

2023年5月29日(月)

C会場

特別講演

特別講演1

司会:松下 康一(ENEOS(株))
16:00 ～ 17:00 C会場 (瑞雲)

[S03] 将来のモビリティ

加藤 喜昭 (Techno Revolutions 合同会社 CEO)
16:00 ～ 17:00

特別講演

特別講演2

司会:真中 雄一((国研)産業技術総合研究所)
17:00 ～ 18:00 C会場 (瑞雲)

[S04] 産業・エネルギー分野も窒素利用と窒素汚染のト
レードオフである窒素問題に関与

○林 健太郎^{1,2} (1. 総合地球環境学研究所、2. 農業・食品産
業技術総合研究機構)
17:00 ～ 18:00

会長挨拶および受賞講演

会長挨拶および受賞講演-学会賞

会長挨拶司会:松岡 徹((公社)石油学会)
受賞講演司会:野村 琴広(東京都立大学)
15:10 ～ 15:45 C会場 (瑞雲)

[S01] 会長挨拶

15:10 ～ 15:15

[S02] 石油精製のための担持金属触媒・触媒マトリックスの
調製法と機能に関する基礎的研究

○石原 篤¹ (1. 三重大学大学院工学研究科)
15:15 ～ 15:45

特別講演

特別講演1

講師の都合により、要旨原稿（pdfファイル）は作成いただいていません。

司会:松下 康一(ENEOS(株))

2023年5月29日(月) 16:00 ～ 17:00 C会場 (瑞雲)

[S03] 将来のモビリティ

加藤 喜昭（Techno Revolutions 合同会社 CEO）

16:00 ～ 17:00

16:00 ～ 17:00（2023年5月29日(月) 16:00 ～ 17:00 C会場）

[S03] 将来のモビリティ

加藤 喜昭（Techno Revolutions 合同会社 CEO）

モビリティ（人が移動するための乗り物）は、地球環境保護への対応、技術の進歩、使われ方の変化等により、今後は今まで以上に大きく変わっていくと考えられている。その動きを紹介すると共に、将来のモビリティはどうあるべきかについて考察する。

特別講演

特別講演2

司会:眞中 雄一((国研)産業技術総合研究所)

2023年5月29日(月) 17:00 ～ 18:00 C会場 (瑞雲)

[S04] 産業・エネルギー分野も窒素利用と窒素汚染のトレードオフである窒素問題に関する

○林 健太郎^{1,2}（1. 総合地球環境学研究所、2. 農業・食品産業技術総合研究機構）

17:00 ～ 18:00

産業・エネルギー分野も窒素利用と窒素汚染の トレードオフである窒素問題に関与

（地球研）^{はやし けんたろう} 林 健太郎

1. はじめに

窒素は、タンパク質などの生体分子に必須であり、人類を含む全ての生物に欠かせない元素である。大気の78%は窒素ガス（ N_2 ）であるものの、 N_2 という形の窒素はとても安定であり、一部の微生物を除く生物には直接の利用ができない。代わりに、反応性窒素（ N_2 を除く窒素化合物の総称、Nr）を必要とする。我々も飲食物のタンパク質として Nr を摂取して生きている。農作物の生育にも肥料となる Nr が必要であり、得られた農作物は食料や家畜を養う飼料になる。また、我々の生活はエネルギー源や工業原料としての化石燃料に支えられているが、石炭や石油にも窒素が含まれている。元々は植物や動物であったのだから当然である。

食料・モノ・エネルギーをめぐる人類の営みは、20世紀後半よりその速度と規模を増し、現在も続いている。その結果、地球システムの生物圏から滲み出すように「人間圏」が生まれた。人間活動が環境に及ぼす影響は多岐に渡るが、その幾つかは「地球システムの限界」（プラネタリー・バウンダリー）を超えていると評価されている。人間活動による窒素循環のかく乱は、この顕著な例である¹⁾。

本講演では、人類の窒素利用が環境に大きな影響を及ぼしていることを解説し、石油関連分野もこれに関与していることを述べ、持続可能な窒素利用の実現に向けた国内外の取り組みを紹介する。

