

氏 名	笠 原 清 司
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学 位 授 与 年 月 日	平 成 8 年 3 月 26 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項
研 究 科 , 専 攻 の 名 称	東 北 大 学 大 学 院 工 学 研 究 科 (博 士 課 程) 応 用 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Co-Mo/Al ₂ O ₃ 触 媒 の 活 性 と 構 造 に 及 ぼ す 前 処 理 効 果 に 関 す る 研 究
指 導 教 官	東 北 大 学 教 授 山 田 宗 慶
論 文 審 査 委 員	東 北 大 学 教 授 山 田 宗 慶 東 北 大 学 教 授 西 山 諠 行 東 北 大 学 教 授 小 沢 泉 太 郎 東 北 大 学 教 授 宮 本 明

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 言

本論文の緒言として、工業的背景および既往の研究を踏まえて問題点を明らかにし、本研究の目的ならびに意義を述べた。

現在、燃料油の一つである軽油中の硫黄分は0.2wt%以下(1992年の10月より)とされているが、1997年には0.05wt%以下に低減させることが決められており、この高度な硫黄分の低減化は深度脱硫と呼ばれている。通常、石油中の硫黄分は、触媒を用いた水素化脱硫(Hydrodesulfurization, 以下HDSと略)反応によって硫化水素として取り除かれる。しかし、現行のHDSプロセスでは深度脱硫に対応するのは困難であるため、その対策として、より厳しい反応条件に耐えうるためのプラントの改造、あるいは触媒の性能向上が必要とされている。本論文は後者の観点から、この反応に用いられているCo-Mo/Al₂O₃触媒の活性化に関する基礎的な知見を与えるものである。

Co-Mo/Al₂O₃触媒については、硫化処理による活性化効果およびCoの助触媒効果が経験的に知られており、これらの解明を目的とした研究がこれまでに多くなされてきた。特に、触媒の硫化処理後の表面構造の把握に努力が払われ、各種のキャラクタリゼーションの結果を基に、触媒の表面構造モデルがいくつか提案されてきた。しかし、触媒を活性化するための前処理方法を種々変えて、それに伴うHDS活性や触媒構造の変化を検討した例はない。工業的背景を意識した触媒の性能向上のためにも、これらの点の解明は意義あることと考えられる。

第 2 章 硫化 Co-Mo/Al₂O₃ を用いたベンゾチオフェンの水素化脱硫反応

本研究では、軽油中に含まれる硫黄化合物のモデルとしてベンゾチオフェン(BT)を用いた。この章では、硫化Co-Mo/Al₂O₃のHDS活性およびBTの脱硫経路について検討した。

Co-Mo/Al₂O₃に硫化処理(5% H₂S/H₂, 1 MPa, 400°C)を施してから、BTのHDS反応(5 MPa, 300°C)を行ったところ、生成物の大部分はエチルベンゼン(EB)であり、その他に副生成物としてチオフェン環が水素化された2,3-ジヒドロベンゾチオフェン(DHBT)が得られた。BT転化率の広い範囲で生成物分布を調べたところ、BTからDHBTを経由してEBを生成する逐次経路(BT→DHBT→EB)で反応が進行していることが推定された。また、BT転化率が5%以下の低転化率領域でもEB選択率(EB/(EB+DHBT) mol/mol)が0.8以上の高い値であることから、DHBTと共にEBも初期生成物である可能性が示唆された。

そこで、BTの脱硫経路を明らかにするために、反応経路のパターンを幾つか仮定して擬一次反応速度式の数値積分(Gear法)を行った。その結果、逐次経路(BT→DHBT→EB)と直接脱硫経路(BT→EB)が並発していることが示された。生成物の種類から脱硫経路の並発を推定した報告はこれまでに示されていないが、本研究ではさらに各反応過程の速度定数の値から、本反応条件下の硫化Co-Mo/Al₂O₃上では直接脱硫経路が主反応経路であることを新たに明らかにした。

第3章 Co-Mo/Al₂O₃の水素化脱硫活性に及ぼす各種前処理の影響

本章では、反応の直前に触媒に施す各種前処理がHDS活性にどのような影響を与えるのかについて検討した。

Co-Mo/Al₂O₃に硫化(5% H₂S/H₂による処理)と還元(H₂による処理)を組み合わせた処理をそれぞれ施してからBTのHDS反応を行った。脱硫生成物であるEBの収率は、硫化後還元>硫化>還元後硫化>還元の処理の順に低下し、硫化と還元の組み合わせでも、どちらを先に施すかによってその後のHDS活性に及ぼす影響が異なることが明らかになった。このような前処理効果を指摘した研究例はこれまでに報告されていない。

