

Fri. Oct 27, 2023

Room-E

C1 chemistry

[2E15-2E18] C1 chemistry (1)

Chair: Ryota Osuga (Hokkaido Univ.)

2:30 PM - 3:30 PM Room-E (7F-room-702)

[2E15] Synthesis of Cr-Ni loaded on dealuminated Beta zeolite for dry reforming of methane

○Kazuya Tamura¹, Koji Miyake¹, Yoshiaki Uchida¹,
Norikazu Nishiyama¹ (1. Osaka University)

2:30 PM - 2:45 PM

[2E16] Development of Ni nanoparticles-encapsulated zeolite with excellent catalytic activity for combined steam and dry reforming of methane

○Yasutomo Iizuka¹, Kentaro Kimura¹, Hideyuki Matsumoto¹, Teruoki Tago¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

2:45 PM - 3:00 PM

[2E17] Direct conversion of CO₂ to ethylene by bifunctional ZnCr₂O₄-ZSM-22 catalyst

○Ying Shi¹, Weizhe Gao¹, Jiaqi Fan¹, Chengwei Wang¹,
Fan Wang¹, Yingluo He¹, Xiaoyu Guo¹, Shuhei Yasuda¹,
Guohui Yang¹, Noritatsu Tsubaki¹ (1. University of Toyama)

3:00 PM - 3:15 PM

[2E18] Highly selective synthesis of light aromatics from CO₂ by chromium-doped ZrO₂ aerogels in tandem with HZSM-5@SiO₂ catalyst

○Lijun Zhang¹, Weizhe Gao¹, Yingluo He¹, Shuhei Yasuda¹, Guohui Yang¹, Noritatsu Tsubaki¹ (1. University of Toyama)

3:15 PM - 3:30 PM

C1 chemistry

[2E19-2E22] C1 chemistry (2)

Chair: Hiroshi Yoshida (Kanazawa Univ.)

3:45 PM - 4:45 PM Room-E (7F-room-702)

[2E19] Decomposition of N₂O over perovskite-type iron oxides partially substituted with other metals

○Ryoichi Otomo¹, Junichiro Ansai¹, Yuichi Kamiya¹
(1. Hokkaido University)

3:45 PM - 4:00 PM

[2E20] Electric field NO_x reduction in excess oxygen atmosphere using LNT catalysts

○Yuuki Inoda¹, Ayaka Shigemoto¹, Chihiro Ukai¹,

Takuma Higo¹, Kohei Oka², Yasushi Sekine¹ (1.

Waseda Univ., 2. Isuzu Advanced Engineering Center Ltd.)

4:00 PM - 4:15 PM

[2E21] Development of platinum-base compound metal catalysts for improved exhaust gas purification activity under oxygen-rich conditions (2)

○Kosuke Morijiri¹, Katsutoshi Sato¹, Hiroshi Yamada¹,
Katsutoshi Nagaoka¹ (1. Nagoya University)

4:15 PM - 4:30 PM

[2E22] Effect of adding oxygenated additive on Sooting Propensity of Gasoline and Diesel Surrogate Fuels

○Mariam Nasser Alshebli¹, Abhijeet Raj² (1. ADNOC Refining, 2. Khalifa University)

4:30 PM - 4:45 PM

C1 chemistry

[2E15-2E18] C1 chemistry (1)

Chair: Ryota Osuga (Hokkaido Univ.)

Fri. Oct 27, 2023 2:30 PM - 3:30 PM Room-E (7F-room-702)

[2E15] Synthesis of Cr-Ni loaded on dealuminated Beta zeolite for dry reforming of methane

○Kazuya Tamura¹, Koji Miyake¹, Yoshiaki Uchida¹, Norikazu Nishiyama¹ (1. Osaka University)
2:30 PM - 2:45 PM

[2E16] Development of Ni nanoparticles-encapsulated zeolite with excellent catalytic activity for combined steam and dry reforming of methane

○Yasutomo Iizuka¹, Kentaro Kimura¹, Hideyuki Matsumoto¹, Teruoki Tago¹ (1. Tokyo Institute of Technology)
2:45 PM - 3:00 PM

[2E17] Direct conversion of CO₂ to ethylene by bifunctional ZnCr₂O₄-ZSM-22 catalyst

○Ying Shi¹, Weizhe Gao¹, Jiaqi Fan¹, Chengwei Wang¹, Fan Wang¹, Yingluo He¹, Xiaoyu Guo¹, Shuhei Yasuda¹, Guohui Yang¹, Noritatsu Tsubaki¹ (1. University of Toyama)
3:00 PM - 3:15 PM

[2E18] Highly selective synthesis of light aromatics from CO₂ by chromium-doped ZrO₂ aerogels in tandem with HZSM-5@SiO₂ catalyst

○Lijun Zhang¹, Weizhe Gao¹, Yingluo He¹, Shuhei Yasuda¹, Guohui Yang¹, Noritatsu Tsubaki¹ (1. University of Toyama)
3:15 PM - 3:30 PM

メタンドライリフォーミング反応に向けた

Cr, Ni 含有脱アルミニウム Beta ゼオライト触媒の合成

(大阪大) ^{たむら かずや みやけ こうじ うちだ よしあき にしやま のりかず} 田村 和也, 三宅 浩史, 内田 幸明, 西山 憲和

1. 緒言

温室効果ガスの排出による地球温暖化や気候変動が深刻な問題となっている。近年、温室効果ガスの中で最も排出量の多い CO₂ の有効利用技術が開発されている。その一つであるメタンドライリフォーミング反応 (DRM) は、CH₄ と CO₂ を合成ガス (H₂ と CO の混合ガス) に変換する触媒プロセスである。この反応で得られる合成ガスは、フィッシャー・トロプシュ反応による液化炭化水素の製造やメタノールの合成など様々な化学プロセスにおける貴重な原料になる。

DRM 反応は吸熱反応であり、800 °C 以上の高温条件下が有利であるが、運転時のエネルギー消費が大きく、実用には適さない。Ni 系触媒は、600 °C 程度の低温条件下でも高い DRM 活性を示すことに加え、資源が豊富であり、貴金属と比べて安価であるため実用化に向けて有望だと考えられている。しかし、副反応により生成する炭素が触媒劣化や反応管の閉塞・損傷の原因となるため、その解決が求められる。本研究では、接触分解反応においてゼオライトの欠陥サイトに導入された Cr 種が炭素析出を抑制することを確認している。本研究では、脱アルミニウム処理した*BEA 型ゼオライト Beta に、Cr と Ni を導入した触媒を合成し、DRM 反応において炭素析出の抑制を目指した。

