gas

○Hiroki Koizumi[1], Katsuhiko Takeuchi[1], Kazuhiro Matsumoto[1], Norihisa Fukaya[1], Kazuhiko Sato[1], Masahito Uchida[2], Seiji Matsumoto[2], Satoshi Hamura[2], Jun-Chul Choi[1] （1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology , 2. Tosoh Corporation）

10:15 AM - 10:30 AM

[2F06] Design of efficient catalyst for higher alcohols synthesis via CO_2 hydrogenation

○Minghui Zhao[1], Nozomi Kawamoto[1], Kenji Kamiya[1], Eika W. Qian[1] （1. Tokyo University of Agriculture and Technology）

10:30 AM - 10:45 AM

[2F07] [Invited] Oxidative coupling of methane over alkaline tungstate catalysts

○Kazuhiro Takanabe[1] （1. The University of Tokyo）

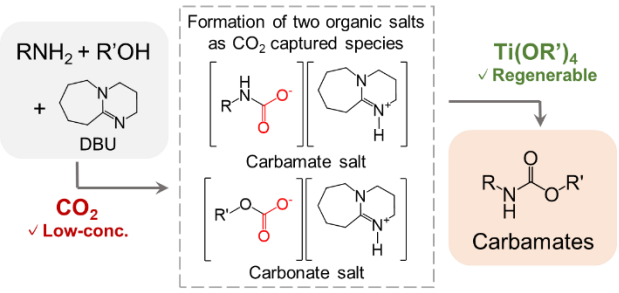
10:45 AM - 11:15 AM

Direct synthesis of carbamates as polyurethane raw materials from low-concentration of CO_2 equivalent to thermal power plant exhaust gas

(AIST*, Tosoh Corporation**) ○Hiroki Koizumi*, Katsuhiko Takeuchi*, Kazuhiro Matsumoto*, Norihisa Fukaya*, Kazuhiko Sato*, Masahito Uchida**, Seiji Matsumoto**, Satoshi Hamura**, Jun-Chul Choi*

1. Introduction

In the technologies of carbon dioxide (CO_2) capture and utilization (CCU), the usage of CO_2 as a C1 source for organic syntheses is one effective approach to achieve CO_2 emission reduction. Among synthesizable compounds from CO_2, carbamates (RNHC(O)OR′) are attractive because those can be converted into isocyanates as monomers of polyurethanes, which are widely used for such as automobile parts. We have reported synthesis of carbamates from CO_2 using amines and environmental-friendly regenerable reagents, $Ti(OR')_4$ or $Si(OR')_4$. Although these methods can provide high selectivity and high yields of carbamates, high-purity and high-pressure (~3.0 MPa at room temperature) of CO_2 are essential. In contrast, direct utilization of low-concentration and low-purity CO_2 such as exhaust gas of fire power plants is one ideal method owing to excluding energy-loss processes in purification, condensation, and compression. Therefore, we designed direct synthetic method of carbamates from low-concentration of CO_2 by the combination of regenerable reagent $Ti(OR')_4$ and CO_2 capture methods using 1.8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enc (DBU), which induces formation of two organic salts as CO_2 captured species: carbamate salt formed from amine with DBU and carbonate salt formed from alcohol with DBU (Scheme 1.)[1].



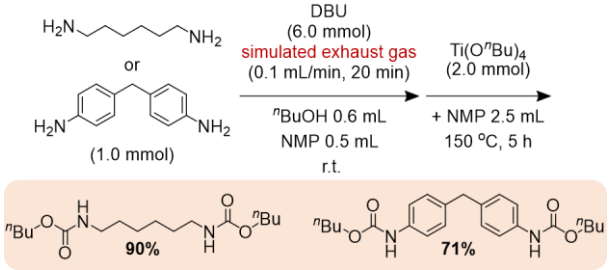
Scheme 1.

2. Experimental

First, to capture CO_2 into a reaction solution as the two organic salts as shown in Scheme 1, 0.5 mL of NMP solution containing 2.0 mmol of monoamine or 1.0 mmol of diamine, 6.0 mmol of DBU, and 0.6 mL of ^{n}BuOH was bubbled by low-concentration of CO_2 for 20 min at 0.1 L/min in a stainless reactor (volume: 6 mL). Then, additional 2.5 mL of NMP and 2.0 mmol of $Ti(O^{n}Bu)_4$ were added to the reaction mixture. The reaction vessel was tightly sealed by a stainless lid with a gasket and then heated in an oil bath at 150 °C for 5 h. Yields of carbamates were determined by ^{1}H NMR using 1,3,5-trimetylbenzen as the internal standard.

3. Results and Discussion

Various carbamates were obtained in moderate to high yields by the reaction of $Ti(O^{n}Bu)_4$ with the two organic salts formed from 15 vol%CO_2 (CO_2:N_2 = 15:85, v/v). Conducting the control experiments and the determination of amounts of captured CO_2 into the organic salts, we clarified that the yields of carbamates were correlated with the amounts of captured CO_2. The simultaneous formation of two organic salts was important to obtain the high yield of carbamates owing to increasing the amount of captured CO_2. This synthetic method could be applied to use of simulated exhaust gas (CO_2: 15 vol%, CO: 300 ppm, NO_2 and SO_2: 500 ppm, N_2: balanced), which is equivalent to exhaust gas of coal fired power plants including impurities. Using this simulated exhaust gas, dicarbamates as important precursors of industrially useful alkyl and aryl diisocyanates were obtained in 90% and 71% yields, respectively (Scheme 2).



Scheme 2.

Acknowledgement: This work is supported by NEDO Feasibility Study Program (Uncharted Territory Challenge 2050).

Reference: [1] H. Koizumi *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, 10, 5507.

Design of efficient catalyst for higher alcohols synthesis via CO_2 hydrogenation

(Tokyo University of Agriculture and Technology*) ○Minghui Zhao*, Nozomi Kawamoto*, Kenji Kamiya*, Eika W. Qian*

1. Introduction

Directly synthesis of higher alcohols (HAs) via CO_2 hydrogenation has attracted considerable attention. However, suffered from the complicated kinetics and adverse thermodynamic properties, the poor yield of target product makes this route industrialization challenging. Hence, the development of an efficient catalyst for this reaction is of great importance. Considered from the perspective of sustainable and large-scale application, Co-based catalysts deserve more attention [1]. Meanwhile, the morphology of a catalyst also has influence on the catalytic performance and thus has been widely studied. Mesoporous metal oxides have been utilized due to the unique pore structure which could act as the channel to expose more active site and provide microenvironment conditions as nanoreactor [2]. In this work, we selected non-precious mesoporous cobalt based catalyst as the research subject. The MOF was utilized as a template for the catalyst synthesis. Also, the effect of alkali metal, the carbonization temperature and the promoter have been studied in this work.

2. Experimental

The catalysts were synthesized by using MOF as template which refers to build MOF containing target metal and calcinated under suitable condition. The catalytic performance of HAs production directly via CO_2 hydrogenation were then examined using a fixed-bed pressurized flow reaction system under the following conditions: 200 - 300 °C, 3 - 5 MPa, GHSV of 5000 h^{-1} and H_2/CO_2 ratio of 3. The effects of morphology and promoter on the performance of catalysts were characterized by N_2 adsorption, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and Temperature-programmed reduction (TPR).

3. Results and Discussion

The effect of promoter, the amount of potassium doping and the carbonization temperature were studied in this work. Compared with the catalyst promoted by Ni, the Fe promoted catalyst exhibited a relatively high chain-growth probability. This could be ascribed to the appearance of FeC_x introduced by Fe metal. The HAs selectivity of catalyst with 0.5% K content increased to 2% which maybe explained by the electron transformation from K to Cobalt. As for the effect of carbonization temperature, as shown in fig.1, the catalyst carbonized at 400 °C possessed the best performance. The conversion rate and the selectivity to HAs both increased. This could be ascribed to the suitable amount of carbides appearing during the carbonization process.

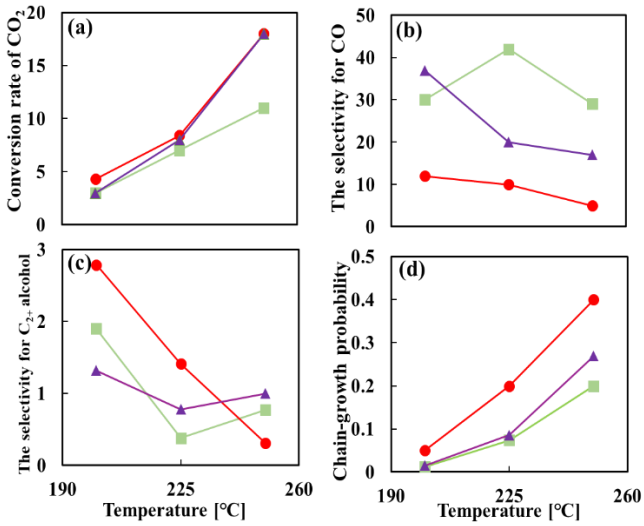


Fig.1 (a) CO_2 conversion (b)Selectivity of CO (c) Selectivity of HAs alcohol (d) chain growth probability of catalyst carbonization at different temperature as a function of temperature. Calcinated at ■ 300 °C, ● 400 °C, ▲ 500 °C.

[1] Xu et al., Advances in Higher Alcohol Synthesis from CO_2 Hydrogenation, Chem 2021; 7(4): 849.

[2] Zeng et al., Catalysts design for higher alcohols synthesis by CO_2 hydrogenation:Trends and future perspectives. Applied Catalysis B: Environmental 2021; 291 (2021): 120073.

Oxidative coupling of methane over alkali tungstate catalysts

(Univ. Tokyo) ○Kazuhiro Takanabe

The oxidative coupling of methane (OCM) is a promising direct route to make C_2 products from CH_4 using cofed O_2. It is generally agreed that the OCM process proceeds via a complex reaction network involving surface-catalyzed radical formation and its chain reaction in the gas phase.[1,2]

Among many investigated catalysts for OCM, Mn-containing Na-tungstate containing catalysts exhibit excellent performance in the OCM. We discovered that the promotional effects on both rate and selectivity were attained over the catalyst in the presence of H_2O, which is one of the major products.[3] On detailed microkinetic analysis study, it appears that the OH radical from reaction of O_2 and H_2O plays a key role in improving the performance. After composite variation, Mn species as a catalyst component is not essential for this OH-radical pathway although its presence is effective to improve the overall rate.[5] The study also confirms that the tungstate is among the most effective anions as they hold the alkali active sites at high temperatures without possessing redox properties that combust hydrocarbons.[5]

Over the Na_2WO_4/SiO_2 catalyst, we identified that active components are alkali metal existing at the most outer surface, which forms peroxide species in equilibrium with gas-phase oxygen, evident by the near-ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy (NAP-XPS).[6] This surface peroxide is likely responsible for OH radical formation to selectively convert CH_4 to C_2, well consistent with the previous kinetic results.[4]

Although Na_2WO_4-based catalysts suffer from melting at the OCM operating condition, K_2WO_4-based catalysts maintain its crystal forms, which may have benefit for long-term durability.[7] After optimization, we discovered that the similar maximum C_2 yields can be achieved using K_2WO_4/SiO_2 to those using Na_2WO_4/SiO_2, as shown in **Figure 1**.[7] Very similar promotional effects of H_2O were identified by kinetic analysis, suggesting the OH-radical mediated pathway as proposed in **Scheme 1**. The surface species in situ is indeed evident by NAP-XPS for the K_2WO_4/SiO_2, identifying K-peroxide or K-superoxide formation during the OCM condition.[7] Common reaction pathway is thus proposed for Na-based, and K-based catalysts with H_2O effects.

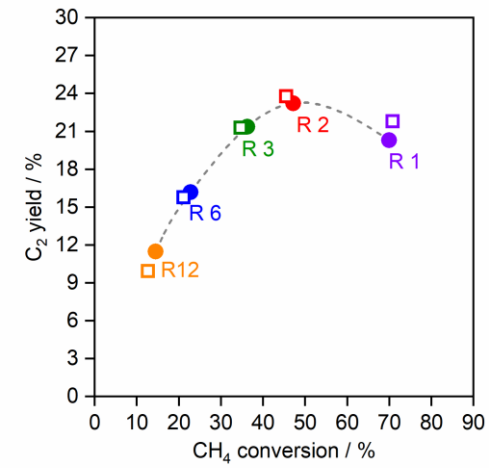
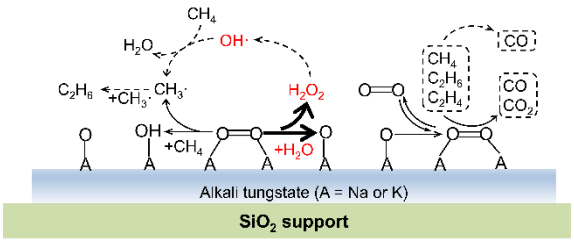


Figure 1. C_2 yield of OCM reaction as a function of CH_4 conversion with 5 wt% K_2WO_4/SiO_2 (filled circle) and 5 wt% Na_2WO_4/SiO_2 (open square) under different R: CH_4/O_2 ratio (0.8 g K_2WO_4/SiO_2 or 0.6 g Na_2WO_4/SiO_2, 850 °C, CH_4 10 kPa, O_2 0.83-10 kPa, H_2O 1.7 kPa, total pressure 101 kPa, Ar balance).



Scheme 1. Schematic drawing of common surface reaction steps involved in OCM over alkali (Na, K) tungstate catalysts.

Reference
1. Lunsford, J.H., Angew. Chem., 34, 970 (1995).
2. Labinger, J.A., Ott, K.C., J. Phys. Chem. 91, 2682 (1987).
3. Takanabe, K., Iglesia, E., Angew. Chem. Int. Ed. 47, 7689 (2008).
4. Takanabe, K., Iglesia, E., J. Phys. Chem. C 113, 10131 (2009).
5. Liang, Y., Li, Z., Nourdine, M., Shahid, S., Takanabe, K., ChemCatChem, 6, 1245 (2014).
6. Takanabe, K., Khan, A.M., Tang, Y., Nguyen, L., Ziani, A., Jacobs, B.W., Elbaz, A.M., Sarathy, S.M., Tao, F.F., Angew. Chem. Int. Ed. 56, 10403 (2017).
7. Li, D., Yoshida, S., Siritanaratkul, B., Garcia-Esparza, A., Sokaras, D., Ogasawara, H., Takanabe, K., ACS Catal. 11, 14237 (2021).

Poster presentation

[2a07-0900] Poster sess. A

Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 3:00 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 ）

(Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 3:00 PM Poser sess. room-A (P01-P08))

[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）

Keywords: Jet fuels, Isobutyl alcohol, Oligomerization

Various dealuminum methods of zeolite Beta to generate the jet fuels by converting isobutyl alcohol has been investigated in detail. And related factors of the zeolite catalyst were studied utilizing XRD, SEM, XRF, Nitrogen adsorption-desorption, NH_3-TPD, Py-FTIR, and ^{27}Al solid-state NMR. 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 via increasing the ratio of Lewis/Brønsted. Consequently, isobutyl alcohol can be quantitatively oligomerized over dealuminated zeolite Beta with the selectivity of C_{8-16} exceeding 50% at a conversion of 98%.

(Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 3:00 PM Poser sess. room-A (P01-P08))

[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）

Keywords: Selective hydrogenation, Ruthenium phosphide, Acetylene

本研究では、P/Ru比が異なる非担持Ru-P触媒を用いてアセチレンの選択的水素化反応の活性種について検討した。XRD測定より、P添加したいずれの触媒でも水素還元後にRu_2Pが生成することを確認した。また、P/Ru比が1.2のRu-P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触媒は高いアセチレン転化率においても、高いエチレン選択率を維持した。以上のことから、RuにPを添加することで、生成したRu_2Pが選択的水素化反応の活性種として機能することを明らかにした。

(Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 3:00 PM Poser sess. room-A (P01-P08))

[P03] Methylcyclohexane dehydrogenation activity of Ca added Pt catalyst

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

Keywords: Dehydrogenation, Platinum, Calcium

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, 安定性が向上することが分かった. Ca添加Pt/Al_2O_3触媒のキャラクタリゼーションから，Caの添加によりPt粒子の凝集は確認されず，Ptは負に帯電することが明らかとなった．これより，Ptが電子豊富になることで，活性の安定性に影響を与えていると考えた.

(Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 3:00 PM Poser sess. room-A (P01-P08))

[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）
Keywords: Cu zeolite, Molded zeolite, Phenol synthesis
本研究では、銅を担持したMFI型ゼオライト成形体触媒においてベンゼンの気相酸化反応を検討してきた。成形体であるバインダレスゼオライトにイオン交換法で銅を担持した触媒は従来の粉末状のCu/HZSM-5触媒と同等のフェノール収率が観察されたことが分かった。気相原料の供給線速度及び触媒との接触時間を変化させることで供給原料の成形体内部への拡散について検討した。結果、触媒粒子境膜での物質拡散は十分な線速度の時には十分に速いことが示唆された。

(Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 3:00 PM Poser sess. room-A (P01-P08))

[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）
Keywords: molecular catalysts, depolymerization, chemical recycling of polyester
In this presentation, depolymerization of aliphatic polyesters such as poly(ethylene adipate), poly(butylene adipate) etc. by transesterification with alcohols using homogeneous Lewis acid catalysts will be presented. In particular, the reaction by titanium catalysts afforded corresponding monomers in exclusive yields, and the detailed results will be presented in the symposium.

(Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 3:00 PM Poser sess. room-A (P01-P08))

[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）
Keywords: molecular catalysts, polymerization, cyclic olefin copolymers
環状オレフィン系共重合体、特に透明性や耐熱性に優れるエチレンとノルボルネンやテトラシクロドデセンとの共重合体の効率合成に有効なアニオン性支持配位子を有するハーフチタノセン触媒の合成に取り組んだ。特にシクロペンタジエニル配位子上の置換基の異なる各種ケチミド配位錯体、$Cp'TiCl_2(N=C^tBu)$、パラ位に異なる置換基を有するフェノキシ配位錯体、$Cp'TiCl_2(O\text{-}2,6\text{-}^iPr_2\text{-}4\text{-}RC_6H_2)$、の合成と目的反応への配位子効果を検討した結果を紹介する。

(Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 3:00 PM Poser sess. room-A (P01-P08))

[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）
Keywords: Bio-Based Polyolefins, Polymerization, Titanocene Catalysts

最近当研究室では、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などのバイオベースモノマーとの共重合を報告している。この種の原料のほとんどが2置換オレフィンや嵩高い環状オレフィンで、配位重合による合成例は本報告に限定される。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ので、ポスターで結果の詳細を報告する。

(Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 3:00 PM Poser sess. room-A (P01-P08))

[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 ）

Keywords: oligomerization, zirconium complex, ester-based lubricant precursors

It is well known that ester-based lubricants are one of the useful synthetic lubricants having high flame retardancy and biodegradability. We have succeeded in the regioselective oligomerization of various α-olefins using Zr(IV) complexes supported by [OSSO]-type ligands. Herein, we present the synthesis of novel branched diesters, as ester-based lubricant precursors, by the oligomerization of ω-siloxy-α-olefins with the Zr(IV) complex.

Poster presentation

[2a08-0900] Poster sess. B

Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 3:00 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）

(Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 3:00 PM Poster sess. room-B (P09-P15))

[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）

Keywords: Ni2P, dehydrogenative coupling of methane, density functional theory calculation

Ni_2P catalyst has been reported to convert methane to ethane by dehydrogenative coupling. In this study, the reaction mechanism was analyzed using density functional theory calculations. The results show that (1) the C-H dissociation of methane tends to occur on the P atom on the Ni hollow site, (2) the rate-limiting process is methyl radical desorption to the gas phase, (3) ethane formation by the Eley-Rideal mechanism, and (4)coke formation may be accelerated by the loss of P atoms on the hollow site.

(Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 3:00 PM Poster sess. room-B (P09-P15))

[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）

Keywords: Machine Learning, OCM catalyst, Additive element

メタンの酸化的カップリング（OCM）反応に関するランダムスクリーニング実験データの傾向を基に高活性・高選択性を実現する触媒開発のためのターゲット設定を行い、機械学習によるデータ拡張から必要な触媒開発の要素を抽出した。高選択性を示した３元素担持OCM触媒へ、高転化率の共通の要素となるマンガン（Mn）を第４元素として添加し、そのOCM触媒活性を評価した。その結果、NaMnW/SiO2と同程度の収率・選択性を有するLiFeBa-Mn/La2O3とLiBaLa-Mn/La2O3を得た。

(Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 3:00 PM Poster sess. room-B (P09-P15))

[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）

Keywords: carbon dioxide, methanol, carbon dioxide capture and utilization

当社では、CO_2からメタノールを合成する触媒プロセスの開発について、富山大学と取り組んでいる。本系では、系中に予めアルコールを添加することで平衡上有利な低温で反応が進行することに特徴があり、Cu/ZnO系触媒を用いている。本報告では、触媒組成の最適化や、アルコールの添加の有無で生産性を比較した結果を報告する。

(Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 3:00 PM Poster sess. room-B (P09-P15))

[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）

Keywords: Supported iron catalyst, carbon dioxide hydrogenation, methane formation

Gas-phase hydrogenation of CO_2 to form lower hydrocarbons was performed over supported iron-based catalysts using a fixed-bed flow reactor. Effects of adding a second element (alkaline metal and transition metal) to the supported iron catalyst on catalytic activity and selectivity were investigated. At 300 ℃ an alumina-supported iron catalyst afforded CO as the main product with a small amount of CH_4. The addition of alkaline metal to the iron catalyst improved the catalytic activity, but the formation of CH_4 was suppressed.

(Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 3:00 PM Poster sess. room-B (P09-P15))

[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.）

Keywords: HiBD, Liquid phase synthesis, Foaming phenomena

演者らは動植物性油脂から脱炭酸分解により高品質の炭化水素系バイオディーゼル燃料を得るプロセスの開発を行っている。これまでに、ハイドロタルサイト系触媒を用い、液相で反応を行うことにより、高収率でディーゼル燃料(HiBD)を得ることに成功しており、この技術を応用して廃食油からジェット燃料を製造するHiJETプロセスの開発を進めている。しかし、液相合成においては、初期の昇温過程で発泡現象が起こり、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現象の解明を試みた。

(Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 3:00 PM Poster sess. room-B (P09-P15))

[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）

Keywords: solvolysis, vegetable oil, machine learning

本研究は植物油を用いた加溶媒分解によってバイオ燃料を製造し、船舶燃料に適応することを目標とする。目標達成のために、まず特徴の異なる三種類の植物油（カシューナッツ殻液、ヒマワリ油、パーム油）を用いて実験を行い、そのデータから機械学習を用いて液体収率と粘度を予測するモデルを構築する。さらにそのモデルから次の実験推奨点を導出し、実際に実験・検証、モデルの再構築を繰り返すことで最適な液体燃料製造を目指す。

(Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 3:00 PM Poster sess. room-B (P09-P15))

[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）
Keywords: catalytic cracking, machine learning, triglyceride
植物油の接触分解において、機械学習を用いることで新規触媒を用いた際のジェット留分収率予測及び最適条件探索の効率化を目的とした。モデル構築には大量のデータが必要となることに加えて、触媒を変更するごとにも大量のデータが必要となる。しかし、大量のデータ取得には労力を要する。この課題を、データ量が豊富である旧触媒データを活用することで、新規触媒に対応したモデルを少数データで構築することを目指した。

Methane reaction catalysts

[2C01-2C04] Methane reaction catalysts (1)

Chair:Wataru Ueda(Kanagawa Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 10:15 AM Room-C (12B Conf. room)

[2C01] [Invited] Considering the survival of oil industries in a turbulent environment such as climate change and decarbonization

○Masaru Ihara[1] （1. JOGMEC）

9:00 AM - 9:30 AM

[2C02] Liquid metal indium catalyst for dehydrogenative conversion of methane

○Shoji Iguchi[1], Yuta Nishikawa[1], Ayumi Nakaya[1], Ayako Suzuki[1], Kiyotaka Asakura[2], Ichiro Yamanaka[1] （1. Tokyo Institute of Technology, 2. Hokkaido University）

9:30 AM - 9:45 AM

[2C03] Dehydrogenative coupling of methane on Pt catalysts

○Hitoshi Ogihara[1], Tatsuki Tomono[1], Riku Takamura[1], Hideki Kurokawa[1] （1. Saitama University）

9:45 AM - 10:00 AM

[2C04] *Rooted* catalysis centre for long-term stable carbon dioxide reforming of methane

○Shusaku Shoji[8], Xiaobo Peng[9], Ryo Watanabe[4], Yuta Yamamoto[5], Tomoharu Tokunaga[5], Ayako Hashimoto[1,7], Shigenori Ueda[1], Choji Fukuhara[4], Masahiro Miyauchi[2], Takeshi Fujita[3], Hideki Abe[1,6] （1. National Institute for Materials Science, 2. Tokyo Institute of Technology, 3. Kochi University of Technology, 4. Shizuoka University, 5. Nagoya University, 6. Sitama University, 7. Tsukuba University, 8. Cornell University, 9. Fuzhou University）

10:00 AM - 10:15 AM

2C01 気候変動、脱炭素と激動する環境下での石油産業のサバイバルを考える

Considering the survival of oil industries in a turbulent environment such as climate change and decarbonization

（石油天然ガス・金属鉱物資源機構） ○伊原　賢（いはら　まさる）

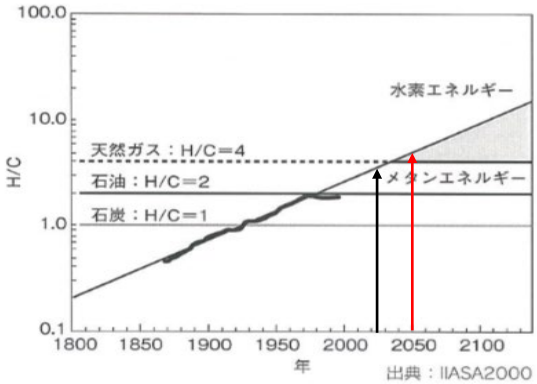
環境に重大かつ不可逆的な影響を及ぼす仮説上の恐れがある場合、科学的に因果関係が十分証明されていない状況でも、それへの対策の実施を要請する考え方は「予防原則」と呼ばれる。この原則にのっとり、「地球環境には危機が迫っている」 とよく言われる。これは本当だろうか。将来については悲観するのが賢いと思われる風潮があるが、妥当なのだろうか。悲観論は昔からあった。しかし実際のところは、過去数世紀にわたる統計を見ると、化石燃料を中心としたエネルギーの利活用により、環境は改善し、人々の暮らしは快適になった。大気汚染は減り、水質はきれいになり、廃棄物は管理されるようになった。栄養状態は良くなり、寿命は延び、健康状態は良くなった。労働時間は減り、教育が受けられるようになった。経済的に豊かになるにつれ、政治や社会も改善した。暴力は減り、基本的人権は多くの国で保障されるようになり、戦争による死者も減った。

さて、大気中の CO2 濃度は江戸時代末の 1850 年頃に比べて約 1.5 倍の 410ppm 近く（Mauna Loa Observed CO2）になった。この間、地球の気温は約 1℃上がった。仮にこれまでの温暖化の原因が全て CO2 とすると、あと 1℃上がるのは CO2 濃度がさらに 1.5 倍の 620ppm になった時である。だがこれは国際エネルギー機関 IEA の予測に基づけば、2019 年以降に温暖化対策を強化しないとしても 2090 年ごろになる。これまで 1℃の上昇があったのに災害の激甚化など観測されなかったのだから 70 年かけてあと 1℃の上昇で急に大惨事になるとは考えにくい。

そもそも人類が毎年排出する CO2 の半分は海洋や陸地に吸収され、排出を半分にすれば大気中の濃度上昇は止まり、温暖化ほとんど止まる。気候変動枠組み条約はこの「濃度安定化」を目標にしていたが、国際政治の中でゴールポストが動かされ、CO2 ゼロという実現不可能な目標が掲げられた。

温暖化のリスクを温暖化「対策」のリスクと比較すると、2050 年 CO2 ゼロという極端な目標は全く正当化できない。日本が温暖化「対策」として CO2 ゼロ達成に向けこのまま脱炭素に邁進すれば、製造業は崩壊し、国力が失われ脆弱になり、中国に乗じる隙を与えるだろうと考えている。

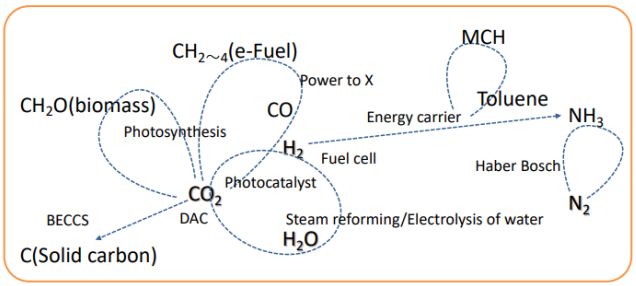
一方、世界は現在の石油・天然ガス中心の構成から 2050 年に向けて水素エネルギー社会への移行を目指しているところである。



一次エネルギーにおける水素と炭素の比（H/C）の推移

近年メディアでの登場回数が急速に増えた用語「脱炭素」という表現に違和感を覚える。CO2 など「温室効果ガス」の排出削減を巡るニュースで使われる言葉だ。私たちは炭素化合物で出来ている。「タンパク質」、「脂質」、「遺伝情報を担う DNA」ほかは、人の体に不可欠な物質である。「脱炭素」という表現は，生物界をあまねく循環する炭素を「脱」の対象にするかのように響くのである。標語と化し，乱用される心配が危惧される。

自然界における人間の営みに関わる物質循環を考えた場合、圧倒的に量が多い元素は水素・酸素・炭素・窒素である。それをコントロールする次のような技術体系を見れば、近年進化しているデータ科学、計算科学、計測技術などと連携することによって、これまでに蓄積された触媒に関する経験知を非連続的に飛躍させることが重要である。



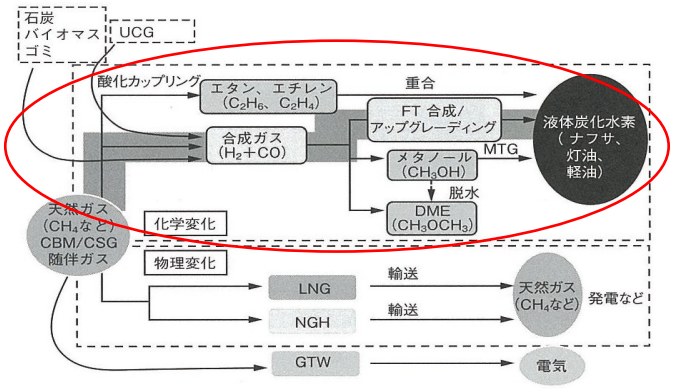
水素・酸素・炭素・窒素の循環技術体系

そういう技術開発に貢献してきた石油産業を CO2 の多量排出者として、悪者扱いして潰してしまってはならない。次の脱炭素社会における新しいヒーローへと変貌させる支援をすることこそ、世界の脱炭素化社会へ向けた基本シグナルであると思う。

気候変動、脱炭素、エネルギー転換（EX）、地政学、油価変動、コロナ禍と激動する環境下での、石油産業のような炭素集約型ビジネスのトランジションには、コストやイノベーションが欠かせず、長い対応時間も必要となる。加えて、石油産業は現在、経済と雇用を支えている。これら諸事情を考慮すると、適正なトランジションファイナンスで、メタン革新触媒といった新価値創出によって、脱炭素化へのプロセスを後押しすることが重要となろう。

さて、シェール革命で天然ガスの供給余力が顕在化している米国では、GTL（天然ガスの液体燃料化）のみならず、石炭を原料とする CTL（石炭の液体燃料化）や石炭直接液化法といった経路からも液体炭化水素を製造できるポジションにある。天然ガスや石炭を燃やして発電する以外に化学品に変えると環境にも配慮し、かつ生活水準も上がると言う訳だ。

メタンなどのアルカンガス資源を直接、化成品などに変換するプロセスは難度が高く、メタンの改質によって生成する合成ガスを経由するなどの間接的なプロセスを利用しているのが現状だ（下図）。



UCG＝石炭地下ガス化、CBM/CSG＝炭層ガス、NGH＝天然ガスのハイドレート化、GTW＝ガスの電力変換送電
出所：「天然ガスシフトの時代」 日刊工業新聞社 2012 年 12 月

クリーンな液体燃料への期待

「メタンの C-H 結合を容易に活性化させる」という高難度の課題を克服するには、高度な触媒技術を生み出す取り組みが必要となる。そのためには、近年進化しているデータ科学、計算化学、計測技術などと連携することによって、今まで蓄積された触媒に関する経験知を飛躍させることが重要となろう。高付加価値品（潤滑油やワックス、化学品など）の収率を大幅に上げ、従来の石油製品による高付加価値財の市場を置き換えることが目標となろう。

その実現のためには、難度が高いメタンを反応基質とする研究が基軸に据えられ、エタンやプロパンなどの低級アルカンを反応基質とする反応については、既知の方法に比べ圧倒的に高活性・高選択性を目指す革新的な触媒研究が求められよう。

国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）の戦略的創造研究推進事業（Core Research for Evolutionary Science and Technology：CREST）では、以下に示す 12 件の具体的な研究が進行中である。

① 高効率メタン転換へのナノ相分離触媒の創成
② 酵素原子シャトルによるメタン選択酸化反応プロセス開発
③ メタンによる直接メチル化触媒技術の創出
④ 超臨界メタンを基質兼媒質とした均一系・不均一系触媒プロセスの開発
⑤ 後周期遷移金属オキシラジカル錯体によるメタンの酸化反応
⑥ 合成生物学によるメタン酸化触媒の創成
⑦ 生体触媒の誤作動状態を利用するメタンの直接的メタノール変換
⑧ 反応場分離を利用したメタン資源化触媒の創成
⑨ メタンから低級オレフィンへの直接転換を可能にする金属超微粒子を担持した複合酸化物触媒材料の創製
⑩ 計算科学が先導するメタン酸化触媒の開発と触媒設計技術の創成
⑪ 実験・計算・データ科学の統合によるメタン変換触媒の探索・発見と反応機構の解明・制御
⑫ 原子分解能その場観察解析に基づく触媒機能の原理解明と革新的触媒創製

これらの研究成果が天然ガスサプライチェーンの充実、天然ガスの利用技術の普及につながるのか、メタン化学の復活に期待したい。

過去に進歩したからといって、将来もそうだという保障はない。だが、結果については楽観する方が妥当である。過去にも様々なリスクがあったものの、それに賢明に対処したおかげで今日の社会があるのだから。むやみに悲観的にならず、自信を持って課題に取り組めば、これまでずっとそうだったように、将来もきっと良くなる。

了

液体金属インジウム触媒によるメタン脱水素多量化反応

（東工大*・北海道大**）○井口 翔之*・西川 佑太*・中谷 鮎美*
鈴木 綾子*・朝倉 清高**・山中 一郎*

1. 緒言

天然ガスの主成分である CH_4 は埋蔵量が豊富な化石資源であるが，CH_4 分子の化学的安定性が高いことから，主に燃料として利用されている．CH_4 を炭素資源として化学的に有効利用し，有用化合物へ効率よく転換できれば有意義である．我々は，SiO_2 担持インジウム触媒（以下，In/SiO_2 触媒）が CH_4 の脱水素多量化反応に活性を示し，オレフィンや芳香族が生成することを報告した [1]．本研究では，液体状態の In 金属が CH_4 を活性化する作用機構について，同位体実験や *in-situ* XAFS により検討した．

2. 実験

In/SiO_2 触媒は含浸法により調製した．SiO_2 担体に $In(NO_3)_3{\cdot}nH_2O$ を含浸担持し，空気焼成後，H_2 還元して In/SiO_2 触媒を得た．同位体実験は，固定床流通型反応装置を用いて，1073 K に保持した触媒層に 100% CH_4 ガスを流通させながら，D_2 ガスをパルス導入した．反応管の出口ガスをオンライン Q-MS で分析し，H-D 交換生成物（HD：m/z = 3, CH_3D：m/z = 17）を分析した．*in-situ* XAFS 実験は，PFAR-NW10A において実施した．石英ガラス製セルの中央に In/SiO_2 触媒のペレットを設置し，100% CH_4 ガスを 10 mL/min で流通させた．X 線窓には VESPEL 樹脂を用いた．室温から 1173 K まで 10 K/min で昇温しながら，XAFS スペクトルを透過法で 40 秒毎に測定した．また，同時に出口ガスに含まれる生成物をオンライン Q-MS で分析した．

3. 結果と考察

これまでの研究により，液体状態の In 金属が CH_4 活性化作用を持つことが強く示唆されている [2]．また，量子化学計算の結果，高温状態の不安定な In 金属表面において，CH_4 の C-H 結合が開裂して In-CH_3 種と In-H 種が生成し，In-CH_3 種どうしのカップリングにより C_2H_6 が生成する反応パスが提案されている [2]．一方，1073 K において，In/SiO_2 触媒を用いて CH_4 と D_2 による H-D 交換反応を行ったところ，HD (m/z = 3) と CH_3D (m/z = 17) の生成量が，SiO_2 と比較して顕著に増加することを見出した．つまり，液体 In 金属の触媒作用により H-D 交換反応が促進されていると言える．また，H_2 と CD_4 による H-D 交換反応の場合にも，HD と CD_3H (m/z = 19) の生成が液体 In 金属の触媒作用により促進された．以上の結果より，量子化学計算が示した通り，液体 In 金属の表面に生じた In-CH_3 種のカップリングにより C_2H_6 が生成すると結論した．オレフィンや芳香族は，逐次的な C_2H_6 の熱活性化により生成すると考えられる．

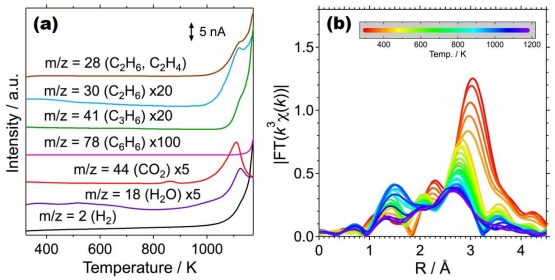


Fig. 1 (a) Q-MS profile of outlet gas and (b) In K-edge FT-EXAFS spectra of In/SiO_2 catalysts in *in-situ* XAFS measurement during the CH_4-TPR.