2. 窒素問題

窒素は、食料や家畜飼料となる作物の生産に欠かせない肥料である。しかし、肥料になる Nr は自然界に潤沢に存在せず、19世紀末には将来の飢餓が懸念されていた。20世紀初期に確立した人工的窒素固定技術（ハーバー・ボッシュ法）がこの懸念を打開した。同法は N_2 からアンモニアを合成し、アンモニアは他の Nr にも加工して利用される。固定窒素の約8割は化学肥料に用いられ、食料生産を大きく伸ばし、世界人口の増加を支えてきた。Nr は工業原料にも利用される。窒素利用は人類に大きな便益をもたらしている。一方、窒素利用の増加は環境への Nr 排出を大きく増やした。化石燃料の燃焼によっても窒素酸化物などの Nr が発生する。これらが地球温暖化、成層圏オゾン破壊、大気汚染、水質汚染、富栄養化、酸性化と多様な窒素汚染を引き起こしている。このトレードオフ——窒素利用の便益が窒素汚染の脅威を伴うこと——を窒素問題と称する（図1）²⁾。

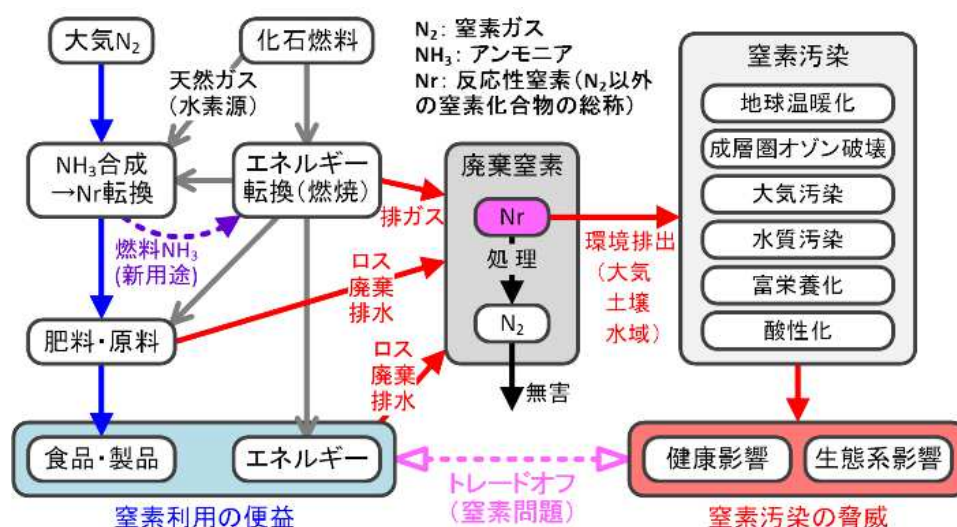


図1 窒素問題：窒素利用の便益が窒素汚染の脅威を伴うトレードオフ

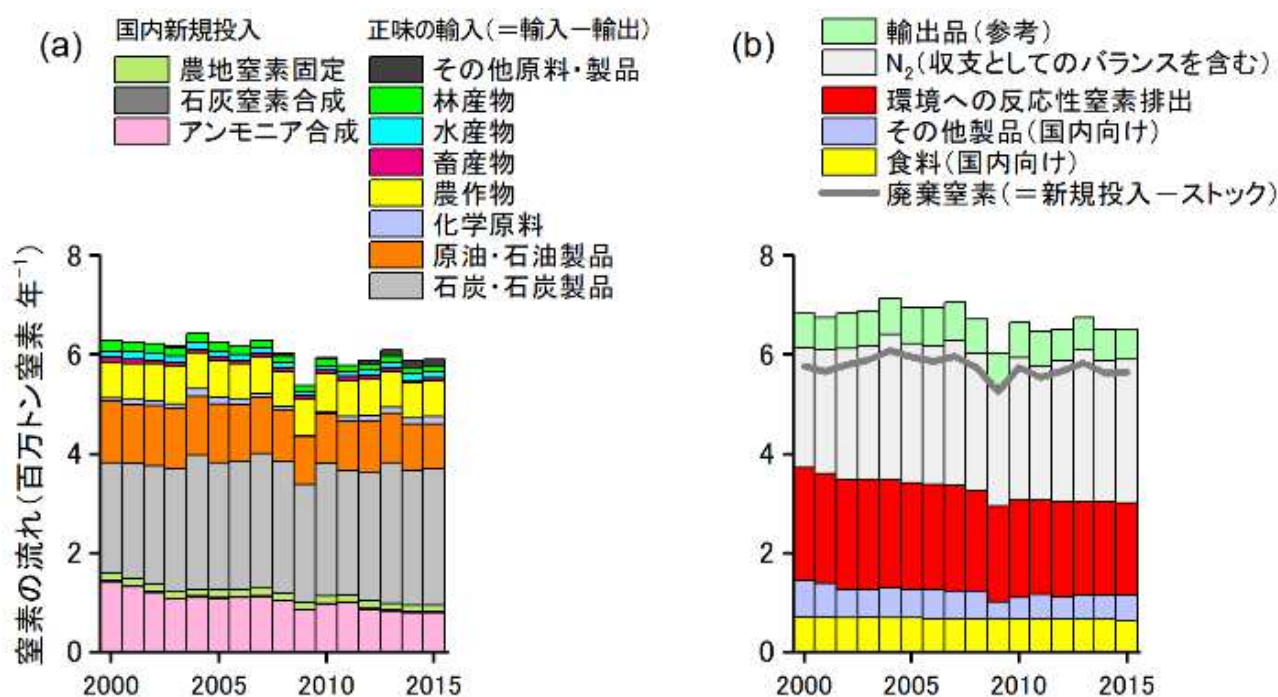


図2 日本の窒素収支（2000～2015）(a)窒素の新たなインプット，(b)その窒素の行方

3. 日本の状況

人工的固定窒素の世界的な主用途は化学肥料であるが、食・飼料の大半を輸入に頼る日本では製造産業・エネルギー分野の用途が半分を超える。2000～2015年の日本の窒素収支³⁾によると、毎年約600万トンの新しい窒素が流入する（図2左）。この8割以上が国外からの流入（輸入）であり、原油・石油製品にかかる量が約100万トンと見積もられている。ただし、この数値は粗い見積もりであり、精緻な推計を行えるようになることを願っている。

流入窒素のうち約1/3がNrとして環境に逸出している（図2右）。この量は減少傾向にあり、その大部分が輸送部門の窒素酸化物の削減努力に帰結する³⁾。一方、流入窒素から人間社会へのストックを差し引いたものを廃棄窒素と定義し、これを国民一人当たりで換算した値は世界平均の約2倍であり、日本人は世界的にも多量の窒素を利用している。

4. 国際・国内の取り組み