2. 実験

市販 Beta (SiO₂/Al₂O₃ = 28.9) と 35 wt% 硝酸を 10:1 の質量比で混合し、120 °C で 24 h 処理した。洗浄、乾燥した後、550 °C で 5 h 焼成することで deAl-Beta を得た。金属の導入には含浸法を用いた。担体として deAl-Beta、Cr 源として Cr(CH₃COO)₃ を用い、Cr₂O₃/deAl-Beta = 1/100 の質量比で調整し、水を加えて混合した。得られた混合物を 90 °C で乾燥した後、550 °C で 5 h 焼成することで Cr/deAl-Beta を得た。さらに、Ni 源として Ni(NO₃)₂ · 6H₂O を用い、NiO/(Cr/deAl-Beta) = 1/20 の質量比で調整し、水を加えて混合した。得られた混合物を 90 °C で乾燥した後、550 °C で 5 h 焼成することで Ni/Cr/deAl-Beta を得た。比較のために、Ni のみを導入した Ni/deAl-Beta を同様に合成した。

合成した触媒は、XRD 測定、TEM 画像観察、EDX 測定、UV-vis 測定によって評価した。固定相反応器で DRM 反応試験を行った。反応前に、H₂ 雰囲気下で 800 °C で 1 h 還元処理した。その後、600 °C まで冷却し、CH₄ と CO₂ の混合ガス (F_{CH₄}/F_{CO₂} = 1/1、総流量: 100 sccm、W/F = 56 g-cat. min/mol) を流して反応させた。生成物はガスクロマトグラフを用いて分析した。反応試験終了後、熱重量分析 (TG) を用いて触媒の炭素析出量を分析した。

3. 結果と考察

XRD 測定の結果より、全ての触媒において*BEA 型由来のピークが確認された。また、Cr や Ni を導入した触媒において、Cr₂O₃ や NiO など金属酸化物由来のピークは確認されなかった。ピーク位置のシフトが確認されたことから、導入した金属種はゼオライト骨格と相互作用していると考えられる。UV-vis 測定の結果より、Cr を導入した触媒では Cr⁶⁺ に由来するピークが確認された。

DRM 反応試験における CO 収率の経時変化を Fig. 1 (a) に示す。初期収率は、Ni/deAl-Beta (31.2%)、Ni/Cr/deAl-Beta (21.8%) の順であった。Ni/deAl-Beta の CO 収率は時間の経過とともに減少し、反応開始から 4 時間後に 20.2% であった。一方、Ni/Cr/deAl-Beta では、CO 収率に大きな変化は見られなかった。反応試験終了後の触媒の TEM 画像観察を行ったところ、触媒表面にカーボンナノチューブが確認された。TG により析出した炭素量を分析したところ、Ni/deAl-Beta (49.8%) と比べ、Cr を導入した Ni/Cr/deAl-Beta (7.1%) の炭素析出量は少なかった (Fig. 1 (b))。ゼオライト骨格と相互作用している Cr 種により、炭素析出が抑制されたと考えられる。

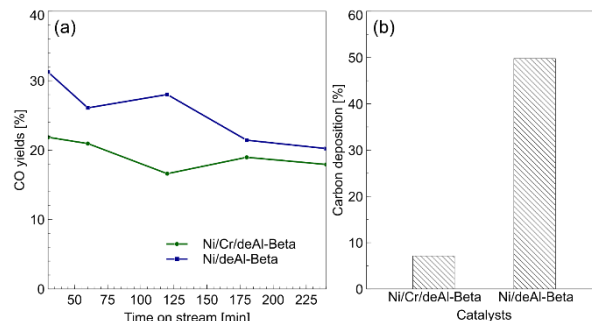


Fig. 1 (a) The time course of the CO yields and (b) The amount of carbon deposition after the reaction tests over Ni/Cr/deAl-Beta, Ni/deAl-Beta, Cr/Ni/deAl-Beta.

4. 結言

Cr と Ni を含浸した脱アルミニウム Beta ゼオライトを合成し、DRM 反応に適用した。Cr を導入した触媒の CO 収率は、Ni/deAl-Beta と比べてわずかに減少したが、触媒失活の原因となる炭素析出を大幅に抑制することができた。

謝辞

DRM 反応試験を実施させていただくとともに、有益なご助言いただいた岐阜大学宮本学先生に感謝の意を表する。

参考文献

- 1) S. Kokuryo *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, **12**, 7270-7274 (2022).

水蒸気・二酸化炭素によるメタン改質反応に優れた触媒活性を示す Ni 微粒子内包ゼオライト触媒の開発

(東工大*)^{いづかやすとも} 飯塚康朝*・^{きむらけんたろう} 木村健太郎*・^{まつもとひでゆき} 松本秀行*・^{たごてるおき} 多湖輝興*

1. 緒言

現在、合成ガスは天然ガスを水蒸気改質することで製造しているが、得られる合成ガスは H_2/CO 比 = 3 であるために、フィッシャー・トロプシュ (Fischer-Tropsch, FT) 合成やメタノール合成に適した合成ガス組成 (H_2/CO = 2) とするための調整が必要である。一方で、メタンの二酸化炭素改質 (ドライ改質) へ水蒸気を供給した、水蒸気・二酸化炭素によるメタン改質 (Combined Steam and Dry Reforming of Methane, CSDRM) 反応は、 CO_2 と H_2O の供給量により、ドライ改質 (H_2/CO 比 = 1.0) から水蒸気改質 (H_2/CO 比 = 3) で、合成ガス中の H_2/CO 比を制御できるため、注目されている¹⁾。Ni 系触媒は CH_4 の C-H 開裂能に優れ、安価であるため、CSDRM 反応に広く使用されているが、本反応は著しい吸熱反応であるため、高温条件 (>800°C) が求められ、また水蒸気雰囲気下での反応であることより、Ni 種の熱凝集によるシンタリングと触媒担体の細孔閉塞による失活が懸念される。そのため、高いシンタリング耐性と耐水熱安定性を有する触媒が求められる。これに対し、当研究室では、Silicalite-1 (MFI ゼオライト、S-1 と表記) の一次粒子間に Ni 微粒子を固定化させた、Ni 微粒子内包ゼオライト触媒 (Ni@S-1) を開発した²⁾³⁾。先行研究では、Ni@S-1 はメタンドライリフォーミング反応において、優れたシンタリング耐性を示すことを明らかにした。本研究では、CSDRM 反応におけるシンタリング耐性と耐水熱安定性について検討した。