Fig.1 に，*in-situ* XAFS 実験における CH_4-TPR プロファイルと In K 端 FT-EXAFS スペクトルを示す．CH_4-TPR プロファイルは実験室での測定結果と合致しており，作用状態の In/SiO_2 触媒を分析できている．また，室温における XAFS スペクトルは，*ex-situ* で測定した In/SiO_2 触媒のスペクトルと一致した．3 Å 付近の In-In 結合に由来するピークは，昇温に伴い，強度が低下すると同時にわずかに動径距離が低下した．これは，熱振動の影響に加えて，In 金属の溶解により結晶構造が変化したことに起因する．一方，1.5 Å 付近のピーク強度を解析すると，昇温に伴いピークが増大し，950 K を境にして，50 K 程度の間に急激にピークが消失することを見出した．また，950 K 以上の温度域におけるピーク消失と同時に CO_2 (m/z = 44) の生成が確認でき，CO_2 生成に続くようにして炭化水素類の生成が進行することが分かった．さらに，1.5 Å 付近の顕著なピーク強度の変化は，CH_4 雰囲気下でのみ観察され，He 雰囲気や H_2 雰囲気の場合には確認できなかった．つまり，CH_4 雰囲気下での昇温中に，液体 In 金属の表面に In-C 結合が形成され，In-C 結合が分解除去されることにより，CH_4 を活性化可能な In 金属の清浄表面が現れると考えられる [3]．

PFAR-NW10A における *in-situ* XAFS 実験は，課題番号 2018G615, 2021G008 により実施した．また，石英製 *in-situ* XAFS セルは，北海道大学触媒科学研究センター技術部門において作製していただいた．

1) Y. Nishikawa et al., *ChemistrySelect,* **2017**, *2*, 4572.
2) Y. Ohtsuka et al, *J. Phys. Chem. A*, **2019**, *123*, 8907; Y. Nishikawa et al., *ACS Omega*, **2020**, *5*, 28158.
3) U. Kashaboina et al., *Chem. Lett.*, **2019**, *48*, 1145.

担持 Pt 触媒を用いたメタン脱水素カップリング反応

(埼玉大) ○荻原仁志，友野 樹，髙村 陸，黒川秀樹

1. 緒 言

石油に代わる化石資源として天然ガスの利活用が注目されている。そこで天然ガスの主成分であるメタンを基礎化学品に直接転換することを目的にして，メタンのカップリングや芳香族化に向けた触媒プロセスの研究が盛んに行われている。我々は，担持Pt触媒がメタンのカップリングに活性を示すことを見出している[1]。担持Pt触媒を用いたメタンカップリング反応ではメタンの過剰な脱水素で生成する炭素（コーク）による触媒失活が課題であったが，メタンに微量の水素を共存させることで触媒の失活が抑制されることを明らかにしている[2]。

本発表では，Pt/Al_2O_3触媒上での水素共存下のメタンカップリング挙動について，反応解析と触媒のキャラクタリゼーションに基づき，議論する。

2. 実 験

Pt/Al_2O_3触媒を含浸法で調製した。メタンカップリング反応は常圧固定床流通式反応装置で行った。反応温度は600℃，触媒量は0.1 gである。反応ガスは純CH_4，あるいはCH_4/H_2混合ガスである。CH_4流量は20 mL min^{-1}, H_2流量は1 mL min^{-1}とした。CH_4とH_2はGC-TCD，低級炭化水素類と芳香族化合物はGC-FIDで経時的に定量した。触媒のキャラクタリゼーションとして，XRD, TG, TEM, XAFS, IR, XPSを用いた。

3. 結果と考察

Fig. 1 に CH_4 のみ，あるいは CH_4/H_2 混合ガスを 1wt% Pt/Al_2O_3 触媒に流通させたときの，C2 炭化水素の生成速度の経時変化を示す。CH_4 のみでは 3 時間程度で C2 炭化水素がほとんど生成しなくなったことから，触媒が失活したことがわかる。一方，微量の水素を共存させると安定してメタンカップリングが進行し，24 時間にわたって約 8 μmol min^{-1} g_{cat}^{-1} 以上の C2 炭化水素生成速度を示した。24 時間後において，C2 と芳香族の選択率は約 70%，コーク選択率は約 20%であり，コーク生成を抑制しながら，炭化水素類を生成したことがわかる。反応後の触媒の TG 測定から，メタンへの水素の添加により触媒上への炭素析出が抑制されることがわかった。つまり，水素が共存することでメタンの過剰な脱水素が進行しにくくなり，コーク析出による触媒の失活が抑制されたと考えられる。水素共存下で 24 時間のメタンカップリングを行った触媒ついて，TEM および XAFS による解析を行った。その結果，反応後において Pt 粒子はシンタリングしておらず，Pt の局所構造にも大きな変化はなかった。

水素共存下でのメタン脱水素挙動は Pt/Al_2O_3 触媒の Pt 担持量に強く依存した。Pt 担持量が高くなるほど，コーク生成が優勢になり，カップリングが進行しにくくなった。XRD や CO 化学吸着測定より，担持量が高くなるほど，Pt 粒子径が大きくなることが示された。つまり水素共存下でメタンカップリングを進行させるには，粒子径の小さい Pt が望ましいことがわかった。

Fig. 2 に CH_4/H_2 混合ガス接触前後の 10wt% Pt/Al_2O_3 の XPS を示す。反応後に Pt と Al のピークが減少しており，触媒上への炭素析出が示唆される。Pt 担持量の異なる触媒について，反応前後の Pt $4f_{7/2}$ のピーク面積の減少率を評価した。1, 3, 5, 10 wt% Pt/Al_2O_3 触媒でそれぞれ，54, 55, 85, 87%であった。この結果より，Pt 担持量の高い触媒ほど，反応後に Pt 4f のピークが小さくなっていることがわかる。つまり，Pt 担持量が低い（粒子径が小さい）ほど，炭素析出が起こりにくいため，安定的にメタンカップリングが進行することが示唆された。

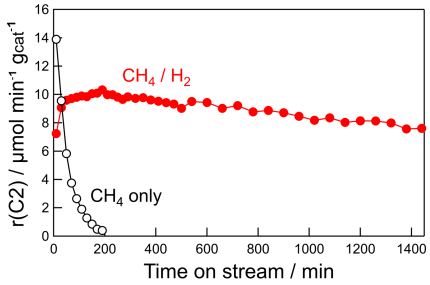


Fig. 1 CH_4 のみ，CH_4/H_2 混合ガスを 1wt% Pt/Al_2O_3 に流通したときの C2 炭化水素の経時変化.

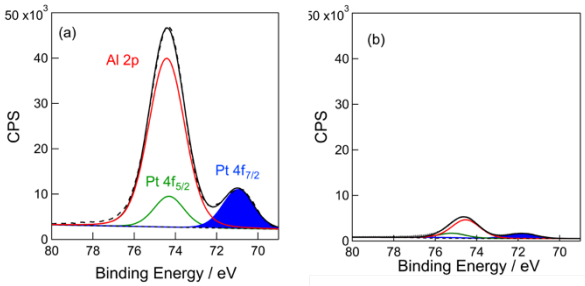


Fig. 2 CH_4/H_2 混合ガスを接触させる(a)前と(b)後の 10wt% Pt/Al_2O_3 の XPS.

1) 髙村, 荻原ら, 第 126 回触媒討論会 A, 1I19 (2020)
2) 友野, 荻原ら, 第 130 回触媒討論会 A, 1D07 (2022)

根留触媒による低温乾式メタン転換

（Cornell Univ.[1]・Fuzhou Univ.[2]・静岡大[3]・名古屋大[4]・NIMS[5]・東工大[6]・高知工科大[7]・埼玉大学[8]・筑波大学[9]）庄司州作[1]・Peng Xiabo.[2]・渡部　綾[3]・山本悠太[4], 徳永智春[4]・橋本綾子[5,9]・上田茂典[5]・福原長寿[3]・宮内雅浩[6]・藤田武志[7]・○阿部英樹[5,8]

1.　緒言

「乾式メタン転換（Dry Reforming of Methane: DRM）」は、メタン（CH_4）と（CO_2）の混合ガスから、固体触媒の存在下で、合成ガス（水素（H_2）と一酸化炭素（CO）の混合ガス）を得る化学反応である（$CH_4+CO_2=2H_2+2CO$）。CO_2を原資として利用し、DRM由来の合成ガスを経由してさまざまな化学製品を製造する合成プロセスと関連材料・技術は、CO_2大気放出の抑止と経済合理性の両立を実現する点で、小資源国のわが国において特に強く望まれる研究開発領域である。

DRMは、500℃～700℃前後の低温度領域において、複数の固体炭素生成反応（$CH_4 \rightarrow C_{solid}+2H_2$; $CO+H_2 \rightarrow C_{solid}+H_2O$; $2CO \rightarrow C_{solid}+CO_2$）と競合する。特に触媒表面への固体炭素生成は、それが顕著な場合「コーキング」と呼ばれ、触媒の失活とガス流路の塞栓をもたらす。コーキングを避け、かつ反応促進に十分な熱エネルギー（+247 kJmol^{-1}＜）を供与するため、DRM触媒と反応システムは通常、800℃～900℃以上の高温度領域で運転される。しかし、高温度領域での長時間運転は、熱凝集による触媒失活と反応容器の劣化をもたらす。

発表者たちは、低温度領域における高効率・長時間安定DRMの実現を目的に、JST CREST「多様な炭素資源の活用に資する革新的触媒と創出技術[1]」の一員として、ニッケル（Ni）と酸化イットリウム（Y_2O_3）からなるナノコンポジット触媒の開発をおこなった。

2.　実験

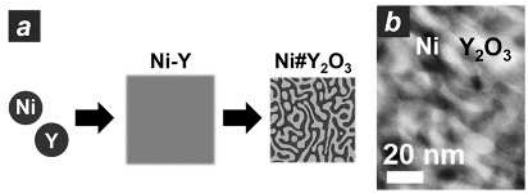


図１．Ni#Y_2O_3根留触媒の合成プロトコル（*a*）および（*b*）ナノ組織の走査型透過電子顕微鏡像。

極細線状の金属Ni相とY_2O_3相が植物の毛根のように絡み合う特殊なナノ構造を備えた「根留触媒：Ni#Y_2O_3（ニッケル・ハッシュ・イットリア）を、酸化雰囲気下における合金のナノ相分離現象を利用して合成した（図１）。ニッケル・イットリウム合金（NiY）粉末（粒径＜50 μm）を一酸化炭素・酸素混合気流下で600℃に加熱することにより、Ni相を金属状態に保ったまま、Y相を酸化した。NiY合金表面から内部に向かう酸素拡散の軌跡が、Ni相とY_2O_3相の絡み合い構造を生みだした[2]。

3.　結果および考察

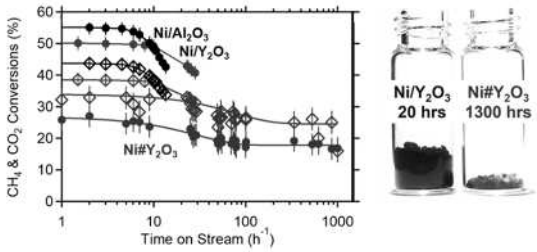


図２．Ni#Y_2O_3根留触媒、Ni/Al_2O_3ならびにNi/Y_2O_3担持触媒のCH_4転換率（黒塗り）およびCO_2転換率（白抜き）（*a*）。DRM触媒機能評価後のNi/Y_2O_3触媒およびNi#Y_2O_3触媒（*b*）。反応条件＝反応管：直径8 mm石英管；試料重量　100 mg；ガス流量：100 ml min^{-1}（CH_4:CO_2:Ar=1:1:98）；触媒層温度：450 ℃。

Ni#Y_2O_3は、ナノ粒子状の金属が酸化物表面に分散・担持された伝統的な「担持触媒：Ni/Y_2O_3」と比較した場合、600℃以下の低温領域において、コーキングを被ることなく、長時間にわたり安定的にDRMを促進した（図２）。

講演では、根留触媒に優れたコーキング耐性をもたらすNi－Y_2O_3相ヘテロ界面の反応・熱安定性と炭素・酸素原子交換機能を、雰囲気制御電子顕微鏡による反応その場観測結果と同位体トレーサ実験データに基づいて議論する。

[1]http://www.jst.go.jp/kisoken/crest/project/1111089/15665669.html
[2]10.1039/C8SC04965C

Methane reaction catalysts

[2C05-2C08] Methane reaction catalysts (2)

Chair:Hitoshi Ogihara(Saitama Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 10:30 AM - 11:30 AM Room-C (12B Conf. room)

[2C05] *In-situ* STEM observation of Ni/SiO_2 catalysts during dry reforming of methane

○Tomokazu Yamamoto[1], Youichirou Kamawi[1], Junko Matsuda[1], Osamu Nakagoe[2], Koki Urita[2], Syo Matsumura[3] （1. Kyushu University, 2. Nagasaki University, 3. Kurume College）

10:30 AM - 10:45 AM

[2C06] Computational Screening of Bimetallic Alloys for Methane Activation

○Takashi Kamachi[1], Masataka Yoshida[2], Yuta Tsuji[3], Kazunari Yoshizawa[3] （1. Fukuoka Institute of Technology, 2. Tokyo Institute of Technology, 3. Kyushu University）

10:45 AM - 11:00 AM

[2C07] Propane dehydrogenation over metal hydrides

○Zen Maeno[1], Shunsaku Yasumura[2], Xiaoming Hu[2], Takashi Toyao[2], Ken-ichi Shimizu[2] （1. Kogakuin University, 2. Hokkaido University）

11:00 AM - 11:15 AM

[2C08] Low-temperature oxidation of methane using platinum oxide catalyst and synthesis of hydrogen cyanide using an alumina-supported platinum catalyst

○Atsushi Takagaki[1], Tatsuya Yamasaki[1], Yuta Tsuji[1], Kazunari Yoshizawa[1], Junko Matsuda[1], Tatsumi Ishihara[1], Kyoko Bando[2], Tetsuya Shishido[3] （1. Kyushu University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 3. Tokyo Metropolitan University）

11:15 AM - 11:30 AM

シリカ担持ニッケル触媒のメタンドライリフォーミング雰囲気におけるその場 STEM 観察

（九州大*・長崎大**・久留米高専***）○山本 知一*・川見洋一郎*・松田 潤子*
中越 修**・瓜田 幸幾**・松村 晶***

1. 緒言

近年、メタンのドライリフォーミング(DRM)は、温室効果ガスである二酸化炭素を合成ガスに変換する反応として注目されている[1)]。メタンと二酸化炭素は、それぞれ 435 kJ/mol(CH_3-H 結合)および 526 kJ/mol(CO-O 結合)の解離エネルギーを必要とする安定な分子であり、DRM 反応には 800℃～1000℃の高温が必要となる。担持型 Ni 触媒は、DRM に対して優れた活性および選択性を示す一方で、高温においてシンタリングおよび炭素析出に起因して改質活性が低下することが知られており、これらの問題を解決するために酸化物担体の種類など様々な検討がなされている[1), 2)]。触媒活性をさらに向上させ、劣化耐性を有する触媒を実現するには、反応雰囲気における触媒の原子挙動についての理解を深め、高度な触媒設計を行うことが必要である。我々の研究グループでは、反応雰囲気に置かれた触媒の原子挙動を直接視するために MEMS 技術により作製した 30 nm の厚みの SiN_x 窓を持つシリコンチップを隔壁としたガスセル試料ホルダーを用いたその場電子顕微鏡観察システムを開発し、担持型 Ni 触媒のドライリフォーミング雰囲気でのその場観察実験を進めている。本講演では、Ni/SiO_2 触媒に対して行ったその場観察の結果について報告する。

2. 実験

Ni ナノ粒子は、所定量のニッケル(II)アセチルアセトナートおよびトリオクチルホスフィンオキシド(TOPO)をオレイルアミン(OA)溶液に溶解させて 220℃の温度で加熱することにより合成した。Ni ナノ粒子を SiO_2 粉末と湿式混合し、蒸発乾固させた後、300℃で 1 時間の大気焼成を行い触媒試料とした。Ni/SiO_2 試料のその場 STEM 観察は、透過電子顕微鏡 JEM-ARM200F(JEOL)を用いて、圧力 50 kPa の混合ガス（CH_4:CO_2:Ar=2:2:1）を 0.1 sccm の流量で流通させながら、温度を階段状に変化させながら行った。出口ガスの分析は、質量分析器 Prisma Pro GMG250(Pfeiffer Vacuum)を用いて行った。

3. 結果と考察

各温度における Ni/SiO_2 触媒の HAADF-STEM 像を Fig.1 に示す。600℃から 700℃の温度範囲おいて Ni ナノ粒子の形態変化が見られた。700℃以上の温度において球形の Ni 粒子が SiO_2 上を移動しシンタリングが進む様子が観察された。また SiO_2 担体のシンタリングも同時に進行した。質量分析によるガス分析では、800℃の温度から H_2 および CO の生成を示す信号強度の階段状の増大が見られ DRM 反応が進行していることが確認された。DRM 反応雰囲気では金属状態である Ni と SiO_2 担体間の相互作用は非常に弱いと考えられる。

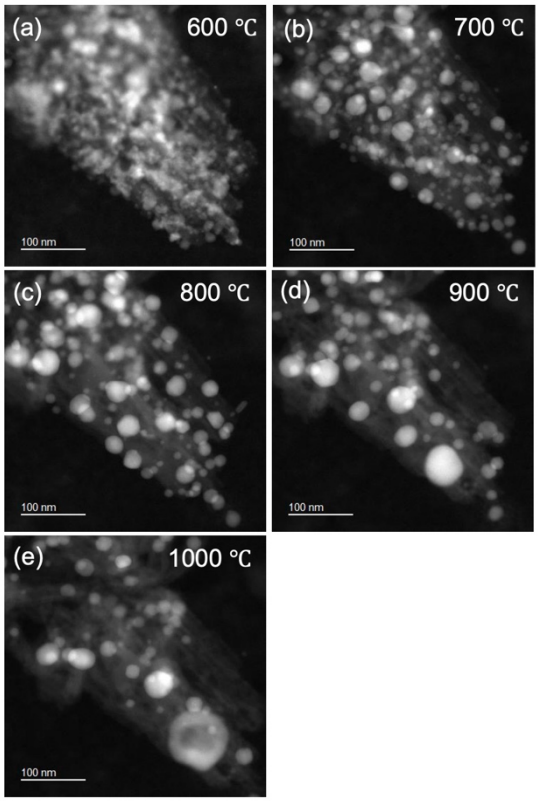


Fig.1 HAADF-STEM images of Ni/SiO_2 catalyst particles at different temperatures.