窒素問題の国際専門家グループ International Nitrogen Initiative (INI) は、3年ごとの国際窒素会議を主催し、国際プロジェクトの立案や、国連環境計画 (UNEP) などの持続可能な窒素管理を支援してきた。演者は2022年11月よりINI東アジア地域センター代表を担っている。UNEPは国連環境総会にお

いて「持続可能な窒素管理決議」を採択し、メンバー国に窒素管理の行動計画を策定することを求めている。今後の日本国のコミットが期待される。

演者は、2015年に有志グループの日本窒素専門家グループ⁴⁾を立ち上げ、2022年からは地球研において「人・社会・自然をつないでめぐる窒素の持続可能な利用に向けて」プロジェクト⁵⁾を推進している。

5. おわりに

演者は、石油学会が有する知見・技術もまた将来の持続可能な窒素利用の実現に必要と考えている。また、全ての人が何かしらを食べて生きていることから、一人ひとりが窒素問題の当事者である。本講演が窒素問題を自分事に落とし込む機会に繋がれば幸いである。

- 1) Rockström, J., et al., *Nature*, 461, 472–475 (2009).
- 2) 林健太郎・柴田英昭・梅澤有（編著），図説窒素と環境の科学，朝倉書店（2021）.
- 3) Hayashi, K., Shibata, H., Oita, A., Nishina, K., Ito, A., Katagiri, K., Shindo, J., Winiwarter, W., *Environ. Pollut.*, 286, 117559 (2021).
- 4) 日本窒素専門家グループ，ウェブサイト（2023）
<https://jpneg.jimdofree.com/>
- 5) 総合地球環境学研究所，要覧 2022，30–31 (2022)

会長挨拶および受賞講演

会長挨拶および受賞講演-学会賞

会長挨拶司会:松岡 徹((公社)石油学会)

受賞講演司会:野村 琴広(東京都立大学)

2023年5月29日(月) 15:10 ～ 15:45 C会場 (瑞雲)

[S01] 会長挨拶

15:10 ～ 15:15

[S02] 石油精製のための担持金属触媒・触媒マトリックスの調製法と機能に関する基礎的研究

○石原 篤¹ (1. 三重大学大学院工学研究科)