2. 実験

Ni 微粒子をゼオライト一次粒子間に固定化させた触媒 (Ni@S-1) は、Ni とシリカとの層状化合物であるニッケルフィロシリケートを前駆体として調製した。所定量のニッケルフィロシリケートをゼオライト合成母液に添加し、100 °C、72 h の水熱処理を行い、Ni@S-1 を得た。また、比較触媒として、含浸法により Ni 微粒子をゼオライト外表面上に担持させた Ni/S-1 を得た。ゼオライトの結晶性は XRD 測定、窒素吸脱着測定により評価し、Ni 粒子の還元特性を H_2 -TPR 測定・Ni 粒子径を TEM 観察にて確認した。Ni@S-1 および Ni/S-1 を用いて常圧固定床流通式反応器にて CSDRM 反応試験を実施した。850°C、1 h にて触媒を還元処理した後、原料ガス ($CH_4/CO_2/H_2O/Ar/He=24/16/16/40/10$ mL/min) を反応器に供給し、反応温度 800°C にて反応試験を実施した。生成物の定量分析は on-line GC-TCD にて分析、定量した。

3. 結果および考察

XRF 測定により、調製した触媒が仕込み通りの金属担持量であることを確認した。また、窒素吸脱着測定からゼオライトに由来する十分なミクロ孔の発達を確認され、XRD 測定から MFI 型ゼオライトの回折パターンを確認した。次に、850°C にて水素還元した後の Ni 粒子径を TEM にて観察した。その結果、各触媒中における Ni の平均粒子径は、Ni@S-1 が 2.9 nm、Ni/S-1 が 3.7 nm であ

った。

各触媒のシンタリング耐性と耐水熱安定性の評価のために、反応温度 800°C において CSDRM 反応を行った (Fig. 1)。その結果、Ni@S-1、Ni/S-1 とともに熱力学平衡値に達しており、内包触媒においても反応ガスが Ni 粒子に十分アクセス可能であることが確認された。

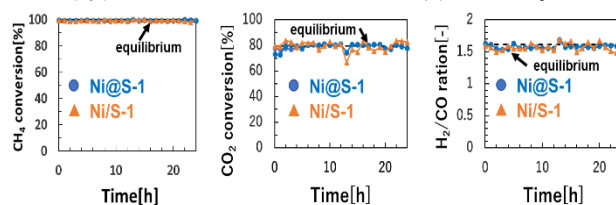


Fig. 1 CSDRM result of Ni@S-1 and Ni/S-1 (reaction time=24 h)

高温水蒸気雰囲気下で実施する CSDRM 反応において、反応前後の触媒の結晶性と細孔性状を XRD 測定と、窒素吸脱着測定にて評価した。その結果、ゼオライトの結晶構造は維持されており、BET 比表面積の低下は確認されなかった。

次に、CSDRM 反応後の触媒を TEM にて観察した (Fig. 2)。

反応前後の Ni の平均粒子径は、Ni@S-1 では 2.9 nm → 3.9 nm であり、Ni/S-1 では 3.7 nm → 8.8 nm となり、Ni@S-1 では Ni 粒子のシンタリングが抑制された。これは、水熱条件下においても Ni 粒子がゼオライト一次粒子間に固定化され、ゼオライトの内包効果により Ni の微粒子状態が維持されたためと考えられる。

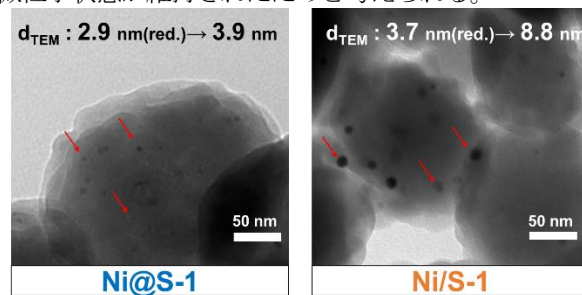


Fig. 2 TEM image of spent catalyst ((left) Ni@S-1, (right) Ni/S-1)

以上より、Ni@S-1 は優れた耐水熱安定性とゼオライト内包構造の維持によりシンタリング耐性についても有していたことが明らかになった。

本研究の一部は、科学研究費補助金、および戦略的国際共同研究プログラム (JST、SICORP) の支援により実施した。

参考文献

- 1) Sharanjit, S. *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy*, **43**, 36, 17230–17243 (2018).
- 2) Fujitsuka, H. *et al.*, *J. CO₂ Util.*, **53**, 101707 (2021)
- 3) Zhang, Y. *et al.*, *Catalysis Surveys from Asia*, **27**, 56–66 (2023).

Direct conversion of CO₂ to ethylene by bifunctional ZnCr₂O₄-ZSM-22 catalyst

(Univ. Toyama) ○Ying Shi, Weizhe Gao, Jiaqi Fan, Chengwei Wang, Fan Wang, Yingluo He, Xiaoyu Guo, Shuhei Yasuda, Guohui Yang, Noritatsu Tsubaki*

1. Introduction

With the development of society, the extensive utilization of fossil fuels leads to the rapid increase of CO₂ concentration in the atmosphere.¹⁾ The direct catalytic conversion of CO₂ to high-value-added chemicals or fuels has attracted wide attention in recent years.²⁾ It not only partially relieves the CO₂ emission but also provides a promising technology for the utilization of carbon resources. Light olefins (C₂-C₄) are the most basic feedstocks in the modern chemical industry, which could produce plastics, medicines, and paints. Currently, light olefins are mainly obtained from the cracking of naphtha. However, the limited petroleum resources cannot follow the growing demand for light olefins. Moreover, the limited petroleum resources will be exhausted in the future. Direct conversion of CO₂ into light olefins has drawn intensive attention. In this work, a novel bifunctional catalyst composed of ZnCr₂O₄ oxide and ZSM-22 zeolite was designed for direct conversion of CO₂ to ethylene.

2. Experimental

The Zn-Cr-O (x/y) oxides, where x/y was the molar ratio of Zn/Cr, were prepared by a co-precipitation method. ZSM-22 zeolite was purchased from ACS Material, LLC. The bifunctional catalyst was prepared by physical mixing.