謝辞

本研究は、JST-CREST(JPMJCR17P3)の支援の下に行われました。

1）W.J Jang *et al.*, *Catal. Today*, **324**, 15 (2019).
2）N.A.K. Aramouni *et al.*, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **82**, 2570 (2018).

触媒インフォマティクスによるメタンの活性化を実現する二成分合金の探索

（福岡工業大学*・東京工業大学**・九州大先導研***）○蒲池（かまち） 高志（たかし）*・吉田（よしだ） 将隆（まさたか）**・辻（つじ） 雄太（ゆうた）***・吉澤（よしざわ） 一成（かずなり）***

1. 緒 言

天然ガスの主成分であるメタンは水蒸気改質(金属触媒と800 ℃以上の高温が必要) により合成ガスに変換され，その後種々の化合物となる．現在のメタン水蒸気改質反応では反応性やコストのために，触媒として主に Ni が使われている．Blaylock 等は DFT 計算により，Ni(111)表面上でのメタンの C-H 結合開裂に伴うエネルギー変化を明らかにした[1]．メタンの最初の C-H 結合開裂の活性化エネルギーは 2 回目，3 回目に比べると高く，CH*が他の中間体に比べて圧倒的に安定である．このため Ni 表面では，エネルギー的に最安定な CH*まで C-H 結合の解離が進むが、この CH*を水蒸気により CO へと酸化することで資源化するとともに，コーキングを防いでいる．メタンを有用な化合物(エチレン，メタノール等) に直接変換できれば，現在の二段階プロセスより経済的および環境的な観点から有利である．反応途中段階の CH3*を CH*よりもエネルギー的に安定にできれば，CH3*の寿命が長くなり，メタノールなどに直接変換される可能性が高まる．我々は，計算が比較的容易で組成により様々な性質を持つ二元合金に着目し，その中から，DFT 法を用いた網羅的な計算とその結果を機械学習などから理解する触媒インフォマティクスにより，表面上で CH3*が CH*よりも安定となる二元合金を探索した．
多岐にわたる二元合金の中から探索を行うために，計算データベースを利用した．

2. 計算方法

計算に用いる合金の構造は第一原理計算によるデータベース AFLOW [2] から取得した．主要な表面における表面エネルギーは CASTEP を用いて計算し，最安定な表面を決定した．CH_3*および CH*の吸着構造は VASP を最適化した．汎関数は GGA-PBE，擬ポテンシャルは PAW，カットオフエネルギーは 500 eV の条件で行った．CH_3* , CH*, H*の吸着エネルギー E_{ad} (CH_3) , E_{ad} (CH) , E_{ad} (H)を求め,その安定性の差 $\Delta E(CH_3,CH)$を以下の式で計算した．

$$\Delta E(CH_3,CH)= E_{ad}(CH)+2\times E_{ad}(H)+2\times E_{BDE}-E_{ad}(CH_3)$$

ここで E_{BDE} は C-H 結合の解離エネルギーであり，$\Delta E(CH_3,CH)>0$ ならば CH_3*が CH*より安定である．また合金表面上におけるメタンの C-H 結合開裂反応 $CH_4 \rightarrow CH_3^* + H^*$のエンタルピー$\Delta H$ も計算し，この反応が発熱的に進行する（$\Delta H<0$）ことも探索する合金の条件とした．

3. 結果と考察

AFLOW から 310 種類の合金の構造を取得し，最安定な表面とその表面エネルギーを決定した．そのうち 80 種類の合金について，学習データとしてΔH と $\Delta E(CH_3,CH)$を DFT 計算により求めた．それぞれについて表面エネルギー，水素原子の吸着エネルギー，および合金を構成する金属の物質量，原子半径，電気陰性度などの物性値を説明変数として回帰モデルを作成した．この回帰モデルに，学習データとしなかった 230 種類の合金を適用し，ΔH と$\Delta E(CH_3,CH)$の値を予測した．図 1 に、DFT 計算と回帰モデルにより求めたΔH と $\Delta E(CH_3,CH)$の分布を示す．回帰モデルにより$\Delta H<0$ かつ$\Delta E(CH_3,CH)>0$ を満たすと予測された合金が 13 種類あった。これらについて DFT 計算を行ったところ，条件を満たす合金をいくつか見出した．これより，回帰モデルを作成することで効率的な触媒探索をする可能であることが示された[3]．そのひとつである MgPt 合金について，実験グループと協力し，実際に合成およびメタンの酸化カップリング(OCM)の反応性の評価を実施した[4]．その結果，MgPt 合金は Pt に比べて,より低温で C2 生成物が得られること，さらにコーキングが抑制されていることを実証することができた．

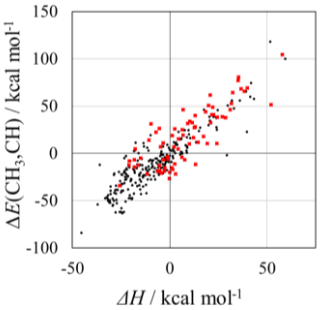


図 1： $\Delta E(CH_3,CH)$とΔH の分布．■は DFT 計算により求めた学習データ、●は回帰モデルによる予測値を意味している．

[1] D. W. Blaylock, T. Ogura, W. H. Green, G. J. O. Beran, J. Phys. Chem. C, 113, 4898 (2009).
[2] Automatic FLOW for Materials Discovery Home Page. http://aflowlib.org/
[3] T. Kamachi, et al.， J. Comput. Chem. Jpn., 16, 147, (2017)
[4] M. Yoshida, Y. Tsuji, S. Iguchi, H. Nishiguchi, I. Yamanaka, H. Abe, T. Kamachi, K. Yoshizawa, ACS Catalysis 12, 9458, (2022).

金属水素化物による低級アルカン変換反応

（工学院大*・北海道大**）(工学院大)○前野禅*, (北海道大)安村駿作**, 胡笑鳴**, 鳥屋尾隆**, 清水研一**

1. 緒言

近年、金属水素化物を基盤とする触媒研究が注目を集めている。種々の水素化反応に対して、金属水素化物が有効な担体や触媒であることが明らかにされている。一方で、脱水素反応に対する金属水素化物の触媒研究は、金属や金属酸化物を用いた従来触媒よりも比べて極端に少ない未開拓領域である。

我々は低級アルカン活性化に有効な非貴金属触媒の開発を行う中で、固体表面に生成する金属ヒドリド種をアルカン脱水素反応の活性点とする Pt フリー固体触媒を開発してきた [1)]。本研究では、バルク金属水素化物のアルカン脱水素触媒作用を探索したところ、TiH_2 がプロパン脱水素反応を著しく低い活性化エネルギーで促進することを見出した [2)]。

2. 実験

TiH_2(< 45 μm、高純度化学研究所)、TiO_2(ST-01 及び TTO-51(N)、石原産業株式会社)、TiN (< 3 μm、Sigma-Aldrich)を用いて、プロパン脱水素反応を行った。常圧固定床流通式反応装置を用い、分析は FID-GC により行った。また、ボールミリング処理は Fritsch P-6 と ZrO_2 ポットを用い、大気非暴露下にて処理時間を変えて行った(TiH_2_BM(X)、X は処理時間を表す)。構造解析は N_2 吸着、*in situ* XRD 及び大気非暴露での XPS 測定により行った。

3. 実験結果および考察

TiH_2 を含む種々の Ti 化合物を用いて、比較的低温である 450 °C にてプロパン脱水素反応を検討した。TiH_2 は脱水素反応を促進し、ボールミル処理により比表面積を増大させると、プロピレン生成速度も増大した(Figure 1)。TiO_2 や TiN ではほとんど反応が進行しなかったことから、水素化物が特異的に低温でプロパン脱水素反応を促進できることが分かった。しかしながら、反応時間の延長に伴い生成速度が低下した。反応前後の XRD 測定から、TiH_2 からの水素放出により Ti metal へ構造が変化した。

次に H_2 共存下でプロパン脱水素反応を検討したところ、H_2 分圧の増大に伴い反応速度が増大することが分かった(Figure 2a)。共存 H_2 あり・なしを周期的に繰り返すと、プロピレン生成速度が可逆的に増大・低下した(Figure 2b)。見かけの活性化エネルギーをアレニウスプロットにより算出したところ、共存 H_2 ありでは 37 kJ/mol であり、工業触媒である PtSn 合金系、Cr 系、Ga 系で報告されている値(約 100 kJ/mol)よりも著しく低かった。H_2 なしでは 180 kJ/mol と求まり、共存 H_2 存在下で高い触媒活性が発現することが分かった。In situ XRD(Figure 2c)により、高温 He 下では完全に H_2 が脱離して Ti metal になるのに対して、10% H_2/He 流通下では一部 H_2 が脱離した TiH や $TiH_{0.85}$ に帰属できる回折パターンが確認された。また、大気非暴露下の XPS 測定からは低原子価 Ti 種の存在が確認された(Figure 2d)。これらのデータは、Ti 水素化物の水素欠陥サイトが反応の活性点として作用している可能性を示唆している。発表では他の第 3、4 族金属水素化物を用いたプロパン脱水素反応を含めて発表する。

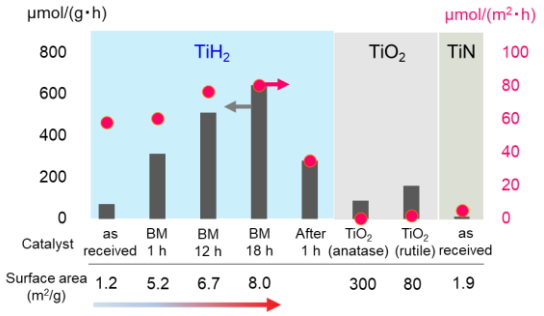


Figure 1. C_3H_6 formation rate in C_3H_8 dehydrogenation over TiH_2 (as received), TiH_2_BM(X) (X: time for ball milling), TiO_2 (anatase and rutile), and TiN. Reaction conditions: 0.1 g of catalyst, 10 mL/min of 10% C_3H_8/He flow, 450 °C.

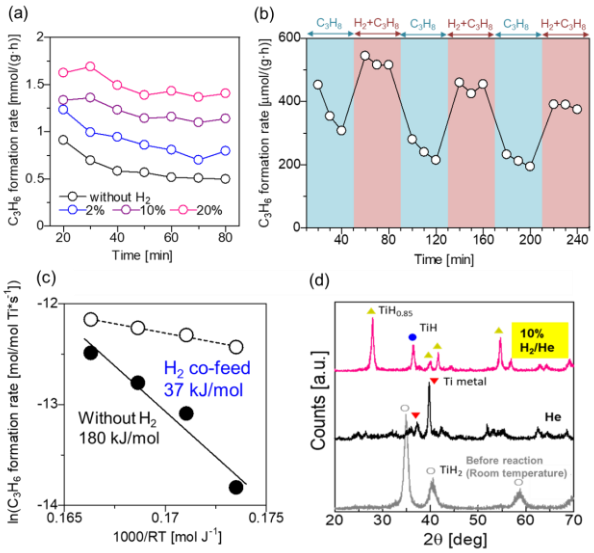


Figure 2. (a) Effect of H_2 co-feeding on C_3H_8 dehydrogenation using TiH_2_BM(18 h). (b) Time profile of C_3H_6 formation rate under controlled C_3H_8/He flow or C_3H_8/H_2/He flow. (c) The Arrhenius plot for C_3H_8 dehydrogenation using TiH_2_BM(12 h). (d) In situ XRD patterns of TiH_2 under He treatment at 450 °C followed by 10% H_2/He treatment at 450 °C.

1) Z. Maeno et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, *21*, 13415; *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 4820; *Catalysts*, **2020**, *10*, 807; *Catal. Sci. Tech.*, **2022**, *12*, 986; *Catal. Today*, **2022**, in press.
2) Z. Maeno et al. *Chem. Lett.*, **2022**, *51*, 88.

酸化白金触媒によるメタンの低温酸素酸化とアルミナ担持白金触媒によるシアン化水素合成

（九州大*・産総研**・都立大***）○高垣　敦*・山崎　達也*・辻　雄太*・吉澤　一成*・松田　潤子*・石原　達己*・阪東　恭子**・宍戸　哲也***

１．緒言

最も強い C-H 結合を持つメタンの低温での活性化は一般に高難度な反応である。しかし、IrO_2(110)表面では室温以下でメタンの C-H 結合を解離し、昇温すると 400-600K で CO、CO_2、水が脱離する [1]。また、DFT 計算では、β-PtO_2 は IrO_2 よりもメタンの C-H 結合を低温で活性化できる [2]。ただし、実験的にはβ-PtO_2は非常に高い酸素圧と高温でのみ安定であり、低温・低酸素圧では α-PtO_2 が熱力学的に安定な相である。α-PtO_2 の結晶構造では、配位不飽和サイトは表面に露出していないが、一方で実際の不均一系触媒では、酸素欠陥があり表面に金属が露出していることが多い。このような観点から、担持酸化白金を合成し、室温に近い低温でメタンとの反応性を検討した。また、アルミナ担持白金触媒を用いたシアン化水素合成についても報告する [3,4]。

２．実験

担持酸化白金は $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ を前駆体としシリカに含浸後、酸素酸化処理して得た。キャラクタリゼーションとして XRD、Pt L_3-edge XAFS を測定した。メタンとの反応性は CH_4-TPR、固定床流通系反応装置を用いた CH_4-O_2 反応にて評価した。アルミナ担持白金触媒による HCN 合成では、NO を酸化剤とした CH_4-NO 反応にて評価した。生成物分析には GC-BID、GC-TCD、ガスセル FTIR を用いた。

３．結果および考察

100℃～300℃にて酸素酸化処理により調製したシリカ担持酸化白金触媒の Pt L_3-edge XANES を測定したところ、100℃、200℃処理の場合は、Pt 前駆体とほぼ同様のスペクトルを示した。XPS 測定でも窒素の存在が見られた。一方、300℃処理の場合は、white line の吸収が増加した。Pt 箔と市販の PtO_2 をレファレンスとして、white line の線形結合フィッティングにより平均酸化数を求めたところ、3.3 となり、酸素欠陥の存在が示唆された。メタン昇温反応(CH_4-TPR)を行ったところ、300℃処理の PtO_2/SiO_2 では、100~200°C で CO_2 が生成し、IrO_2 よりも低温でメタンが活性化されたことがわかった(Fig. 1)。次に、流通系反応装置を用いてメタン酸素酸化を行ったところ、100°C以下でのメタノールの生成を確認した(Table 1)。また、市販の 5wt%Pt/Al_2O_3 でも酸素酸化処理をすることで同様にメタノールが生成した。

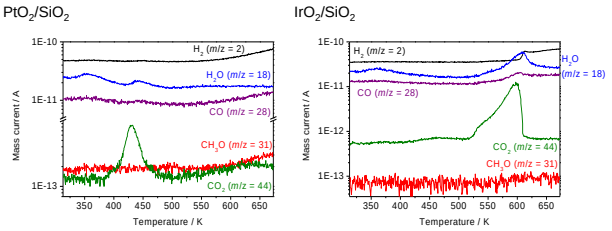


Figure 1 Results of CH_4-temperarue-programmed reaction

Table 1 Formation rate of products from the reaction of methane over 1wt%PtO_2/SiO_2.

Reaction temp. /K	Formation rate of products / μmol g^{-1} h^{-1}		Product selectivity /%	
	CH_3OH	CO_2	CH_3OH	CO_2
323	0.028	0.14	16	84
348	0.047	0.22	18	82
373	0.00	0.47	0	100

Reaction conditions: 1 wt%PtO_2/SiO_2 (100 mg), $CH_4/O_2/He$ = 1.0/1.0/18, 20 mL min^{-1}.