15:15 ～ 15:45

15:10 ～ 15:15（2023年5月29日(月) 15:10 ～ 15:45 C会場）

[S01] 会長挨拶

石油精製のための担持金属触媒・触媒マトリックスの調製法と機能に関する基礎的研究

(三重大院工) いしはら あつし
石原 篤

1. 緒言

石油精製は、接触分解、水素化分解、接触改質等のプロセスから構成され、それぞれに異なった固体触媒が用いられている。接触分解では、高活性なゼオライトとマトリックスからなる混合触媒が用いられる^{1,2)}。マトリックスの存在は、活性や生成物選択性などに影響すると考えられるが、これまでの学術的な研究は少ない^{1,2)}。水素化分解では、分解機能を持つゼオライトとメソ孔を持つマトリックスからなる複合担体にNiMoやCoMoなどの金属成分を担持した多元機能触媒が有効であるが、高温で適用した例は少ない。接触改質では、通常Pt/Al₂O₃触媒が用いられるが、オクタン価の高い芳香族を選択的に得るのは難しい。ここでは、これらの石油精製プロセスで用いられる触媒中に含まれるマトリックス成分に着目し、新しい階層構造触媒の調製を試み、それらの接触分解、水素化分解、接触改質の各反応における機能について解析した結果を紹介する。

2. ミクロ孔、小さなメソ孔、大きなメソ孔からなる階層構造触媒の調製と油脂、VGO および LDPE の接触分解

接触分解では、大きなメソ孔を持つシリカを調製できるゲル骨格補強(GSR)法をゼオライト存在下で適用した例³⁾や、ゼオライト調製時にゲル骨格補強試薬⁴⁾を導入することにより、ゼオライトとGSR法で調製したシリカ(GSRシリカ)を同時に発生させる方法⁵⁾の開発例を示す。

Fig.1 に階層構造触媒の調製と機能を表した図を示す。ゼオライト存在下でメソ孔シリカを調製し、2層の階層構造触媒(2L)を調製する⁶⁾。さらにこの2L存在下で、GSRシリカを発生させることにより、ミクロ孔-小さなメソ孔-大きなメソ孔からなる3層の階層構造触媒(3L)を調製する³⁾。ゼオライトが中心にあり、その外側に小さなメソ孔が分布し、さらにその外側により大きなメソ孔が存在する階層構造をより精密に調製することにより、VGO、大豆油(SBO)あるいは低密度ポリエチレン(LDPE)などの巨大分子の分解と、ゼオライト上で生成したより反応性の高い分枝パラフィンやオレフィン、芳香族などの不飽和生成物の脱離を、

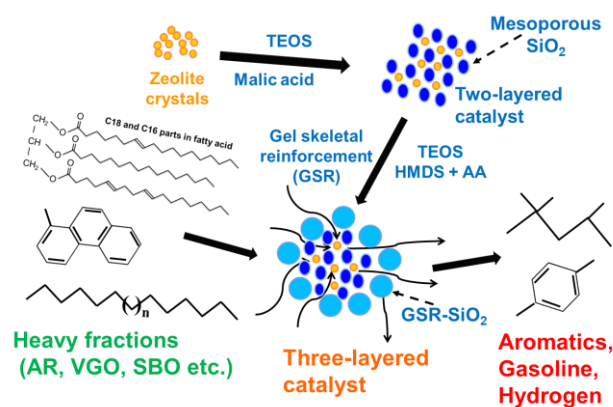


Fig. 1 Preparation and function of hierarchical catalyst

効率よく促進することができる。

次に接触分解触媒の新しい簡便な評価方法として、キュリー・ポイント・パイロライザー(CPP)を用いる方法^{7,8)}を提案した例を示す。HYゼオライト系触媒によるVGOの接触分解を検討した結果、細孔を持たないカオリンとゼオライトの混合触媒では、ガソリン選択率はゼオライト単独よりも多い71%を示したが、転化率は向上しない。一方、2Lおよび3Lと階層構造化することでゼオライト量が低下するにもかかわらず転化率が向上することが分かった。横軸に触媒のBJH細孔容積とNH₃-TPDの積を、縦軸にVGOの転化率をプロットした結果、よい直線性が観察され、活性と細孔容積あるいは酸点量が相関している可能性が示された³⁾。