3. Results and discussion

For bifunctional ZnCr₂O₄-ZSM-22 catalyst, CO₂ was firstly converted to methanol by ZnCr₂O₄ oxide and then methanol was transformed to ethylene over the ZSM-22 zeolite. It was worth noting that this bifunctional catalyst exhibited 24.0% ethylene selectivity and 21.9% CO₂ conversion at 360 °C, 5.0 MPa, while the ratio of ethylene/light olefin (C-mol ratio) was more than 93%. Moreover, different types of zeolites were compared, ZSM-22 zeolite was beneficial for the production of ethylene. ZnCr₂O₄ with a spinel structure

was also more conducive to improving CO₂ conversion and ethylene selectivity. The effects of different integration manners and weight ratios of ZnCr₂O₄ oxide and ZSM-22 zeolite were investigated. The appropriate weight ratio of ZnCr₂O₄/ZSM-22 was 1/1. Furthermore, during 60 h, CO₂ conversion and ethylene selectivity maintained stable, the ZnCr₂O₄-ZSM-22 catalyst exhibited superior stability. This report not only opened an avenue for CO₂ reduction but also provided a promising strategy to develop an efficient catalyst for direct conversion of CO₂ to ethylene.

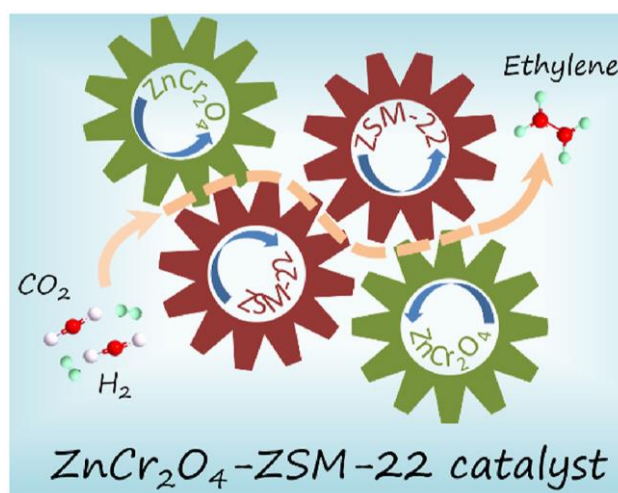


Figure 1. Direct conversion of CO₂ to ethylene.

1) Shi, Y., Gao, W., Wang, G., Fan, J., Wang, C., Wang, F., He Y., Guo X., Yasuda S., Yang G., Tsubaki, N. *Materials Today Chemistry*, 32, 101654 (2023).

2) Wang, Y., Kazumi, S., Gao, W., Gao, X., Li, H., Guo, X., Yoneyama Y., Yang, G., Tsubaki, N. *Applied Catalysis B: Environmental*, 269, 118792 (2020).

Highly selective synthesis of light aromatics from CO₂ by chromium-doped ZrO₂ aerogels in tandem with HZSM-5@SiO₂ catalyst

(Univ. Toyama) ○Lijun Zhang, Gao Weizhe, Yingluo He, Shuhei Yasuda, Guohui Yang, Noritatsu Tsubaki*

1. Introduction

The efficient utilization of CO₂ has great strategic significance, especially for the reduction of the CO₂ concentration in the atmosphere and the relief of the dependence on fossil resources. Aromatics (especially light aromatics) are important bulk chemicals, which are widely used in the production of solvents, pharmaceuticals, dyes, fuel additives, and various polymers. Currently, aromatics are mainly derived from petroleum refining, which is an environmentally unfriendly process with high energy consumption. To solve this problem, the researchers developed a new route for direct synthesis of aromatics by CO₂ hydrogenation. Generally, the synthesis of aromatics mainly includes a modified Fischer-Tropsch (FT) synthesis or a methanol-mediated pathway. The modified FT synthesis is based on the light olefins, and subsequently zeolite is employed to produce aromatics through light olefins oligomerization, cyclization and dehydroaromatization.¹⁾ Although direct conversion of CO₂ to aromatics via a methanol-mediated pathway has made great progress recently, how to selectively synthesize light aromatics (benzene, toluene, and xylenes) remains a great challenge for the perspective of industrial demand.

2. Experimental

ZrO₂-Cr aerogel catalysts with different amounts of Cr were synthesized by a sol-gel method combined with the CO₂ supercritical drying method. The HZSM-5@SiO₂ core-shell zeolite samples were prepared by the chemical liquid deposition (CLD) method.²⁾

3. Results and discussion

In this catalytic system, methanol was firstly generated on the surface of ZrO₂-Cr catalyst and then transformed to aromatics over the HZSM-5@SiO₂ core-shell zeolite.

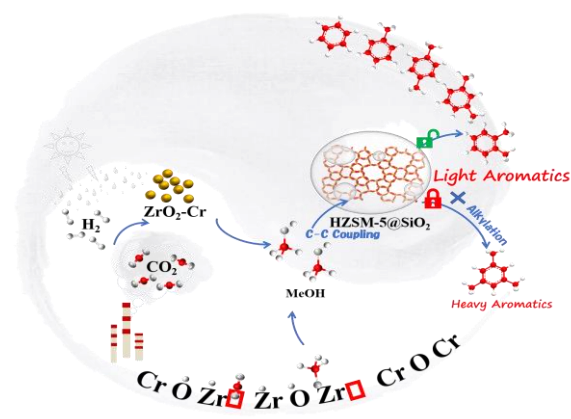


Figure 1. Schematic diagram of conversion of CO₂ to light aromatics over sc-ZrO₂-Cr (8:1)/HZSM-5@SiO₂ catalyst.

The synergy between ZrO₂-Cr and HZSM-5@SiO₂ effectively promoted the thermodynamic coupling of CO₂ hydrogenation and the formation of aromatics. The external Brønsted acid sites of HZSM-5 zeolite were passivated through the silylation process, which could effectively inhibit the alkylation reaction of light aromatics and obtain light aromatics with high selectivity. Over the sc-ZrO₂-Cr (8:1)/HZSM-5@SiO₂ catalyst, the CO₂ conversion, light aromatics and the total aromatics selectivities reached 13.9%, 51.2% and 76.8%, respectively. Light aromatics selectivity was higher than those of other reported oxide/zeolite tandem catalyst under the same reaction conditions.