一方、白金金属触媒として、Pt/Al_2O_3 を用い、NO を酸化剤とした場合、300°Cより HCN が多く生成した。100 時間反応でも触媒は安定であった。低温で C-H 結合の切断、NO 解離、および C-N 結合の生成が進行することがわかった [3]。また、HCN 合成活性は、Pt の粒子径が大きい方が高く [4]、表面吸着種 Pt-CN の被覆率により影響されることが示唆された。

本研究は JST CREST「革新的触媒」の支援により行われた。

1) Z. Liang, T. Li, A. Kim, M. A. Asthagiri, J. F. Weaver, *Science*, **356**, 299 (2017).
2) Y. Tsuji, K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 15359 (2018).
3) T. Yamasaki, A. Nishida, N. Suganuma, Y. Song, X. Li, J. Murakami, T. Kodaira, K. K. Bando, T. Ishihara, T. Shishido, A. Takagaki, *ACS Catal.*, **11**, 14660 (2021).
4) T. Yamasaki, A. Takagaki, T. Shishido, K.K. Bando, T. Kodaira, J. Murakami, J.T. Song, E. Niwa, M. Watanabe, T. Ishihara, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **65**, 184 (2022).

Methane reaction catalysts

[2C09-2C12] Methane reaction catalysts (3)

Chair:Tetsuya Shishido(Tokyo Metropolitan Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 1:00 PM - 2:15 PM Room-C (12B Conf. room)

[2C09] [Invited] Designing methane oxidation catalysts via catalysts informatics

○Keisuke Takahashi[1] （1. Hokkaido University）

1:00 PM - 1:30 PM

[2C10] Data-driven catalyst discoveries based on high-throughput experimentation -Implementation in oxidative coupling of methane-

○Toshiaki Taniik[1] （1. Japan Advanced Institute of Science and Technology, Graduate School of Advanced Science and Technology）

1:30 PM - 1:45 PM

[2C11] Low-temperature oxidative coupling of methane over Ce-MFI-supported metal catalysts

○Ryota Osuga[1], Atsushi Neya[1], Motohiro Yoshida[1], Mizuho Yabushita[1], Shuhei Yasuda[2], Sachiko Maki[1], Kiyoshi Kanie[1], Toshiyuki Yokoi[2], Atsushi Muramatsu[1] （1. Tohoku University, 2. Tokyo Institute of Technology）

1:45 PM - 2:00 PM

[2C12] Development of Cu zeolite catalysts for direct oxidation of methane to methanol and investigation of catalytic reaction mechanism

○Junya Ohyama[1], Yuka Tsuchimura[1], Hiroshi Yoshida[1], Masato Machida[1], Shun Nishimura[2], Keisuke Takahashi[3] （1. Kumamoto University, 2. Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST), 3. Hokkaido University）

2:00 PM - 2:15 PM

触媒インフォマティクスによるメタン酸化触媒の設計

（北海道大学大学院 理学研究院化学部門） ○髙橋　啓介

1:緒言

これまでの触媒開発では実験・理論・計算による開発と理解が進められてきた。そのような中、ハイスループット実験や文献データなど大量のデータ得られる時代となってきた。そこで第 4 の科学であるデータ科学を導入した触媒インフォマティクスについて講演する。触媒インフォマティクスでは、「触媒データベース」、「データから知識の抽出」「プラットフォーム」の 3 つの柱から成り立っている。本講演ではメタン酸化カップリング反応触媒を例に触媒データからの固体触媒開発について講演する。

2:方法

メタン酸化カップリング反応触媒データは独自開発したハイスループット実験及び過去 40 年にわたる文献・特許データを扱う。それらのデータに対して、統計的解析、データ可視化、機械学習等のデータ科学技術を用いて触媒開発を行う。プラットフォームはウェブベースのプラットフォームを開発し、触媒インフォマティクスの関連技術を搭載している。

3:結果

過去 40 年にわたるメタン酸化カップリング反応触媒の文献・特許、約 2000 件に対して機械学習を適用した。その結果内挿補完を達成することはできたが、高活性な触媒を設計達成には至らなかった。原因を調べたところ、文献・特許データには異なる環境下でのデータが含まれており、一貫性のないデータが原因と判明した。そこで独自に開発したメタン酸化カップリング反応・ハイスループット実験装置を開発し、数万からなる触媒ビッグでたーの構築に成功した。この触媒ビッグデータはデータに一貫性があるため機械学習による学習が可能になり、機械学習により高活性触媒を開発することに成功した。

また触媒インフォマティクスの普及のため、触媒インフォマティクスプラットフォーム CADS を開発し運用している。CADS は「https://cads.eng.hokudai.ac.jp/」で公開・運用している。CADS ではこれまで収集した触媒データが搭載されているだけでなく、世界中の研究者が触媒データを共有できる触媒データセンターとしての役割も果たしている。また CADS では機械学習、データ可視化などプログラミングや事前知識など一切不要で、簡単なマウス操作だけで触媒インフォマティクス技術を実践できる環境を提供している。

このように本講演では触媒インフォマティクスの概要とメタン酸化カップリング反応触媒開発を例としたデータからの触媒開発について講演する。

ハイスループット実験を基盤とするデータ駆動型触媒研究
-メタン酸化カップリング触媒の開発-

(北陸先端大) ○谷池 俊明（たにいけ としあき）

1. 緒言

マテリアルズインフォマティクス（MI）とは、機械学習などのデータ科学の方法を材料科学の研究開発に適用する試みを指し、材料開発の加速や複雑な材料データに隠された系統性の抽出などにその狙いがある。一般に機械学習を適用するには、モデルを訓練し検証するためのデータの既存が必須である。しかし、材料科学分野においては、質・量の点で十分な実験データは希少であり、これが MI の進展を阻む最大の障害となっている。例えば、従来の研究スタイルでは、同一物性の改善を目指す複数の研究者がそれぞれ自身の得意な材料系に研究を集約させる傾向にあり、その結果、既存データの多くは広大な材料空間に散在した小領域にそれぞれデータ点が集中した海島のような形となっている。この場合、狭い島の中での探索は可能だが、データが欠乏した広大な海については推し量るべくも無い。さらに、研究者間での実験プロトコルの不統一や、望ましくない構造や物性に関する実験データの不足（所謂 negative results の問題）などが、主要な問題である。

以上の背景から、我々のグループでは学習に適したデータを短期間で自製するためのハイスループット実験に着目して研究を進めている。本発表では、メタンの酸化的カップリング（OCM）に関する研究成果を紹介する。

2. 機械学習可能な触媒データ [1]

我々は、固定床流通系において 20 個の OCM 触媒の性能を予めプログラムされた反応条件（温度、ガス流量、ガス組成）で自動評価するハイスループット触媒評価システムを開発した。この装置を用いて、Mn-Na_2WO_4/SiO_2 から類推される 59 触媒を 216 反応条件において評価し、僅か 3 日間で計 12,708 点の触媒データを得た。ランダムフォレスト回帰の結果を図 1 に示す。文献 30 年の 1870 データに対するテストスコア（R^2）0.45 に対し、ハイスループット実験データのそれは 0.89 と格段に高精度なモデルが構築できた。これは、データ駆動型研究における訓練データの規模と質の決定的な重要性とハイスループット実験の有効性を端的に示すものである。

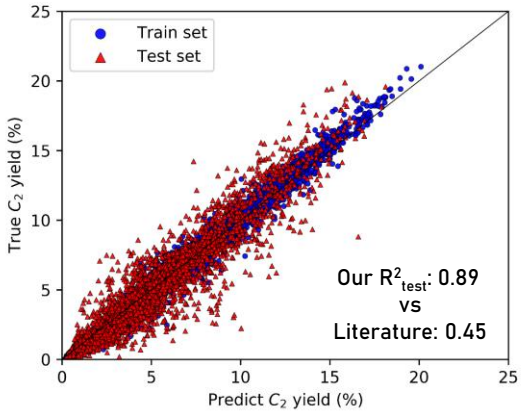


図 1　ハイスループット実験データに対するランダムフォレスト回帰の結果

3. 機械学習による触媒設計 [2]

次に我々は、既知触媒の改良を基本とした研究が招くサンプリングバイアス（データが特定の触媒組成に集中する問題）に着目した。具体的には、予め設定した 28 元素及び 9 種の酸化物担体を組み合わせることで作成可能な 36,540 個の 4 元系触媒（M1-M2-M3/Support）から、300 通りをランダムに抽出しその OCM 性能を実際に評価した。得られたバイアスフリーなデータを様々な方法で分析したところ、触媒の OCM 性能は、特定の元素や担体を含むか否かではなく、これらを如何に組み合わせるかで決まっていることがわかった。触媒の組み合わせ設計を分類木によってモデル化し、収率が設定閾値を超える触媒を 80%もの高精度で予見することに成功した（ランダムな採取の場合、閾値を超える確率は 17%）。

当日は、これらの成果に加え、現在進行中の研究についても述べる。なお、本研究は JST CREST（JPMJCR17P2）の支援を受けたものである。

1) Nguyen, T. N., Nhat, T. T. P., Takimoto, K., Thakur, A., Nishimura, S., Ohyama, J., Miyazato, I., Takahashi, L., Fujima, J., Takahashi, K. & Taniike, T. *ACS Catal.* **2019**, *10*, 921.
2) Nguyen, T. N., Nakanowatari, S., Tran, T. P. N., Thakur, A., Takahashi, L., Takahashi, K. & Taniike, T. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 1797.

Ce 含有 MFI 型ゼオライト担持金属触媒を用いた低温メタン酸化カップリング反応

(東北大*, 東工大**) ○大須賀 遼太*・根谷 温*・芳田 元洋*・藪下 瑞帆*・保田 修平**・真木 祥千子*・蟹江 澄志*・横井 俊之**・村松 淳司*

1. 緒言

メタンを炭素資源として化学基幹原料を製造可能な固体触媒の開発は、古くから盛んに研究されている [1]。近年、我々の研究グループは、メカノケミカル法 [2]によって合成した Ce 含有 **MFI** 型ゼオライト（Ce-MFI$_{MC}$）[3]に Pd 種を含浸担持した触媒が従来の触媒に比べ、低い反応温度でメタン酸化カップリング（OCM）反応活性を示すことを報告している。その一方で、目的生成物（エタン）収率に関しては、改善の余地を残している。そこで本研究では、Ce-MFI$_{MC}$ 担持 Pd 触媒に第 2 種金属を添加することで、エタン収率の向上を目指した。また、種々のキャラクタリゼーションを行うことで、活性向上の要因について調査した。

2. 実験

Ce-MFI$_{MC}$ の合成の概要は次の通りである。はじめに、SiO_2 (Aerosil 200V)と CeO_2•nH_2O を遊星ボールミル処理することで、Si–Ce 非晶質複合酸化物を得た。その後、tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH) と KCl の水溶液中に Si-Ce 複合酸化物、SiO_2 を混合・攪拌することで原料ゲルを調製した（原料ゲルのモル比: 1.0 Si: 0.11 Ce: 0.10 KCl: 0.40 TPAOH: 30 H_2O）。その後、原料ゲルを室温で 48 時間攪拌し、オートクレーブへと移し替え、160 °C で 5 日間の水熱処理を行った。水熱処理後のサンプルは、遠心分離により回収し、540 °C で 12 時間焼成後、H^+へのイオン交換処理を施した。合成した Ce-MFI$_{MC}$ に対して、含浸法により、Pd および第 2 種金属をそれぞれ 1 wt%ずつ含浸担持した。キャラクタリゼーションは、XRD (Cu Kα)、UV-vis、XPS、HAADF-STEM などを中心に行った。

OCM 反応活性評価は、常圧固定床流通式反応装置を用いて実施した。触媒 50 mg を、Ar 流通下 600 °C で前処理し、種々の温度で反応ガス($CH_4/O_2/Ar$ = 8.0/2.0/2.5 mL min^{-1})を流通させて反応を行った。反応後のガスは、オンライン GC-TCD とメタナイザー付き GC-FID を用いて分析した。

3. 実験結果および考察

ICP-AES 測定により算出された Ce-MFI$_{MC}$ の Si/Ce モル比は、90 程度であった。各サンプルの XRD 測定を行ったところ、全てのサンプルにおいて **MFI** 型構造に由来する回折パターンが観測されたことから、金属担持過程においてゼオライト構造の崩壊は起きていないことが確認された。また、担持した種々の金属種に由来する回折パターンも観測されておらず、担持金属種は、比較的高分散な状態で Ce-MFI$_{MC}$ 上に担持されていることが示唆された。種々の Ce-MFI$_{MC}$ 担持金属触媒を用いた OCM 反応活性評価の結果を Fig. 1 に示す。Pd のみを担持した触媒では、150 °C 以上でエタンの生成が認められ、300 °C において最大収率 0.11%を示した。また、より高温な領域では、逐次酸化の進行により CO_2 の生成量が増加した。同様の挙動は、第 2 種金属を添加した場合にも確認された。第 2 種金属のスクリーニングを行った結果、Co もしくは Fe を共含浸した場合のみ、エタン収率が向上することが明らかとなった。特に Co の場合は、300 °C におけるエタン収率が Pd のみを担持した触媒に比べ、約 1.5 倍向上した。そこで、Pd と Co を共含浸した触媒について、詳細なキャラクタリゼーションを行った。HAADF-STEM－EDS 測定では、Ce、Pd、Co の 3 種が近接して存在している様子が観察できた。加えて、H_2-TPR 測定では、Co 種の導入により、担持金属種の還元温度が低温化する傾向が観られた。これらの結果から、Ce、Pd、Co 種による協奏的な触媒活性点が形成され、エタン収率が向上したと考えられる。

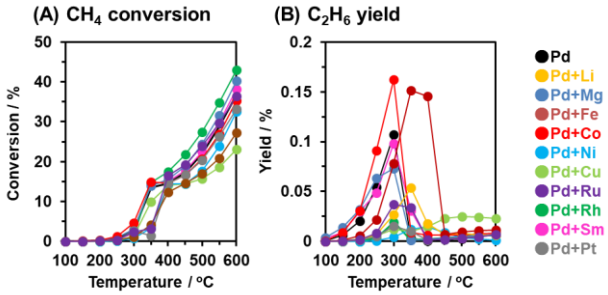


Fig. 1 Catalytic activity of Ce-MFI$_{MC}$-supported metal catalysts for OCM reaction with different reaction temperatures. (A) Methane conversion and (B) Ethane yield.

1) Lunsford, J. H., *Catal. Today*, **63**, 165 (2000).
2) Yamamoto, K., Garcia, S.E.B., Saito, F., Muramatsu, A., *Chem. Lett.*, **35**, 570 (2006).
3) Yabushita, M., Yoshida, M., Osuga, R., Muto, F., Iguchi, S., Yasuda, S., Neya, A., Horie, M., Maki, S., Kanie, K., Yamanaka, I., Yokoi, T., Muramatsu, A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **60**, 10101 (2021).

メタンからメタノールへの直接酸化に有効な Cu ゼオライト触媒の探索と反応機構解析

（熊本大*，北陸先端大**，北海道大***）○大山順也*，土村佑香*，芳田嘉志*，町田正人*，西村俊**，髙橋啓介***

1. 緒 言

メタノールの化成品原料としての需要が高まるにつれ，メタン部分酸化によるメタノールの直接合成への期待が高まっている．現行のメタン変換プロセスでは，メタン水蒸気改質と CO 水素化によってメタノールが合成されるが，この水蒸気改質は吸熱反応でかつ高温条件が必要である．これに対しメタン部分酸化は発熱反応であるため，この反応によりメタノールを製造することができればエネルギーを大幅に削減できる．しかし，メタンに比べてメタノールは酸化されやすいため完全酸化が進行しやすくメタノールを選択的に得ることは非常に難しい．このような反応に対して Cu 含有ゼオライトが触媒活性を示すことが報告されてきた．[1)]本研究では，メタン部分酸化に有効な Cu ゼオライトの探索と Cu-CHA の反応機構を *in situ* X-ray Absorption Fine Structure (XAFS)分光法および同位体効果によって検討した．

2. 実験

Cu ゼオライト触媒はイオン交換によって調製した．触媒は Cu(x)-TYP(y)と表記し，x, y はそれぞれ Cu 担持量(wt%)，Si/Al 比，TYP はゼオライトの骨格構造を示す．固定床流通式反応装置を用いてメタン部分酸化反応を行った．触媒 50 mg を O_2 流下，550 °C で 30 min 前処理し，その後 300 °C で CH_4 48 ml min^{-1}，O_2 2 ml min^{-1}，N_2 50 ml min^{-1}，H_2O 0.5 g h^{-1} (CH_4-O_2-H_2O)を 24 h 流通させた．流通反応では，CD_4，$^{16}O_2$，D_2O も用い，それぞれのガスの同位体効果を評価した．生成物は GC-FID および冷却トラップした液体の HPLC 分析によって定性・定量した．*In situ* XAFS 実験は SPring-8 BL01B1 にて行った．触媒を 550 °C で酸素前処理後に 300 °C で CH_4-O_2-H_2O, CH_4-H_2O, O_2-H_2O を流したときの Cu K-edge XAFS スペクトルを測定した．

3. 結果および考察

Fig. 1 に種々の Cu ゼオライトを用いてメタン酸化反応を行った結果を示す． Cu 活性点のターンオーバー数(TON)を算出したところ Cu1.1-FAU 以外の Cu ゼオライトの TON は 1 以上であり触媒として機能することが示された．Cu ゼオライトの中でも Cu-CHA を用いた場合に部分酸化物の収量，選択性ともに高く，本反応に Cu-CHA が有効であることがわかった．

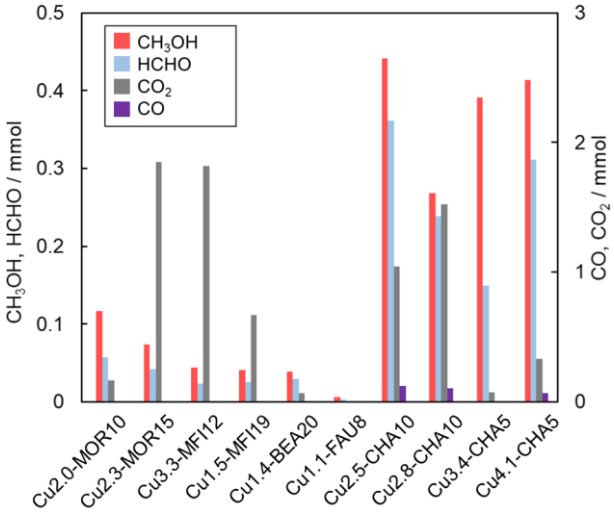


Fig. 1 Reaction results of the CH_4 oxidation using various Cu zeolites.