3. GSRシリカとZSM-5の同時発生による均一な2層階層構造触媒の調製と接触分解における機能

ゼオライトをより均一に高分散化させるためには、メソ孔シリカとゼオライトを同時に発生させる方法が有効である。ゲル骨格補強剤であるヘキサメチルシロキサン(HMDS)と無水酢酸(AA)の混合溶液を、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(TPAOH)を用いたZSM-5調製時に共存させることにより、メソ孔シリカとゼオライトを同時に発生させることができた⁵⁾。Fig. 2にHMDS添加量の変化によるメソ孔シリカとZSM-5の発生量の変化を示す。図中の数字は、ZSM-5合成用のシリカ剤中のSiモル数に対するHMDSのモル数の値を百分率で示している。HMDSが10%の場合

(GSR-10HS-H-ZSM-5, 以下略して 10HS として示す)、メソ孔シリカは発生せず、ZSM-5 結晶だけが生成した。HMDS 量を増加させるにつれてメソ孔シリカが生成し、12HS および 13HS では階層構造が形成された。しかし、14HS とすると ZSM-5 結晶は形成されず、メソ孔シリカのみが形成された。

この触媒を用いて、CPP 法 500℃で LDPE の接触分解を検討した⁹⁾。ZSM-5 の含有率が高い H-ZSM-5、10HS および 12HS で 20%前後の高い芳香族選択性を示した。また、キシレン混合物中の *p*-キシレン選択性に注目すると、H-ZSM-5 では *m*-キシレン選択性が高いが、10HS、12HS および 13HS で 95%以上の極めて高い *p*-キシレン選択性を示すことが分かった。これは、10HS、12HS および 13HS では Fig. 2 で示されたように H-ZSM-5 の外部表面が非晶質シリカにより完全に覆われた構造をしており、ZSM-5 の外表面の酸点が被覆され不活性化したことが関係している。10HS では 1段で取り出した高結晶性 H-ZSM-5 が薄いシリカにより外表面が被覆されているため、高活性と高 *p*-キシレン選択性の両方を同時に発現することができた。

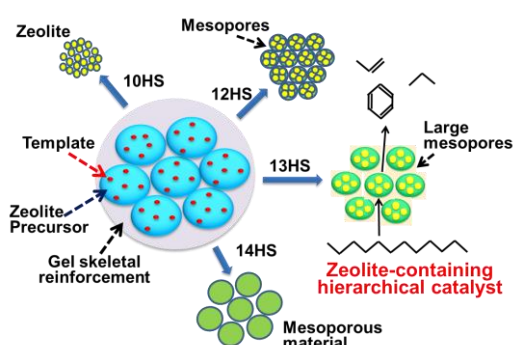


Fig. 2 Hypothetical images of zeolite-containing hierarchical catalysts prepared using different amounts of the gel skeletal reinforcing agents⁹⁾

4. ゼオライト-Al₂O₃ 複合担体担持 Pt/NiMo および Pt/CoMo 硫化物触媒による油脂および FAME の環化脱水素化分解

水素化分解では、ゼオライトと Al₂O₃ からなる複合担体に Pt や NiMo を担持した触媒により、油脂や脂肪酸メチルエステルを低圧高温下で処理し、水素と芳香族を選択的に製造する環化脱水素化分解を提案した例を示す¹⁰⁾。Fig. 3 に示すように、油脂が水素を消費せずに理想的な形で分解すると仮定すると、油脂分子のエステル結合から CO₂ が 3 分子とプロパンが、C15 と C17 のアルキル鎖が環化して、芳香族化することにより 6 分子の芳香族が生

成するとするならば、およそ 14 分子の水素が得られる。この反応を選択的に行うことにより、油脂から水素とガソリンあるいは石油化学原料の芳香族を製造できる。β-ゼオライト-Al₂O₃ 複合担体に Pt と NiMo を担持し、硫化して調製した触媒により、580℃で SBO の環化脱水素化分解を検討したところ、1.0MPa の低圧下でも油脂は 100%分解し、芳香族が得られた。油脂の 1.0MPa 以下の低圧での分解では、NiMo を用いただけでは十分に水素が供給されず、Pt の添加が有効であった。

油脂の環化脱水素化分解ではまだ芳香族収率が 20%に達していないが、FAME のモデルであるオレイン酸メチルを用いた同様の環化脱水素化分解では 500℃、0.5MPa の条件で芳香族収率が 20%に達する触媒もあり、その場合には水素消費が 0 に近づいている¹¹⁾。