1) Gao, W., Guo, L., Wu, Q., Wang, C., Guo, X., He, Y., Zhang, P., Yang, G., Liu, G., Wu, J., Tsubaki, N., *Appl Catal B: Environ.*, **303**, 120906 (2022).

2) Zhang, L., Gao, W., Wang, F., Wang, C., Liang, J., Guo, X., He, Y., Yang, G., Tsubaki, N., *Appl Catal B: Environ.*, **328**, 122535 (2023); Zhang, P., Tan, L., Yang, G., Tsubaki, N., *Chem. Sci.*, **8**, 7941-7946 (2017).

C1 chemistry

[2E19-2E22] C1 chemistry (2)

Chair: Hiroshi Yoshida (Kanazawa Univ.)

Fri. Oct 27, 2023 3:45 PM - 4:45 PM Room-E (7F-room-702)

[2E19] Decomposition of N_2O over perovskite-type iron oxides partially substituted with other metals

○ Ryoichi Otomo¹, Junichiro Ansai¹, Yuichi Kamiya¹ (1. Hokkaido University)

3:45 PM - 4:00 PM

[2E20] Electric field NO_x reduction in excess oxygen atmosphere using LNT catalysts

○ Yuuki Inoda¹, Ayaka Shigemoto¹, Chihiro Ukai¹, Takuma Higo¹, Kohei Oka², Yasushi Sekine¹
(1. Waseda Univ., 2. Isuzu Advanced Engineering Center Ltd.)

4:00 PM - 4:15 PM

[2E21] Development of platinum-base compound metal catalysts for improved exhaust gas purification activity under oxygen-rich conditions (2)

○ Kosuke Morijiri¹, Katsutoshi Sato¹, Hiroshi Yamada¹, Katsutoshi Nagaoka¹ (1. Nagoya University)

4:15 PM - 4:30 PM

[2E22] Effect of adding oxygenated additive on Sooting Propensity of Gasoline and Diesel Surrogate Fuels

○ Mariam Nasser Alshebli¹, Abhijeet Raj² (1. ADNOC Refining, 2. Khalifa University)

4:30 PM - 4:45 PM

異種元素で部分置換された鉄系ペロブスカイト型酸化物を用いた N_2O 分解

(北海道大) おおともりやういち 大友 亮一, あんさいじゅんいちろう 安齋 潤一郎, かみやゆういち 神谷 裕一

1. 緒言

亜酸化窒素 N_2O は CO_2 より高い温暖化係数をもった温室効果ガスであり, 化学工場, 火力発電所などの固定発生源から放出されている. 大気中の N_2O 濃度は年々上昇しており, 大気中の N_2O が環境に及ぼす影響が懸念されている. そのため, N_2O 分解反応 ($2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$) を促進するための触媒の開発が必要とされている.

ペロブスカイト型酸化物は N_2O 分解反応を促進する触媒として知られている. また, 格子酸素欠損サイトが N_2O 分解反応に対する活性点であると提案されている¹⁾. 立方晶ペロブスカイト型酸化物 $SrFeO_3$ は高温で可逆的に格子酸素の放出/吸蔵を行うユニークな性質をもつ. この特性を利用することで N_2O 分解反応に対する触媒として応用できる可能性がある. これまでに我々は, $SrFeO_3$ の Fe を Sn で部分的に置換することで格子酸素の放出/再生の速度が大幅に上昇することを見出している²⁾. 本研究では, Fe が Sn で部分的に置換された $SrFeO_3$ の N_2O 分解反応に対する触媒性能を検討した.

2. 実験

$SrFe_{1-x}Sn_xO_3$ ($x = 0, 0.10, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$) のサンプルは錯体重合法によって調製した. 以下, これらのサンプルを置換割合に応じ SFO, SFSO10, SFSO25, SFSO50, SFSO75, SSO と呼称する. サンプルの格子酸素放出挙動は, TG 装置内に置いたサンプルを He 気流中で加熱した際の格子酸素放出に伴う重量減少によって観測した. N_2O 分解反応は, 固定床流通式反応装置を用いて行った.

3. 結果と考察

合成したいずれのサンプルもペロブスカイト型構造に帰属される回折パターンを示した. Fig. 1 に $SrFe_{1-x}Sn_xO_3$ を用いた N_2O 分解のライトオフ曲線を示す. SFO では, $600^\circ C$ 付近から N_2O 転化率が上昇し, $700^\circ C$ では 75 % の転化率を与えた. Sn を導入した SFSO10 では SFO より低い $525^\circ C$ から転化率が上昇し, $700^\circ C$ では 98 % になった. SFSO25, SFSO50 はどちらも SFO より高い活性を示したが, SFSO10 よ

りはやや低い活性であった. Sn 置換割合の高い SFSO75 や SSO は低活性であった. このことから, 格子内 Fe 原子周囲の酸素欠損サイトが N_2O 分解反応に対する活性点であると考えられる.

SFO, SFSO10 の格子酸素放出挙動を Fig. 2 に示す. SFO では格子酸素の放出開始温度が約 $430^\circ C$ であったのに対して, SFSO10 では $375^\circ C$ に低温化した. Sn 置換により格子酸素の放出が容易になったこと, 比較的 Fe 豊富な組成であるため酸素欠損サイトの量が多いことによって, SFSO10 高活性を示したと考えられる.

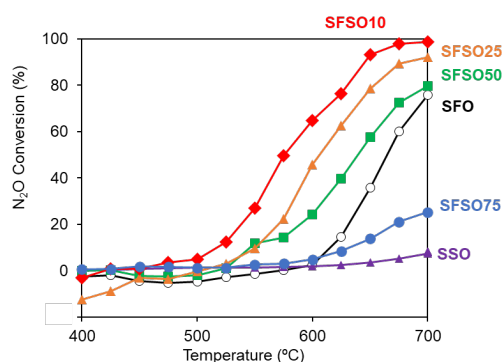


Fig. 1 Light-off curves for N_2O decomposition over $SrFe_{1-x}Sn_xO_3$ catalysts.

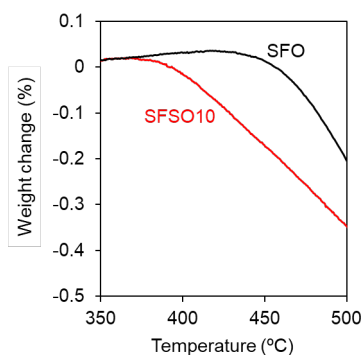


Fig. 2 Weight change of SFO and SFSO10 due to the release of lattice oxygen.