Cu2.5-CHA10 を *in situ* XAFS 分光法によって調べたところ，流通ガスの組成を変化させると 8985 eV において吸光度が変化した．CH_4-H_2O では 8985 eV にピークが現れ，O_2-H_2O では消失した．このピークは Cu^+の 1s から 4p への遷移に由来する．したがって，ガス雰囲気の変化によって Cu が酸化還元すると考えられる．CH_4-O_2-H_2O では，この吸光度が CH_4-H_2O と O_2-H_2O の中間にあるため，メタン酸化反応中の Cu2.5-CHA10 は，$Cu^{2+/+}$の酸化還元サイクルの中間にあることが示唆される．さらに Cu 含有量や Si/Al 比の異なる Cu-CHA についても同様に分析したところ，CH_4-H_2O における 8985 eV の吸光度の応答速度と TON に相関関係が見られた．以上の結果から，Cu-CHA 上でのメタン酸化においては Cu^{2+}から Cu^+への還元を伴うメタンの活性化が律速であると示唆された．この結果は，速度論的同位体効果からも支持された．

本研究は JST-CREST JPMJCR17P2 の支援を受けたものである．

1) Ohyama, J. et al., *ACS Catal.* **2022,** *12*, 2454; *Catal. Sci. Technol.* **2021,** *11*, 6217; *Catal. Sci. Technol.* **2021,** *11*, 3437.

Methane reaction catalysts

[2C13-2C17] Methane reaction catalysts (4)

Chair:Tomohiro Yabe(The Univ. of Tokyo)

Fri. Oct 28, 2022 2:30 PM - 3:45 PM Room-C (12B Conf. room)

[2C13] Investigation of active site structure in Cu-CHA for direct synthesis of methanol from methane

○Yuka Tsuchimura[1], Junya Ohyama[1], Hiroshi Yoshida[1], Masato Machida[1] （1. Kumamoto University ）

2:30 PM - 2:45 PM

[2C14] Design and synthesis of zeolite catalyst for production of hydrocarbons from methane via methanol

Kengo Nakamura[1], Peipei Xiao[1], Shuhei Yasuda[1], Takeshi Matsumoto[1], Ryota Osuga[2], Mizuho Yabushita[2], Atsushi Muramatsu[2], ○Toshiyuki Yokoi[1] （1. Tokyo Institute of Technology, 2. Tohoku University）

2:45 PM - 3:00 PM

[2C15] Direct oxidation of methane into formaldehyde over metal phosphate catalysts

○Keigo Kamata[1], Aoi Matsuda[1], Haruka Tateno[1], Kazuhiko Obara[1], Michikazu Hara[1] （1. Tokyo Institute of Technology）

3:00 PM - 3:15 PM

[2C16] Partial Oxidation of Methane to Oxygenates by Oxygen Transfer at Palladium and Ruthenium Bimetal Oxide

Zhao Ming[1], Song Yang[1], Higashikubo Daiki[1], Moriyama Masanaru[1], Imai Hiroyuki[1], Bando Kyoko[2], Takagaki Atushi[3], ○Xiaohong Li[1] （1. Faculty of Environmental Engineering, The University of Kitakyushu, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology , 3. Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University）

3:15 PM - 3:30 PM

[2C17] Selective oxidation of methane to formaldehyde over supported Cu-W catalyst

○Hiroki Iwai[1], Junya Ohyama[1], Hiroshi Yoshida[1], Masato Machida[1] （1. Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University）

3:30 PM - 3:45 PM

メタノール直接合成反応における Cu 含有 CHA の活性種構造解析

（熊本大）○土村（つちむら） 佑香（ゆか）・大山（おおやま） 順也（じゅんや）・芳田（よしだ） 嘉志（ひろし）・町田（まちだ） 正人（まさと）

1. 緒 言

CH_4 の部分酸化物である CH_3OH は様々な化学製品の原料であり，その需要は年々増加している．それに伴い，現行の CH_4 から CH_3OH への 2 段階合成プロセスを簡略化し，エネルギーを削減することができる，CH_3OH 直接合成が求められるようになった．近年，Cu 含有ゼオライトが CH_3OH 直接合成反応の触媒として有効に働くことが明らかになった．反応は Cu(II)/Cu(I)の酸化還元によって進行し，CHA の骨格構造の 8 員環（8MR）に位置する Cu 種が比較的高い活性を示すことが報告されている [1]．しかし，Cu 種の具体的な活性種の構造は明らかになっていない．本研究では Cu-CHA の CH_3OH 直接合成反応に対する触媒活性の評価を行い，さらに，In situ UV-vis 分光法を用いて CH_3OH 直接合成中の Cu の酸化還元性と触媒活性の関係および活性種構造について検討した．

2. 実 験

イオン交換法で 18 種の Cu 担持 CHA 型ゼオライト，Cu(X)-CHA(Y)を合成した．なお，(X)は Cu 担持量(wt%)，(Y)はゼオライトの Si/Al 比を示す．活性評価には固定床流通式反応装置を用い，反応ガスとして CH_4 48 mL min^{-1}，N_2 50 mL min^{-1}，O_2 2 mL min^{-1}，H_2O 0.5 g h^{-1} の混合ガスを流した．CH_3OH に対する TOF は，CH_3OH 生成量（mol）／Cu の量（mol）／時間（h）より求めた．In situ UV-vis 測定は酸素前処理後，触媒の安定化のために N_2 100 mL min^{-1}，H_2O 0.5 g h^{-1} を流し，その後，反応ガス，還元ガス（CH_4 48 mL min^{-1}，N_2 52 mL min^{-1}，H_2O 0.5 g h^{-1}），酸化ガス（O_2 2 mL min^{-1}，N_2 98 mL min^{-1}，H_2O 0.5 g h^{-1}）をそれぞれ流した．

3. 実験結果および考察

Fig. 1 に固定床流通反応での触媒活性評価の結果の一部を示す．低い Cu 担持量では生成物量が少なく，中程度の Cu 担持量では CH_3OH 生成量，選択率ともに高くなった．高い Cu 担持量では CO_2 生成量が多く，CH_3OH 選択率は低くなった．また，Cu0.5-CHA5 と Cu0.4-CHA13 や Cu2.8-CHA10 と Cu2.6-CHA13 のように同程度の Cu 担持量で Si/Al 比の異なる触媒を比較すると，生成物生成量や CH_3OH 選択率に違いが見られた．この結果から，Cu 種の触媒性能は Cu 担持量や Si/Al 比によって異なることが示唆された．この異なる Cu 種を持つ代表的な試料として，各 Si/Al 比から 3 つの触媒を選択した．具体的には，CH_3OH 選択率は高いが TOF_{CH3OH} が低いもの，CH_3OH 選択率（>65%），TOF_{CH3OH} ともに高いもの，CH_3OH 選択率，TOF_{CH3OH} ともに低いものの 3 種を各 Si/Al 比で選定した．

これらの触媒について，In situ UV-vis 分光法を用いて分析した．Fig. 2 に CH_3OH 選択率，TON_{CH3OH} ともに高いグループの触媒の差分規格化スペクトルを示す．なお，スペクトルは酸化還元活性を持つ Cu 種のスペクトル情報を得るため，酸化ガス流下のスペクトルから還元ガス流下のスペクトルを差し引いた．Fig. 2 に示す 3 種の触媒は類似したスペクトルを持ち，12500 cm^{-1} に中程度の d-d 遷移の吸収と，31250~40000 cm^{-1} に強い LMCT 遷移の吸収が見られた．この特徴は，CHA の 8MR で生成する mono-μ-oxo dicopper(II)種（8MR-CuOCu, Fig. 2）のスペクトルの報告例と一致する [2]．したがって，8MR-CuOCu 種が CH_3OH 直接合成反応に有効な活性種であると示唆された．

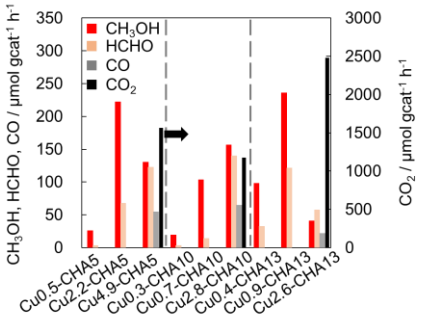


Fig. 1 Results of the CH_4 oxidation reaction using Cu(X)-CHA(Y).

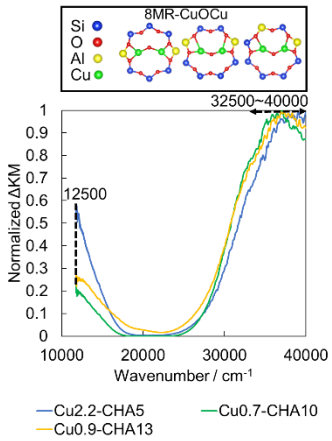


Fig. 2 Normalized difference spectra of Cu2.2-CHA5, Cu0.7-CHA10, and Cu0.9-CHA13.

1) J. Ohyama, *et al. Catal. Sci. Technol.*, **11**, 3437–3446 (2021).
2) H.Li, *et al. Chem. Sci.*, **10**, 2373–2384 (2019).

謝辞
本研究は JST-CREST，JPMJCR17P2 の支援を受けて実施した．

メタンからメタノール、さらには低級オレフィンの直接合成を可能にするゼオライト触媒の創製

（東京工業大*・東北大**）中村（なかむら） 研吾（けんご）*・Xiao Peipei.*・保田（やすだ） 修平（しゅうへい）*・松本（まつもと） 剛（たけし）*・大須賀（おおすが） 遼太（りょうた）**・藪下（やぶした） 瑞帆（みずほ）**・村松（むらまつ） 淳司（あつし）**・○横井（よこい） 俊之（としゆき）*

1. 緒 言

メタンは天然ガスやシェールガスを始めとする豊富で安価な炭素資源の主成分であるため,その効率的な利用に繋がる触媒プロセスに関する研究が広く行われている.中でもメタノールへの直接転換(MTM)反応は,比較的低温かつ常圧で進行させることが可能であるため,金属含有ゼオライトを中心とした多くの触媒材料に関する報告がなされてきた.[1] 一方MTM反応は,メタノールが容易に過酸化するため,メタノール選択率を向上させることが困難である点が課題として挙げられる.[2]

本研究では,MTM 反応により生成されたメタノールを低級オレフィンへと逐次的に転換する新たな触媒プロセスの開発を行った.メタノール-to-オレフィン変換(MTO)反応には,一般に固体酸であるゼオライト触媒が用いられる.そこで，メタンから生成したメタノールを速やかに低級オレフィンへと変換し得る触媒反応を実現する目的で,MTM および MTO 反応それぞれの活性点である金属種と酸点を併せ持つ金属含有ゼオライト触媒の調製を検討し,その触媒特性評価を行った.ゼオライト材料には,MTM および MTO の両者に高い活性を示すことが知られる **CHA** 型を用いた.

2. 実 験

2.1 試料

CHA 型ゼオライトは有機構造規定剤を併用しない以下の手順により合成した.NaOH および KOH の混合水溶液に Si および Al 源として **FAU** 型ゼオライト（Si/Al＝15）を加え合成ゲルを調製した.これに種結晶として **CHA** 型ゼオライトを加え，150 ℃で 2 日間水熱合成を行った.その後，アンモニウムイオン交換を行い NH_3/CHA を得た.これを 500℃で 4 時間焼成したもの(H/CHA),Cu イオン交換後に同様に焼成したもの(Cu-H/CHA),およびNaイオン交換に続く Cu イオン交換後に焼成したもの(Cu-Na/CHA)の三種の触媒をそれぞれ調製し,触媒特性を評価した.

2.2 メタン転換反応

メタン転換反応実験は固定床流通式反応装置を用いて行った.触媒(100 mg)を反応管に充填し,アルゴン流通下 500 ℃で 1 時間前処理を行った後,反応温度である 350 ℃にて CH_4,N_2O,および H_2O の混合ガス（P_{CH4}= 0.4, P_{N2O}= 0.4, P_{H2O}= 0.08 atm, P_{Ar}= balance）を 25 ml min^{-1} の流量で供給し,反応を行った.生成ガスを GC-FID 及び GC-TCD にて分析した.

3. 結果と考察

得られた触媒の X 線回折パターンより,いずれもポスト処理の有無にかかわらず単相で **CHA** 型構造を有することを確認した.得られた触媒の Si/Al 比は 3.6-5.3 であり、有機構造規定剤フリーな本合成手法により Si/Al 比の小さい **CHA** が得られることが判明した(Table.1).NH_3-TPD の結果から,Na を含有する触媒では,含有しない触媒よりも *h*-peak 強度が著しく減少していることが確認された.この結果は,Na^+ 含有量を変調することで,ゼオライトの酸量を制御可能であることを示す.

各触媒の触媒特性評価結果を Fig. 1 に示す.Cu-Na/CHA 触媒を用いた際に CO_2 が主生成物であることとは対照的に,Cu-H/CHA 触媒を用いた場合には低級オレフィンを主成分とする炭化水素の生成が確認された.これは,低級オレフィン生成には,ゼオライト固体酸が重要な役割を担うことを明確に示す.

当日は,それぞれの触媒特性と反応機構に関する詳細を議論する.

Table.1 Physicochemical properties of CHA samples.

Samples	Si/Al[a]	Na/Al[a,b]	Cu/Al[a]	Cu amount (wt%)	Amount of desorbed NH_3 (mmol g^{-1}) *l*–peak	*h*-peak
NH_3/CHA	3.8	–	–	–	0.87	2.2
Cu-H/CHA	3.6	–	0.04	0.81	0.77	1.1
Cu-Na/CHA	5.3	1.1	0.03	0.43	1.80	0.08
Na/CHA	4.6	0.92	–	–	2.20	< 0.01

[a]Determined by ICP. [b]Determined by AAS. [c]Determined by NH_3-TPD

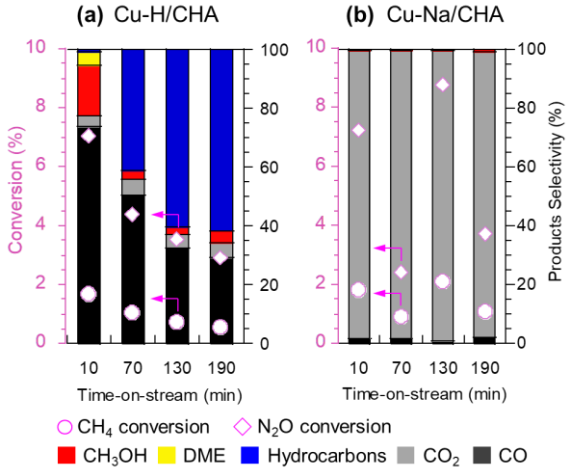


Fig.1 (a)Cu-H/CHA 及び(b)Cu-Na/CHA を触媒として用いたメタン転換反応結果.

1) M. H. Mahyuddin *et. al.*, *Catal. Sci. Technol.* **9**, 1744 (2019).
2) A. A. Latimer *et. al.*, *ACS Catal.* **8**, 6894 (2018).

金属リン酸塩触媒によるメタンからホルムアルデヒドへの直接酸化反応

(東工大)○鎌田 慶吾・松田 蒼依・舘野 晴香・小原 和彦・原 亨和

1. 緒言

天然ガスの主成分であるメタン (CH_4) は石油や石炭などの化石資源と比べ利用時の CO_2 排出量が少なく，燃料・化成品合成の資源として近年注目されている．工業的な CH_4 からのホルムアルデヒド (HCHO) 合成は合成ガスを経由した多段階プロセスである．一方，CH_4 から HCHO の直接合成は，合成ガスを経由しない低エネルギープロセスと成り得ることから，分子状酸素のみを酸化剤とした温和な条件での直接 CH_4 酸化反応の開発が求められている．しかし，HCHO の逐次酸化抑制が課題であり，優れた触媒の開発が期待されている．本研究では，結晶構造の異なる種々の鉄系ナノ粒子触媒を合成し，CH_4 酸化の検討と表面の特性評価を含む反応機構解明を行った．

2. 実験

鉄系触媒は，リンゴ酸またはアスパラギン酸を用いたゾルゲル法により合成した．触媒のキャラクタリゼーションは ICP-AES，N_2 吸着，XRD，SEM により行った．CH_4 酸化反応は，固定床流通式反応装置を用いた．500–355 μm の大きさに整粒した触媒 (50 mg) を，石英製の反応管に詰めて測定を行った．同定・定量は TCD を用いた GC により行った．

3. 実験結果および考察

リンゴ酸を用いて合成した $FePO_4$-MA の XRD パターンは三方晶構造のものと一致し[空間群 $P3_121$]，不純物相の生成は確認されなかった．元素分析より Fe/P のモル比は 1/1 であった．比表面積は 22 $m^2\ g^{-1}$ であり，この値は従来の方法で合成した $FePO_4$-CM の 7 $m^2\ g^{-1}$ よりも約 3 倍高い値である．また，$FePO_4$-MA の SEM 像から 30–60 nm の微粒子の集合体が確認されたが，$FePO_4$-CM では大きな粒子の凝集が観察された．他の結晶性鉄系触媒も XRD パターンより，目的の結晶構造の生成が確認された．

合成した鉄系触媒を用いて CH_4 酸化反応を行った．Fe/P 比の増加に伴い CH_4 転化率は増加したが，HCHO 選択率は低下した (Fig. 1 (A))．鉄系触媒の中では $FePO_4$-MA が最も高い HCHO 収率を示した (Fig. 1 (B))．この値は，$FePO_4$-CM の 1.4–3.2 倍であり，$FePO_4$-MA の高い表面積が CH_4 の HCHO への酸化に有効であることが示唆された．一方，Fe_2O_3 では CO_2 のみが生成した．また，$FePO_4$-MA は，500 ℃で 24 h 安定した HCHO，CO，CO_2 収率を示し，安定な触媒として機能することが確認された．反応後触媒の XRD パターンより，全ての触媒の結晶構造が反応後も維持されていたことから，各鉄系触媒の CH_4 酸化性能は構造に由来すると考えられる．

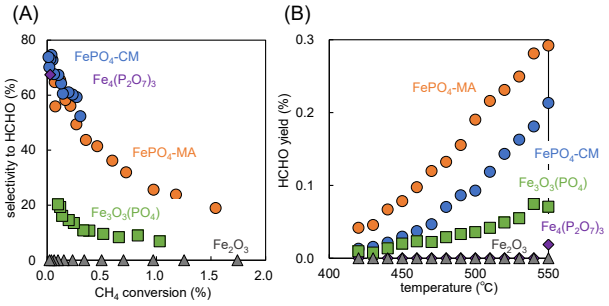


Fig. 1 (A) Selectivity toward HCHO as function of CH_4 conversion and (B) HCHO yield as a function of reaction temperature for the CH_4 oxidation over iron-based catalysts. Reaction conditions: catalyst (50 mg), $CH_4/O_2/N_2$ (7/1/8 sccm), 420–550 ℃.