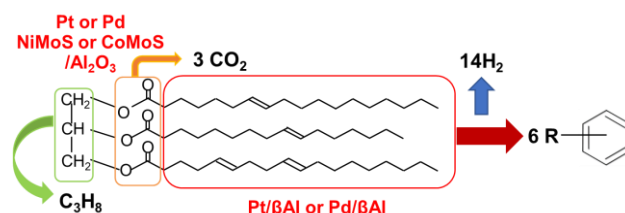


Fig. 3 Hypothetical reaction pathway of dehydrocyclization of soybean oil¹⁰⁾

5. Zn および Ga 交換 ZSM-5-Al₂O₃ 複合酸化物触媒による *n*-ペンタンからの芳香族製造

接触改質では、*n*-ペンタンや *n*-ヘキサンから芳香族を選択的に得るために、Zn や Ga を導入した ZSM-5 とマトリックスとしての Al₂O₃ を混合した触媒を用い、環化脱水素を試みた例を示す¹²⁾。ナフサ留分中で余剰となっている C5 および C6 留分の環化脱水素による芳香族製造を行うため、Zn および Ga で交換した ZSM-5 とマトリックスとして Al₂O₃ を混合した接触改質触媒を調製し、*n*-ペンタンの環化脱水素を 550℃で行った。Al₂O₃ 成分の添加量を 0wt%から 10wt%に増加させると、転化率の差は小さいが、BTX への選択性が向上する Al₂O₃ の添加効果を初めて見出し、ゼオライトの添加量も減少させることができた。また、Zn 交換 ZSM-5 を用いた反応では CH₄ の選択性が一定であることから、C2-C4 成分はさらなる分解反応を受けず、還元された金属上で、Diels-Alder 反応によるオレフィン分の二量化が進行し、芳香族化生成に関与している可能性が示された。一方、Ga 交換 ZSM-5 を用いた反応では、Ga 交換 ZSM-5 の増加にともない CH₄ の選択率が増加したため、生成物である C4 成分の

2 次分解が進行する強い酸点の形成が予想された^{12b)}。

6. まとめ

新しいマトリックスの調製法と接触分解での機能に着目し、ミクロ孔およびメソ孔からなる様々な階層構造触媒を調製した。マトリックス成分のメソ孔導入が活性を向上させ、ゼオライトの機能に大きく影響することを示した。ゲル骨格補強法はゼオライト含有階層構造触媒の製造に有効に働き、触媒活性と生成物選択性を向上させた。また、キュリー・ポイント・パイロライザー法を用いて、巨大分子の接触分解を解析することができた。また、水素化分解触媒を用いた油脂や脂肪酸メチルエステルの低圧での処理の可能性を示した。さらに Zn(Ga)交換 ZSM-5 と Al₂O₃ との混合触媒を用いて *n*-ペンタンの接触改質触媒において、芳香族選択性にマトリックスの役割が存在することを示した。

-
- 1) A. Ishihara, *Fuel Process. Technol.*, **194**, 106116 (2019).
 - 2) 石原 篤, 触媒, **83 (3)**, 87 (2015).
 - 3) A. Ishihara et al., *Energy & Fuels*, **34**, 7448 (2020).
 - 4) H. Oono et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **233**, 163 (2016).
 - 5) K. Mori et al., *Catal. Sci. Technol.*, **9**, 3614 (2019).
 - 6) K. Inui et al., *J. Catal.*, **295**, 81 (2012).
 - 7) T. Sonthisawate et al., *Fuel Process. Technol.*, **142**, 337 (2016).
 - 8) S. Matsuura, T. Hashimoto, A. Ishihara, *Fuel Process. Technol.*, **227**, 107106 (2022).
 - 9) K. Mizuno, et al., *Chem. Lett.*, **51(10)**, 1033 (2022).
 - 10) a) Y. Shirasaki et al., *Fuel Process. Technol.*, **194**, 106109 (2019). b) S. Kanamori et al., *ACS Omega*, **6**, 5509 (2021).
 - 11) a) K. Takemoto et al., *Fuel*, **289**, 119885 (2021). b) Y. Tsuchimori et al., *RSC Adv.*, **11**, 19864 (2021).
 - 12) a) K. Takai et al., *ACS Omega*, **5**, 11160 (2020). b) Y. Kodama et al., *Fuel Process. Technol.*, **213**, 106679 (2021). c) T. Mizuno et al., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **65**, 27-35 (2022).