- 1) C Huang et al., *J. Catal.*, **2017**, 347, 9.
- 2) K Hashimoto et al., *Catal. Sci. Technol.*, **2020**, 10, 6342.

LNT 触媒を用いた 過剰酸素雰囲気下における電場 NO_x 還元

(早稲田大学*・いすゞ中央研究所**) ○伊野田 優来*・重本 彩香*・
 鵜飼 千尋*・比護 拓馬*・岡 耕平**・関根 泰*

1. 緒言

トラックやバスなどの大型車にはリーンバーンエンジンが使用される。このエンジンはガソリンエンジンに比べて高出力化が可能で熱効率が 2-3 割ほど良い。一方で、過剰酸素雰囲気下(リーン)での燃焼のために、従来の三元触媒(Three-Way Catalyst: TWC)では、有害成分である NO_x を還元することが困難である。よって、リーンバーンエンジンの NO_x 浄化には NO_x 吸蔵還元(NO_x Storage Reduction: NSR)触媒が使われている¹⁾。ところが、NSR 触媒は還元時に燃料を投下するので、燃費が悪くなる。また、燃料投下のタイミングがずれると、NO_x が大幅に増加してしまう。そこで我々は、燃料を投下せず、リーン雰囲気下で吸蔵 NO_x を還元する方法を検討した。

また、当研究室では電場触媒プロセスの検討を進めている。電場触媒プロセスとは、触媒層の上下に電極を挿入して電場を印加することで、従来の触媒反応では実現できなかった低温での反応を促進する非在来型の触媒反応である。これまでの研究では、TWC 反応に電場触媒プロセスを適用することで、従来の触媒反応では発現しなかった低温域で三元触媒活性が発現し、高い NO_x 転化率と N₂ 選択率が得られた³⁾。

本研究では、NSR 触媒に吸蔵させた NO_x を還元する際に、この電場触媒プロセスを組み合わせることで過剰酸素雰囲気下においても NO_x 還元を促進させることを目指した。

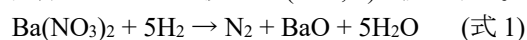
2. 実験

NO_x 吸蔵・還元試験では、Xwt%Pt-Ywt%BaO/CeO₂ (X: Y = 3: 16, 0.5: 16, 3: 8, 0.5: 8)で表される金属担持量の異なる 4 つの触媒を用いた。触媒活性評価は固定圧常圧流通式反応器を用いて行い、反応器出口で四重極質量分析計を用いて出口ガス濃度を測定した。触媒量は 250 mg とした。まず前処理として 773 K において 5% H₂ + Ar を 100 mL min⁻¹ で 30 分間供給した。その後 573 K において、NO と O₂ の混合ガス(700 ppm NO, 8% O₂, Ar balance (200 mL min⁻¹)) を 60 分間供給し、NO_x を吸蔵させた。次に、423 K で混合ガス(8% O₂, 0.2% H₂, 10 vol% H₂O, Ar balance (200 mL min⁻¹)) を供給し、60 分間還元試験を行った。さらに、15 K/min で 973 K まで昇温し、触媒に残っている NO_x を脱離させた。電場中で触媒活性を評価する場合には、6.0 mA の直流電流を印加し、応答電圧をオシロスコープで測定した。

3. 結果および考察

まず、NO_x 吸蔵量を比較すると、3wt%Pt-16wt%BaO/CeO₂ の吸蔵量が最も高かった。そのため NO_x 還元時の触媒性能の評価は、3wt%Pt-16wt%BaO/CeO₂ を用いて行った。

続いて、NO_x 吸蔵後の触媒に還元ガス(8% O₂, 0.2% H₂, 10 vol% H₂O, Ar balance (200 mL min⁻¹)) を供給し、電場の印加・非印加の条件で還元試験を行なった。電場印加時と非印加時の還元試験の結果を比較すると、電場を印加することで NO_x 転化率は 2.9% から 13.1% に上昇した。これにより、リーン NO_x 還元反応に対する電場印加の優位性が確認できた。また、60 分の還元試験中の N₂, NO, NO₂ の経時的な分布を Figure 1 に示す。電場を印加することによって、より多くの N₂, NO が生成し、また N₂ が継続的に生成していくことがわかった。さらに、還元中の H₂ の出口濃度を測定したところ、電場を印加することで、より多くの H₂ が消費されていることがわかった。以上より N₂ と NO の生成について、次の H₂ を還元剤として用いた反応式(式 1, 2)を仮定する。



反応式(式 1, 2)の化学量論比に基づいて計算した結果、電場印加時に N₂ と NO の生成に使われた H₂ 量は、余分に消費した H₂ 量とほぼ一致した。

以上より、3wt%Pt-16wt%BaO/CeO₂ に電場を印加することで、リーン雰囲気下においても H₂ を用いて吸蔵 NO_x を高い選択率で N₂ に還元できることがわかった。

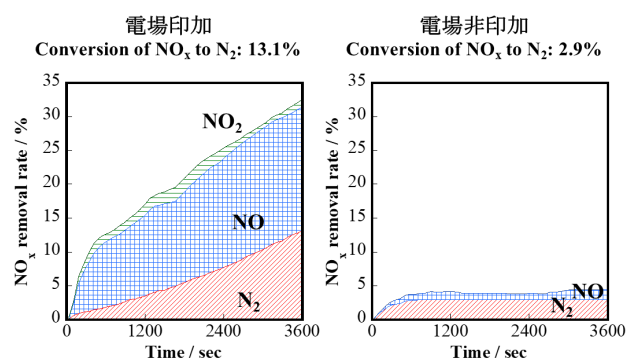


Figure 1 Lean NO_x reduction over 3wt%Pt-16wt%BaO/CeO₂ with and without the Electric Field.

謝辞 本研究の実施にあたり、評価触媒の合成に関して、ユミコア日本触媒殿多大なご協力をいただいた。ここに感謝の意を示す。

1) 大聖泰弘, *Journal of the JIME*, 2008, **5**(43), 658-665.

2) G. Liu *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, 2011, **1**, 552-568.

3) A. Shigemoto *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, 2022, **12**, 4450-4455.