H_2-TPR を用いた酸化力の検討より Fe_2O_3 は $FePO_4$ よりも低温で高い酸化力を示すにも関わらず，CO_2 のみを生成する．この選択性の違いは鉄系触媒の低温での酸化力だけでは説明できない．プローブ分子を用いた IR 測定により評価した表面の酸塩基特性，速度論解析，パルス反応実験などの結果から，反応機構は以下のように推察される．まず，CH_4 は $FePO_4$ 表面で酸化され，HCHO と部分的に還元された $FePO_{4-\delta}$ が生成する．この段階が律速段階であると推定される．その後，$FePO_{4-\delta}$ は O_2 により速やかに酸化され $FePO_4$ となる．Redox active なルイス酸性鉄サイトと弱塩基性リン酸ユニットをもつ $FePO_4$ は，特異的な C–H 活性化への寄与と C1-酸化生成物 (HCHO など) との弱い相互作用により，CH_4 を HCHO に選択的に直接酸化できると考えられる．

参考文献

A. Matsuda, H. Tateno, K. Kamata, M. Hara, *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 6987–6998.

Pd と Ru 複合酸化物上の酸素移動によるメタンから含酸素化合物への部分酸化

(北九大)趙 明, 宋 揚, 東久保大樹, 森山将成, 今井裕之, (産総研)阪東恭子,
(九州大)高垣 敦, (北九大)○黎 暁紅

1. 緒言

ガルバニック法を利用して担持 Pd-Ru 複合酸化物触媒の調製に成功した。Pd-Ru 複合酸化物触媒では、Pd-O-Ru 格子酸素がメタンの選択酸化によるホルムアルデヒドの生成に有効な酸素種であることを見出した。Pd-Ru 複合酸化物触媒は、酸素のみを酸化剤とした場合にもホルムアルデヒドを最高 70%程度の選択性で連続的かつ安定に生成させることができる。

2. 実験

ガルバニック法によりアルミナ担持バイメタル複合酸化物 $Pd_mRu_nO_x$/ Al_2O_3 触媒を調製した。以下、$Pd_mRu_nO_x/Al_2O_3$ は、Pd m mmol/g-cat, Ru n mmol/g-cat であることを示す。NO/O_2 或いは O_2 を酸化剤として、反応ガス流量 100 或いは 50 ml/min、触媒重量 0.5g、固定床流通式反応器を用いて触媒評価を行った。メタナイザー付き FID および TCD ガスクロマトグラフを用いて生成物の分析を行なった。

3. 結果および考察

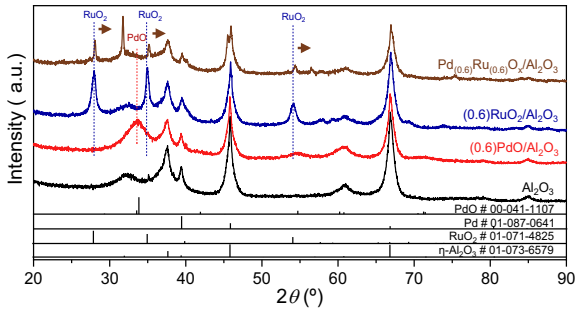


Fig. 1 XRD patterns of Al_2O_3 support, $Pd_{0.6}O_{0.6}/Al_2O_3$, $Ru_{0.6}O_{1.2}/Al_2O_3$ and $Pd_{0.6}Ru_{0.6}O_{1.8}/Al_2O_3$ catalysts.

合成した $Pd_mRu_nO_x$/ Al_2O_3 触媒を XRD により評価した。その結果を Fig. 1 に示す。$Pd_{0.6}Ru_{0.6}O_{1.8}$/ Al_2O_3 のサンプルでは、$Pd_{0.6}O_{0.6}/Al_2O_3$ および $Ru_{0.6}O_{1.2}/Al_2O_3$ のピークを示さなかったことから、両モノメタリック酸化物の混合物でなく、複合酸化物になっていると考えられる。

モノメタリック酸化物触媒、バイメタリック酸化物触媒および担体の Al_2O_3 を用いて、メタンの酸化反応を行なった。その結果を Fig. 2 に示す。 $Pd_{0.3}O_{0.3}/Al_2O_3$ を用いた場合、メタンの転化率が 0.28%、ホルムアルデヒドの選択率が 1%程度、$Ru_{0.3}O_{0.6}/Al_2O_3$ の場合、メタンの転化率が 0.04%、ホルムアルデヒド選択率が 10%程度に対して、複合酸化物触媒 $Pd_{0.3}Ru_{0.3}O_{0.9}/Al_2O_3$ を用いた場合、メタンの転化率 0.08%、ホルムアルデヒドの選択率が 60%となり、著しく活性・選択性が向上した。

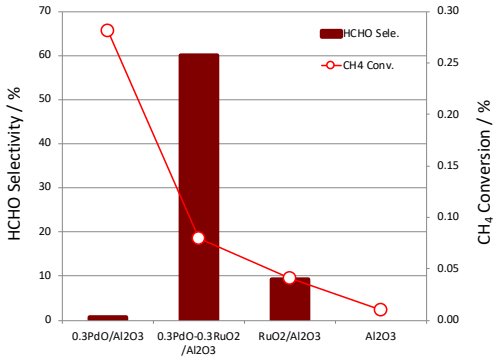


Fig. 2 Catalytic performance of $Pd_{0.3}O_{0.3}/Al_2O_3$, $Ru_{0.3}O_{0.6}/Al_2O_3$ and $Pd_{0.3}Ru_{0.3}O_{0.9}/Al_2O_3$ catalysts.
Reaction conditions: 0.5 g catalyst, 300 °C, 0.1 MPa, CH_4/O_2/NO/He (13.4/0.7/1.7/84.2, v/v), 100 mL/min, and time on stream of 66 min.

10 wt%MgO-Al_2O_3 を担体として $Pd_mRu_mO_{3m}$ を担持し、反応を行った結果を Fig. 3 に示す。

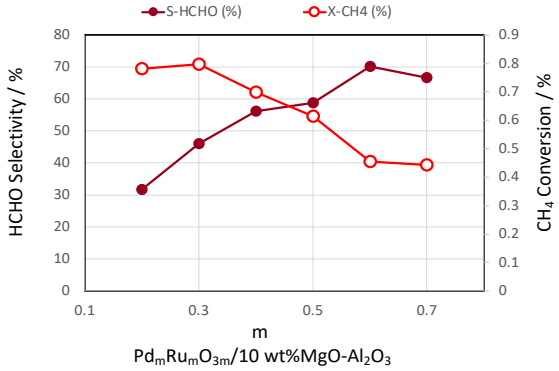


Fig. 3 Catalytic performances of $Pd_mRu_mO_{3m}$/ 10wt%MgO-Al_2O_3 catalysts.
Reaction conditions: 0.5 g catalyst, 300 °C, 0.4 MPa, CH_4/O_2/He (3.2/1.6/95.2, v/v), 50 ml/min, and time on stream of 66 min.

Fig. 3 に示すように、酸素のみ酸化剤とした場合にも $Pd_mRu_mO_{3m}$ 複合酸化物の担持量の増加に伴うホルムアルデヒド選択率が最高 70.1%に達した（メタン転化率が 0.45%）。一方、複合酸化物と担体の界面では、$PdRuO_3$ の格子酸素は Ru^{4+}の代わりに Mg^{2+}と隣接することで、電荷のバランスが取れないことから、Ru^{4+}周辺の酸素イオン欠陥が生じることが可能となる。この酸素イオン欠陥は、酸化物アニオンの伝導速度の向上に寄与し、格子酸素の利用効率を向上させることも期待できる。

本研究は、JST-CREST JPMJCR16P2 の支援を受けて実施したものである。

担持 Cu-W 触媒を用いた メタンからホルムアルデヒドへの選択酸化

（熊本大）○岩井宏興（いわいひろき）・大山順也（おおやまじゅんや）・芳田嘉志（よしだひろし）・町田正人（まちだまさと）

1．緒言

天然ガスの主成分であるメタンは，部分酸化することでメタノールやホルムアルデヒドなどへと変換できる．しかしながら，メタンはその部分酸化物に比べて安定な C-H 結合をもち，活性化に高温・高圧を要するため CO_2 への完全酸化が促進され，部分酸化に対する選択性が著しく低下するという課題がある．そこで我々は Cu を担持金属とする触媒をスクリーニングし，Cu/WO_3 がメタン部分酸化に対して優れた選択性を示すことを発見した．本研究では，Cu/WO_3 の活性向上のため，担体上への Cu-W の分散を検討した．

2．実験

湿式含浸法により 0.1-10 wt% Cu/WO_3 を調製し，500 ℃で 3 h 焼成した．また，逐次含浸法により 2 wt% Cu となる Cu/WO_3/Support（Support = γ-Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2, SiO_2-Al_2O_3）を調製し，それぞれ 600 ℃で 1 h 焼成した．W は担体に対して 1 層分の WO_3 となる量を目安にした．続いてこれを 1 M HNO_3 で 2 h 酸処理して a-Cu/WO_3/Support を調製した．メタン酸化反応は固定床流通式反応装置で行った．触媒 50 mg を 550 ℃, O_2 15 mL min^{-1} 下で前処理し，N_2:O_2:CH_4 = 50:2:48 mL min^{-1}, H_2O 0.5 g h^{-1}, 400 ℃, 0.1 MPa 下で反応させた．反応生成物の定性・定量分析には GC-TCD および HPLC を用いた．触媒の特性評価には CH_4-TPR および Raman 分光, UV-vis 分光を用いた．

3．結果および考察

反応温度 400-700 ℃で活性試験を行うと，Cu/WO_3 は 400 ℃で活性を示し，WO_3 は 500 ℃以上で活性が現れた．WO_3 と 0.1 wt% Cu/WO_3 の CH_4-TPR を測定すると，Cu の添加によって HCHO 生成開始温度が低温側にシフトし，どちらの触媒もこの温度が活性結果と一致した．また，Raman 分光では Cu/WO_3 において $CuWO_4$ 由来のピークが確認され，$CuWO_4$ の形成によって格子酸素がより低温でメタン酸化反応に使われるようになったことが示唆された．

しかしながら，Cu/WO_3 のメタン部分酸化に対する活性は低く，この一因として触媒比表面積の低さが考えられる（4 m^2 g^{-1}）．そこで，本触媒の活性向上のため Cu と W を高比表面積の担体に担持し，活性評価した（Fig. 1）．WO_3/Support（WA, WS, WZ, WSA）はほとんど活性を示さなかったが，これに Cu を逐次含浸した Cu/WO_3/Support（CWA, CWS, CWZ, CWSA）は 2 wt% Cu/WO_3（CW）より部分酸化物の収量が増加し，一部は CO_2 を生成した．これらの触媒に対して酸処理を行うと，メタン酸化活性は低下したものの部分酸化への選択性は向上した．特に a-$Cu/WO_3/Al_2O_3$（a-CWA）は部分酸化物のみを生成し，その収量は CW と比べて約 3.6 倍まで向上した．

a-CWA を *in situ* XAFS で分析すると，反応に Cu の酸化還元が寄与していることがわかった．また，500 ℃での O_2 処理後と CH_4 パージ後の *in situ* UV-vis を測定すると（Fig. 2），W も反応中に酸化還元されていることがわかった．これより，a-CWA によるメタン酸化反応には Cu/WO_3 と同様に W-O-Cu に由来する格子酸素が使われていることが示唆された．

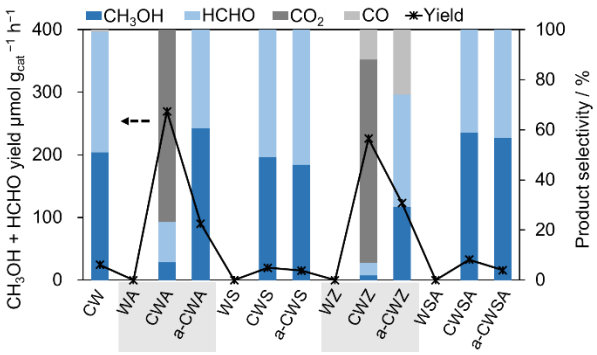


Fig. 1. Catalytic activity of Cu/WO_3/Support for CH_4 oxidation. Supports and supported metals are described as follows: Cu (C), WO_3 (W), Al_2O_3 (A), SiO_2 (S), ZrO_2 (Z), SiO_2-Al_2O_3 (SA).

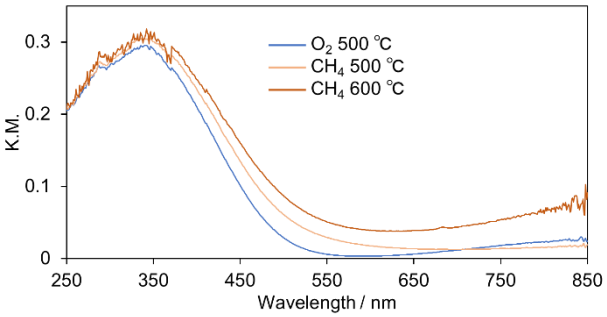


Fig. 2. UV-vis spectra of a-CWA under O_2 or CH_4 flow.

謝辞：本研究は JST-CREST JPMJCR17P2 の支援を受けたものである

Methane reaction catalysts

[2C18-C21] Methane reaction catalysts (5)

Chair:Junya Ohyama(Kumamoto Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 4:00 PM - 5:00 PM Room-C (12B Conf. room)

[2C18] Selective methane oxidation catalyzed by supported iron oxide subnanoclusters prepared from a diiron-introduced polyoxometalate precursor

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

4:00 PM - 4:15 PM

[2C19] Oxidative Reforming of Methane over Zeolite-Supported Metal Catalysts

○Hirokazu Kobayashi[1,2], Lingcong Li[2], Kazuya Kato[2,3], Atsushi Fukuoka[2,3] （1. Komaba Institute for Science, Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, 2. Institute for Catalysis, Hokkaido University, 3. Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University）

4:15 PM - 4:30 PM

[2C20] Influence of Al atoms' distance contained in Co/MFI zeolite on methylation of benzene with methane

○Etsushi Tsuji[1], Nobuki Ozawa[2], Keigo Kanehara[1], Hitoshi Matsubara[1], Akiho Otsuka[1], Satoshi Suganuma[1], Momoji Kubo[2], Naonobu Katada[1] （1. Tottori University, 2. Tohoku University）

4:30 PM - 4:45 PM

[2C21] Enhancement of selectivity and rate of methylation of benzene with methane on Co/MFI catalyst by controls of gas phase composition

○Taiga Sakamoto[1], Akiho Otsuka[1], Hitoshi Matsubara[1], Etsushi Tsuji[1], Satoshi Suganuma[1], Naonobu Katada[1] （1. Tottori University）

4:45 PM - 5:00 PM

二核鉄導入ポリオキソメタレートを前駆体とした鉄酸化物サブナノクラスター触媒によるメタン選択酸化

(東京大) ○矢部 智宏・和知 慶樹・鈴木 崇哲・米里 健太郎・鈴木 康介・山口 和也

1. 緒言

天然ガスの主成分である CH_4 を有用化学原料である HCHO や CO へと直接酸化する反応は、従来の合成ガス技術に代わる高効率プロセスとして期待される。しかし CH_4 選択酸化は、反応性の低い CH_4 を活性化しつつ CO_2 への逐次酸化を抑制することが求められるため高難度である。これまでに、メソポーラスシリカ上に低担持量の鉄前駆体を分散させて調製した鉄酸化物ナノクラスター触媒において、CH_4 を選択的に HCHO や CO へと転換することが報告されている [1]。しかし CH_4 活性化に必要な高温条件では、ナノ粒子の凝集による活性の低下が課題となる。そこで本研究では、熱安定な鉄酸化物ナノクラスター触媒を調製するための前駆体として、ポリオキソメタレート（POM）に着目した。酸化物ユニットの一部が脱離した欠損型 POM には複数の金属導入が可能である。我々は、鉄二核構造を導入した POM（**Fe2**）を前駆体とすることで熱安定な鉄酸化物ナノクラスター触媒を調製した。本触媒は従来の鉄酸化物ナノクラスター触媒よりも HCHO 及び CO への高い選択性を示し、24 時間その活性を維持した [2]。また、鉄酸化物サブナノクラスターがタングステン酸化物ナノクラスター中に分散することで安定化されることを明らかにした（Fig. 1）。

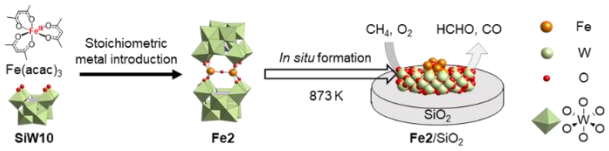


Fig. 1 Preparation of a thermally stable FeO_x subnanocluster from a POM precursor.

2. 実験

$(n\text{-}C_4H_9N)_4[H_4(\gamma\text{-}SiW_{10}O_{36})]\cdot H_2O$ (**SiW10**) は、既報 [3] に従って合成した。次に、$Fe(acac)_3$ のアセトン溶液に、**SiW10** を加えた。得られた溶液を室温で 24 時間攪拌し、沈殿物を濾過・回収した。真空乾燥後、**Fe2** の粉末試料を得た。次に、**Fe2** をアセトニトリルに溶解し SiO_2（富士シリシア製 CARiACT Q-10、比表面積は 300 $m^2\ g^{-1}$）に incipient wetness 法にて担持し、**Fe2**/SiO_2 を得た。$Fe(acac)_3/SiO_2$、**SiW10**/SiO_2 および $Fe(acac)_3$ と **SiW10** を逐次担持した $Fe(acac)_3$–**SiW10**/SiO_2 は、**Fe2**/SiO_2 と同様の手法で調製した。各種 SiO_2 担持鉄触媒は、鉄含有量が 0.16 wt%になるように揃えた。

メタン酸化活性試験は、固定床常圧流通式反応器を用いて実施した。触媒重量は 100 mg とし、反応ガス（CH_4:O_2:Ar＝2:1:7、総流量: 50 mL min^{-1}）を供給した。炉内温度 873 K で 1 時間保持し、触媒前駆体の有機物成分を除去した。生成ガスは GC-BID および GC-MS で分析した。

3. 結果および考察

Fe2/SiO_2 を用いてメタン酸化を行った結果、CH_4 転化率 2.3%、HCHO 及び CO への選択率はそれぞれ 41%と 46%となった。さらに 24 時間その活性を維持した。一方で、$Fe(acac)_3/SiO_2$ では 24 時間後に転化率が半減した。HAADF-STEM により、$Fe(acac)_3/SiO_2$ では鉄酸化物クラスター種が反応中に凝集し、失活することが分かった。$Fe(acac)_3$–**SiW10**/SiO_2 も同様に活性が低下したことから、**Fe2** を前駆体に用いることが長寿命に重要であることを見出した。

次に、**Fe2**/SiO_2 について種々のキャラクタリゼーションを行った（Fig. 2）。Fe K 端及び W L_{III} 端 EXAFS から **Fe2** の初期構造は変化し、鉄酸化物及びタングステン酸化物ナノクラスターを形成していることが明らかとなった。さらに STEM-EDS より、鉄とタングステンがほぼ同じ領域に位置していることも明らかとなった。以上から、**Fe2** を前駆体として鉄酸化物サブナノクラスターがタングステン酸化物ナノクラスター中に分散することで、反応雰囲気下でもクラスターの凝集が抑制され、長時間活性を維持することができたと結論付けた。

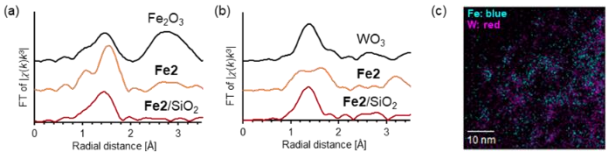


Fig. 2 (a) Fe K-edge and W L_{III}-edge EXAFS spectra and (c) STEM-EDS mapping of Fe2/SiO_2.

1) Q. Zhang *et al.*, *Appl. Catal. A*, **356**, 103 (2009).
2) K. Wachi *et al.*, *Appl. Catal. B*, **314**, 121420 (2022).
3) K. Kamata *et al.*, *Science*, **300**, 964 (2003).

ゼオライト担持金属触媒によるメタンの酸化的改質反応

(東京大先進科学研究機構*・北海道大触媒研**・北海道大総合化学院***)
○小林 広和*・Lingcong Li**・加藤 寿也**,***・福岡 淳**,***

1. 緒言

メタンは, 水蒸気改質による合成ガスへの変換を経て，化学品原料として利用されている．水蒸気改質(式 1)は，吸熱反応であり，800 °C を超える高温下で行われているため，多大な熱の投入を必要とする．さらに, 莫大な量のスチームを用い，巨額の設備投資を必要とする．このような理由から，メタンから合成ガスをより効率的に製造できる触媒反応プロセスの開発が求められている．

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \quad \Delta H°(298\ K) = +206\ kJ\ mol^{-1} \quad (1)$$

水蒸気改質に替わる有望な方法には酸化的改質法がある(式 2)．本反応は発熱反応であり，高空間速度で運転できる. 特に, 触媒床の温度を 650 °C 以下にまで低下させられれば, 汎用のステンレス鋼を反応器に使用できるようになるため，コンパクトかつ経済的なプロセスを構築できると期待されている．しかし，問題は，これまでに報告されているほとんどの触媒系において，メタンの完全酸化が進行した後に, 改質によって CO と H_2 が生成する(間接経路)ため，触媒床入り口付近に深刻なホットスポット形成が起こり，また生成物が平衡支配になってしまうことである．

$$CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2 \quad \Delta H°(298\ K) = -36\ kJ\ mol^{-1} \quad (2)$$

そこで, 我々はゼオライトを用いて担持金属触媒を制御することによって，まずは触媒活性を向上させられるか検討を行い，さらに，反応機構を変えることを目指した．

2. 実験

反応には石英製の常圧固定床流通式反応器を用いた．触媒床の温度は，石英管で保護した熱電対を触媒に挿すことによってモニターした．生成物は GC-TCD で分析した．

3. 結果と考察

Rh はメタンの酸化的改質反応に活性な元素であり，我々はゼオライトにより，さらに活性を高められないか検討した [1]．その結果，MOR を担体としてイオン交換法で Rh/MOR を調製することにより，0.6 nm 程度の比較的均一な粒子が得られ, 本触媒は 450 °C でメタンを酸化して CO と H_2 を生成した．一方，含浸法を用いると，区々のサイズの粒子(平均 2.9 nm)が生成し，この触媒は遥かに低活性であった．ゼオライトの性質を活かして Rh 粒子を微小化すると，高い活性が発現することを示せた．

この粒子微小化の効果は Co や Ni でも得ることができる [2,3]．例えば，Co は Rh より安価で，メタン酸化活性を持つが，酸化雰囲気では酸化されて，また還元雰囲気では炭素析出を起こして失活してしまう．我々は，MOR を Co の担体とすることにより，1.5 nm の微粒子を得た．粒子径が小さいため，炭素析出を起こさず，さらに，Rh を少しだけ(0.005～0.05 wt%)添加することにより，高分散の Co の還元を促進できることを見出した．本触媒は，650 °C で安定してメタンを酸化し，CO と H_2 を生成させた．

最近, 我々は反応機構を間接経路から変えられる触媒を模索してきた．その結果，Re/Al_2O_3 は，メタンを部分酸化してギ酸を生成し，これが分解することで CO が得られることを見出した [3]．Re が容易に酸化されてしまうことが課題であるが，Si/Al 比の低い MOR を担体に用いることにより，還元性を高められることを見出した．これは，ゼオライトの酸点による電子求引効果によるものであると考えている．

以上のように、ゼオライトにより触媒を制御すれば、優れた触媒を創出できると期待している。

1) Hou, Y., Ogasawara, S., Fukuoka, A., Kobayashi, H., *Catal. Sci. Technol.*, **7**, 6132 (2017).
2) Hou, Y., Nagamatsu, S., Asakura, K., Fukuoka, A., Kobayashi, H., *Commun. Chem.*, **1**, 41 (2018).
3) Yasuda, S., Yokoi, T. *et al.*, *Commun. Chem.*, **3**, 129 (2020).
4) Li, L., Dostagir, N. H. Md., Shrotri, A., Fukuoka, A., Kobayashi, H., *ACS Catal.*, **11**, 3782 (2021).

メタンによるベンゼンメチル化反応に対する Co/MFI ゼオライトの Al 間距離の影響

（鳥取大*，東北大**）○辻 悦司*・尾澤 伸樹**・金原 慶吾*・松原 仁志*・大塚明歩*・菅沼 学史*・久保 百司**・片田 直伸*

１．緒言

メタンは石油の代替資源として近年注目されている。我々はこれまでメタンによるベンゼンのメチル化反応 ($CH_4 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5\text{-}CH_3 + H_2$) において、MFI ゼオライト担持コバルト (Co/MFI) が触媒活性を示し [1]、Al 濃度が高い試料において MFI 構造の α サイトに位置する単分散 Co^{2+}が活性種である [2] ことを報告している。単分散 Co^{2+}種を形成するには二つの Al 原子が必要であり、これらの Al 間距離は骨格内 Al 濃度 [Al_F]に依存する。そこで本研究では[Al_F]の異なる Co/MFI のトルエン生成速度と選択率を調べた。また DFT 計算により Al 間距離を算出し、Al 間距離が与えるエネルギープロファイルへの影響を調べた。

２．実験

[Al_F] = 0.21 ~ 1.25 mol kg^{-1} の NH_4 型 MFI ゼオライトに Co を含浸担持 [1] し Co/MFI (Co/Al = 0.6) を調製した。ベンゼンメチル化反応は固定床流通式で行い、触媒 0.3 g を N_2 流中 823 K で 1 h 前処理した後、813 K でメタン・ベンゼン混合気体 (P_{CH4} = 98.6 kPa、P_{C6H6} = 2.7 kPa, W/F = 4.07 g h mol^{-1}) 導入し反応させた。生成物は質量分析計で定量した。副反応としてメタンの脱水素反応 ($CH_4 \rightarrow C + 2H_2$) も進行することから、トルエンと水素の生成速度比から選択率を算出した。

DFT 計算は 288 原子から成る MFI モデルに対して Al が均等に配置された場合を考え、各[Al]$_F$ での Al 間距離を計算した。またベンゼンを吸着させた後にメタンと反応させるときのエネルギープロファイルも計算した。

３．結果と考察

Fig. 1 に各 Co/MFI の Co に対する触媒回転頻度 (TOF) およびメチル化選択率と[Al_F]の関係を示す。どちらも [Al_F] = 0.30 mol kg^{-1} 付近で最大値を示した

[Al_F] = 0.30 および 1.25 mol kg^{-1} のときの α サイト周りの Al 原子配置を Fig. 2ab に示す。それぞれ Al 間距離は 7.38、4.78Å であった。Fig. 2c にそれぞれのエネルギープロファイルを示す。Co 上にベンゼンを吸着させるとどちらも大幅にエネルギーが減少した。次にメタンを解離吸着させると、遷移状態のエネルギー準位は 7.38Å のとき−4.28 kJ mol^{-1}、4.78Å のとき 99.81 kJ mol^{-1} になり、[Al_F] = 0.30 mol kg^{-1} の Co の方がメタンを解離しやすいことがわかった。こうして Co 上に生成した CH_3 基と吸着ベンゼンが結合する過程 (ベンゼンのメチル化) を計算すると、遷移状態のエネルギー準位は 7.38Å のとき 75.80 kJ mol^{-1}、4.78Å のとき 196.91 kJ mol^{-1} となった。また前者ではこの遷移状態のエネルギーがベンゼンメチル化反応のエネルギープロファイルにおいて最も高い値をとった。この値は実験で測定されたベンゼンメチル化反応の進行に必要なエネルギーである 100 kJ mol^{-1} に近く、本機構でベンゼンメチル化反応が進行することと、活性化エネルギーが Al 間距離に強く影響されることが示唆された。

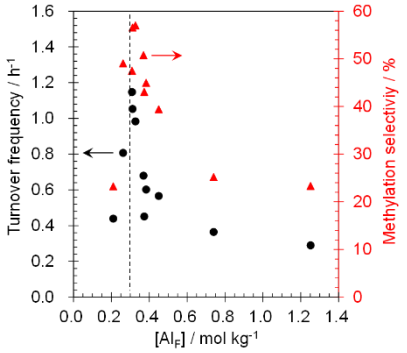


Fig. 1 Turnover frequency (●) and methylation selectivity (▲) plotted against [Al_F] in Co/MFI.

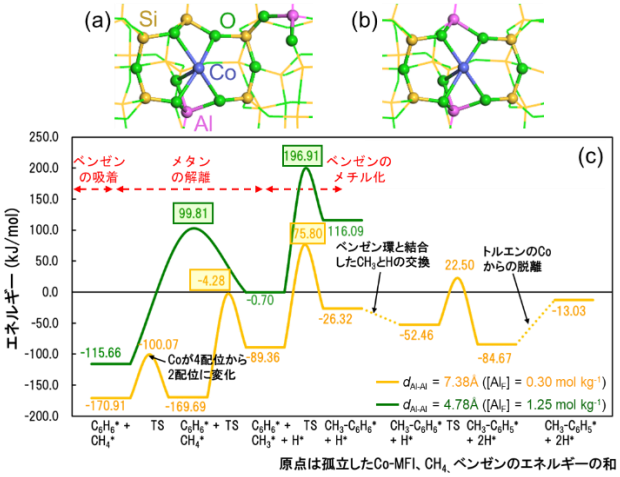


Fig. 2 Models of Co sites with (a) long (7.38Å) or (b) short (4.78Å) Al-Al distance, and (c) energy profiles of methylation of C_6H_6 adsorbed on them with CH_4.

謝辞：本研究の一部は JST、CREST (JPMJCR17P1) の支援を受けた。

1) Nakamura, K. et al., *ChemCatChem*, **10**, 3806 (2018).
2) Matsubara, H. et al., *Micropor. Mesopor. Mat.*, **310**, 110649 (2020).

Co/MFI触媒上でのメタンによるベンゼンメチル化における気相組成の制御による選択性と反応速度の向上

（鳥取大）○坂本 大河，大塚 明歩，松原 仁志，辻 悦司，菅沼 学史，片田 直伸

1. 緒言

我々はメタンによるベンゼンの直接メチル化反応(CH_4 + C_6H_6 → C_6H_5-CH_3 + H_2)に対するCo/MFIゼオライトの高い触媒活性を発見した[1]．しかし相対的に高い選択性を持つ Si/Al_2 = 52，Co/Al = 0.6 の Co / MFI においても従来の反応条件では副反応としてメタン脱水素(CH_4 → C + $2H_2$)が進行し，メタン基準の選択率は低かった．ところがメタン-ベンゼン系に酸素が共存するときメタン脱水素が促進されることが判明し，今まで見られた低い選択性は系内に混入した酸素に起因する可能性が示唆された[2]．そこで，従来のガラスとゴムチューブからなる反応装置(以後ガラス製と表記する)をステンレス製の反応管と硬質樹脂製の耐圧蒸気飽和器からなるもの(ステンレス製)に変更して選択性の向上を試みた．また，選択性が向上したので原料分圧を上げることによる反応速度向上に展望が開けたので，反応速度のメタン分圧依存性を調べ，速度向上を試みた．

2. 実験

硝酸コバルト水溶液を NH_4-MFI ゼオライト(Si/Al_2 = 52)に含浸させ，70 ºC, 400 rpm で攪拌し，溶媒を除去した．その後 110 ºC で 3 時間乾燥させ Co/MFI 触媒(Co/Al = 0.6)を得た．反応は固定床流通式で行った．ガラスもしくはステンレス製の反応管に詰めた 0.3 g の触媒を O_2 流中 550 ºC で 1 時間前処理した後，400 ºC まで降温してメタンとベンゼンを導入し，背圧弁によって加圧した．その後 540 ºC まで昇温し，反応を開始した．液体生成物は 0 ºC のヘキサンで捕集し，水素炎イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフで定量した．気体生成物はガスサンプラーを通じてバリア放電イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフで定量した．メタン基準選択率(以下，単に選択率と記す)は生成したトルエンと水素の比率から算出した．

3. 結果および考察

図 1 にメタンによるベンゼンメチル化における，メタン分圧に対するトルエン生成速度とメタン基準選択率(流通時間 3 h 程度経過後)を示す．メタン分圧約 0.1 MPa において反応装置をガラス製からステンレス製に替えたところ混入酸素濃度は下がり，トルエン生成速度が少しだけ下がったのに対して水素生成速度は著しく低下し，選択率が大幅に向上し 75%程度に達した(△→▲)．また，同一流通時間反応後の触媒はガラス製の方が黒くなり，ガラス製の方がメタン脱水素による炭素質の生成が速いことが支持された．複数の仮定を含む推測だが，系内に混入した酸素によって複核の Co 酸化物クラスターが形成され，これが副反応を促進した可能性が考えられる．他方，気相酸素の直接の寄与は考えにくい．

このように高い選択性が見られたので，メタン分圧を高めても一方的にメタン脱水素だけが進行することはないと予測し，ベンゼン分圧をほぼ一定に保ったままメタンを加圧した．トルエン生成速度はメタン分圧に比例していた．このとき選択率はほぼ一定で高く保たれた．目的反応(メタンによるベンゼンメチル化)と副反応(メタン脱水素)の両方がメタン分圧にほぼ比例していることがわかった．したがって，さらなるメタンの加圧により高い選択率を保ったままでの反応速度を向上できる可能性も示唆される．

発表ではベンゼン分圧依存性，メチル化反応機構とのつながりについても報告する．

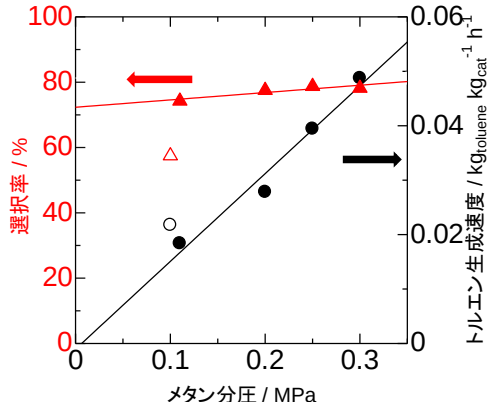


図1. ガラス(○, △)およびステンレス(●, ▲)製反応装置でのメタンによるベンゼンメチル化におけるメタン分圧に対するメタン基準選択率とトルエン生成速度の変化．反応温度540 ºC，触媒量0.3 g，ベンゼン分圧3～4 kPa，ベンゼン流速0.8 μmol s^{-1} でメタンとベンゼン蒸気のみ流し，低転化率でメタン分圧とメタン流速を変化させた．

謝辞　本研究の一部は JST，CREST (課題番号：JPMJCR17P1)の支援を受けた．

1) Nakamura, K. et al., *ChemCatChem*, **10**, 3806 (2018)
2) 大塚，石油学会 第64回年会, A06 (2022)