酸素過剰条件での排ガス浄化活性向上を目指した 白金-汎用金属複合触媒の開発(第2報)

(名古屋大) ^{もりじり}○森尻 ^{こうすけ}康介, ^{さとう}佐藤 ^{かつとし}勝俊, ^{やまだ}山田 ^{ひろし}博史, ^{ながおか}永岡 ^{かつとし}勝俊

1. 緒言

三元触媒は自動車排ガスに含まれる有害成分である窒素酸化物(NO_x), 炭化水素(HC), 一酸化炭素(CO)を同時に浄化する触媒である. 今後の自動車需要の推計では, ハイブリッド車の占める割合が増加することが予測されているが, ハイブリッド車は排ガスの温度が低く, また, 燃費の向上のために酸素過剰条件で運転されるため, NO_x の還元にとっては不利な条件となってしまう. 現状ではこの問題に対応するために触媒に多量の貴金属が使用されている. この様な背景から本研究では, 低温域で高い排ガス浄化活性を示し, かつ酸素過剰条件下で高い NO_x 還元性能をもつ, 貴金属使用量を削減した自動車排ガス浄化触媒の開発を目的とした. これまでに本研究室では少量の貴金属と汎用金属の複合化に注目した検討を行っており, PtとCoを複合化することで, 同担持量のPt触媒よりも高い触媒活性を示すことを見いだしている^[1]. 本研究ではさらなる活性向上を目指し, Ptと複合化させる第二, 第三金属(汎用金属)の組み合わせについて検討を行った.

2. 実験方法

活性成分の硝酸塩水溶液 ($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ もしくは Fe, Ni, Zn, Cu, Co から選択した硝酸塩)に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を懸濁させ, 攪拌した. その後, 減圧により溶媒を蒸発, 乾燥させ, 450°C で焼成することで目的の触媒を得た. Pt 担持量は 0.1 wt%, 汎用金属の担持量が異なる触媒を調製した. 活性測定には固定床流通式反応装置を用いた. 反応ガスとして自動車排ガスを模した, NO : 500 ppm, C_3H_6 : 400 ppm, CO : 5000 ppm, O_2 : 1900~6200 ppm を含む He 混合ガス(総流量 200 cc/min)を流通させた. 酸素濃度の指標として $\lambda = ([\text{NO}] + 2[\text{O}_2]) / ([\text{CO}] + 9[\text{C}_3\text{H}_6])$ を用いた. $\lambda = 1$ (O_2 : 4050 ppm)において, 50°C から 600°C まで $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温する測定(λ 一定条件)を行った.

3. 結果および考察

Pt (0.1 wt%) に 2 種類の金属(それぞれ 0.5 wt%)を複合化させた触媒の λ 一定条件における排ガス浄化活性を測定した結果を Fig. 1 に示す. Pt 単独の担持に比べ, 汎用金属を複合化させることで, NO_x の浄化曲線は低温側にシフトした. 特に Cu と Co を含む複合触媒が, 低温側で優れた NO_x 浄化特性を示すことがわかった. CO 転化率につ

いてみると, ZnCoPt, CuCoPt 複合触媒は CO の酸化活性が大幅に向上し, NO_x よりも低い温度域でほぼ 100%転化することがわかった. CuNiPt はこれらの複合触媒に対して CO の酸化にやや高い温度を要した. C_3H_6 の酸化に対しても複合化の効果が発現しており, Pt よりも低い温度で酸化が開始されていた. NO_x の浄化には部分的に酸化された炭化水素が還元剤として作用することが知られており, 複合触媒のすぐれた酸化特性が, NO_x の浄化活性向上に寄与したものと考えられる.

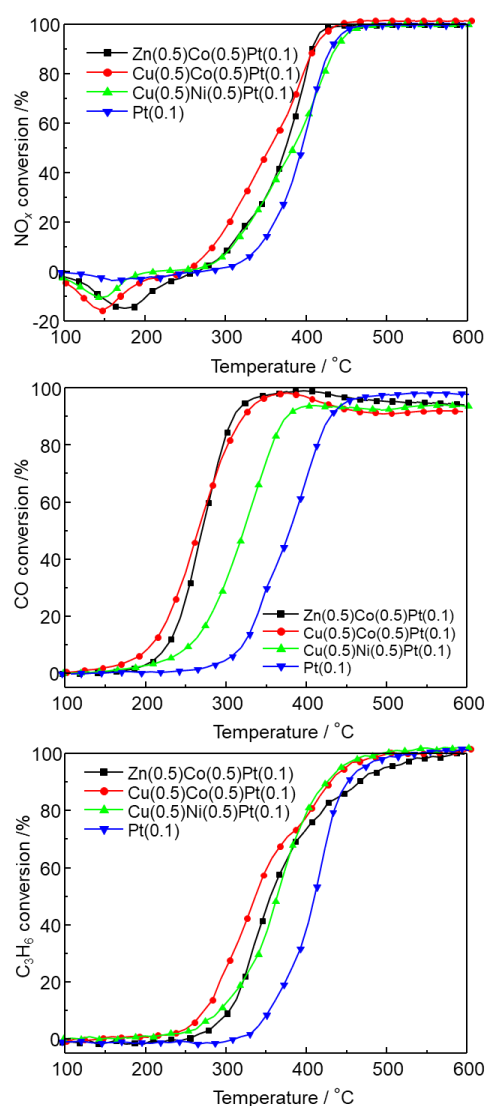


Fig. 1. λ 一定条件における複合触媒の排ガス浄化活性挙動の比較.

【参考文献】

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

53rd

Effect of adding oxygenated additive on Sooting Propensity of Gasoline and Diesel Surrogate Fuels

(ADNOC Refining*,Khalifa University**)Mariam Al Shebli *, Dr. Abhijeet Raj **

1. Introduction

This project emphasizes the importance of studying fuel components, specifically how diesel compression-ignition engine fuel blends affect soot emissions, a major source of pollution and health risks. Transportation drives worldwide energy use and pollution. Thus, fuel efficiency and pollution reduction are crucial. Oxygenated additions in traditional fuels may improve combustion and minimize hydrocarbon (HC), carbon monoxide (CO), and particulate matter (PM) emissions. Biofuel use is region-dependent, especially when biomass is abundant. Engine dynamics are crucial for oxygenated biodiesel mix use. When oxygenated additive methanol is burned, its CO bond remains unbroken, resulting in a linear reaction that doesn't produce soot. Laminar burning speed and ignition delay are crucial combustion factors. High viscosity causes incomplete combustion when using biodiesel directly, despite its environmental benefits. Blending with low-viscosity oxygenates may help. Lignin-derived oxygenated aromatic molecules like anisole may aid. Blending gasoline with oxygenated hydrocarbons like ETBE and ethanol reduces emissions, yet groundwater contamination remains. Research has shown that multi-fuel blends and additives can reduce soot emissions.

2. Experimental

The study aims to understand the effect of replacing a fraction of aromatics present in gasoline and diesel with structurally similar oxygenated counterparts on the sooting tendency of the fuel and the nanostructure properties of soot particles. For this, a gasoline and diesel surrogate, consisting of a mixture of isooctane, n-heptane, hexadecane, and toluene which emulating the chemical and physical properties of gasoline and diesel, will be formulated, and utilized for soot emission studies. Fuel surrogates are convenient for experimental research. Unlike real fuels, their composition is invariant with time and location. Thereafter, a fraction of toluene in the surrogate fuel will be replaced by oxygenated fuels, benzyl alcohol, and anisole that are structurally like toluene, and the shooting tendency of the new blends will be compared to the former surrogate fuel. Moreover, soot particles will be collected from all the fuel blends, and their physicochemical properties and oxidative reactivity will be compared using various characterization techniques such as thermogravimetric analyzer (TGA), X-ray diffraction (XRD), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), and elemental analysis to understand the experimental trends on soot emissions.

Surrogate Fuel Formulation using DHA-GC (ASTM D6730) analysis was conducted on commercial gasoline, ULG91, to decipher its composition. This informed the blending of TRFs, n-heptane, isooctane, and toluene to formulate a gasoline surrogate. Before choosing a diesel surrogate, multiple tests were done to understand its composition. N-paraffin's, isoparaffins, and aromatics were identified as the three major hydrocarbon groups. Using density, RON, molecular weight, and TSI values, composition of the blends were calculated. Out of several blends, Blend of 17% n-heptane, 47% isooctane, and 36% toluene was deemed the closest in properties to ULG91 and was subsequently labeled as the gasoline surrogate (GS fuel) for future studies. Diesel surrogate was prepared also (70% n-hexadecane and 30% toluene).

Then surrogate fuel component replaced with oxygenated component by 10%. The study focused on checking if replacing a fraction of aromatic hydrocarbon with oxygenated aromatics could lead to soot reduction. This was done by replacing part of the aromatic compound, toluene, in the GS and DS fuel with oxygenated aromatics (benzyl alcohol and anisole). Two new blends were prepared: benzyl alcohol-containing gasoline and diesel surrogate (BA-GS, BA-DS) and anisole-containing gasoline and diesel surrogate (A-GS, A-DS). The impact of oxygenated fuel on soot emission was observed to be less pronounced in the simple smoke point analyzer setup.

3. Results and Discussion

The sooting tendency of fuels was assessed using the ASTM D13221 standard smoke point apparatus. This instrument measures the flame height at which a fuel starts producing visible soot wings in the flame, known as the smoke point. The smoke point, along with the molecular weight of the fuel, was used to calculate the threshold sooting index (TSI) as shown in below graph. Also, soot particles were collected from each fuel/blend using a filter assembly connected to the apparatus for soot Characterization. Thermo gravimetric Analysis (TGA) was employed to observe soot oxidation in the air for all blends soot. The measured soot mass loss profiles, in terms of soot conversion, were depicted against temperature at varying heating rates. An activation energy for soot oxidation was calculated using the Friedman's method to infer the thermal stability of a soot sample. X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained to analyze the average stack length, thickness, and spacing between graphene layers in soot samples. High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images were acquired to study the nanostructure of soot particles. Elemental composition of soot particles, particularly oxygen content, was determined using a Thermo Scientific elemental analyzer (LECO CS 844). GS and DS soot showing higher reactivity during oxidation initiation but lower reactivity during the main part of soot conversion.

The study provides a proof-of-concept that oxygenating the sooting components (aromatics) of fuel can help in reducing soot emissions from the fuel and can help in improving the oxidative reactivity of soot particles to enhance their in-cylinder burning as data shown in below table

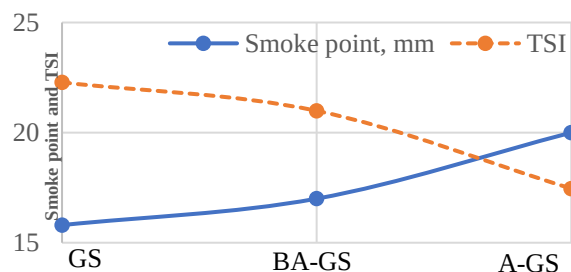


Figure 1:Smoke points (mm) and TSI values of GS, BA-GS, and A-GS fuels.

4. Reference

Mueller, C. J., Cannella, W. J., Bruno, T. J., Bunting, B., Dettman, H. D., Franz, J. A., Huber, M. L., Natarajan, M., Pitz, W. J., & Ratcliff, M. A. (2012). Methodology for formulating diesel surrogate fuels with accurate compositional, ignition-quality, and volatility characteristics. *Energy & Fuels*, 26(6), 3284-3303.

Soot Sample	GS	BA-GS	A-GS	DS	BA-DS	A-DS
Measured Density at 15° C (g/cm3)	0.8038	0.8176	0.8141	0.8038	0.8176	0.8141
Smoke Point (mm)	15.8	17.0	20.0	21	24	22
MW (g/mol)	101.93	103.98	103.95	101.93	103.98	103.95
TSI	22.28	20.99	17.46	22.28	20.99	17.46
RON	91.64	90.64	89.54			
Cetane Index (Calculated)				52.9	47.7	47.2
Interplanar distance (d ₀₀₂), Å	3.57	3.62	3.62	3.63	12.68	34.29
Nano-crystallite height (L _c), Å	12.30	12.53	11.75	3.74	13.51	33.5
Nano-crystallite length (L _a), Å	30.43	25.68	21.60	3.71	12.61	41.42
C (wt%)	95.21	94.84	95.82	90.61	94.86	94.67
O (wt%)	4.79	5.16	4.18	9.39	5.14	5.33
O/C ratio	0.050	0.054	0.044	0.104	0.054	0.056

Table 1:Soot sample parameters for Diesel and Gasoline surrogates and its oxygenated derivatives.