一方、Mo/Al₂O₃のHDS活性は前処理の種類にほとんど依存せず、Co-Mo/Al₂O₃で活性化効果の最も小さい還元処理の場合に比べていずれも低活性であった。また、Co/Al₂O₃の活性はさらに低いものであったが、Mo/Al₂O₃に比べると前処理の種類に対して相対的に敏感であり、還元より硫化を施した方が高い活性を示した。しかし、その効果はCo-Mo/Al₂O₃の場合には明らかに及ばなかった。Co-Mo/Al₂O₃での硫化処理効果はCoとMoとの相互促進的な効果であり、硫化処理効果とCoの助触媒効果とが密接な関係にあることが明らかになった。これらの二つの効果はこれまで別個の現象としてとらえられてきたが、本研究によって重要な関連を有することが示された。

第4章 Mo K-edge EXAFSによる局所構造解析

本章では、第3章において明らかになったHDS活性に及ぼす各種前処理の影響と触媒の表面構造との関係を見出すために、Mo側の構造変化に注目した。通常の構造解析手法であるXRDやTEMでは分析が困難なほど測定対象が微細であるため、ここでは、X線吸収原子の第一近接あるいは第二近接までの配位構造を推定できるEXAFSを解析手法として用いた。

まず、Co-Mo/Al₂O₃に硫化処理を施したときのMo周囲の局所構造を調べるため、400°Cで硫化したCo-Mo/Al₂O₃のMo K-edge EXAFSの測定および解析を行った。EXAFSの測定にはLaboratory EXAFSを使用した。解析の結果、Mo-SおよびMo-Moの結合の存在が観測され、それらの原子間距離はMoS₂粉末のものとはほぼ一致し、つまり、局所的な構造はバルクのMoS₂に類似していることが示された。さらに、Mo-Mo配位数(隣接数)からそのMoS₂類似構造はMo原子4~5個を含む10Å程度の微結晶であることが推定された。以上の点については軌道放射光を用いた類似の研究例がこれまでに報告されており、それらの報告と矛盾していない。

硫化後の局所構造を踏まえて、本研究では新たに硫化の前後に還元を施したときの影響を調べた。その結果、硫化後に還元を施したときはMo-SおよびMo-Mo配位数がやや低下した程度であったが、先に還元を施したときはその後の硫化時においてMoS₂類似構造が形成しにくいことが明らかになった。また、還元のみを施したときは特定の構造が見られず、Moが高分散あるいはアモルファスな状態であることが推定された。

さらに、いずれの処理を施したときもHDS活性にほとんど変化の見られなかったMo/Al₂O₃においても、Co-Mo/Al₂O₃のときと同様な構造変化が各前処理によって引き起こされることが明らかになった。これらの結果から、主成分であるMo側の局所的な構造だけでHDS活性が規定されるのではなく、前処理に伴うCo側の挙動がHDS活性の差異に大きく寄与していることが示唆された。

第5章 一酸化窒素(NO)をプローブとした配位不飽和サイトに関する検討

本章では、HDS反応において実際に活性サイトと成りうる触媒表面の配位不飽和サイトの量やその性質について調べるため、一酸化窒素(NO)をプローブ分子として用い、その吸着量および吸着NOのFT-IRスペクトルを測定した。ここでは、第4章でその重要性が予想されたCo側の挙動に注目した。

まず、Co-Mo/Al₂O₃に400°Cで各処理を施したときの表面の配位不飽和度を調べるためにパルス法によってNO吸

着量を測定した。NO 吸着量の序列は、硫化後還元>還元≧還元後硫化>硫化の処理の順となった。この序列は、第3章で得られた HDS 活性の序列と単純には相関しない。そこで、触媒表面の配位不飽和度と HDS 活性とを関連づけるために、第3章で得られた活性を NO 吸着サイト当たりの EB 収率で整理すると、硫化>硫化後還元>還元後硫化>>還元後硫化の処理の順となった。このことから、硫化のみを施したときが、形成される配位不飽和サイトの活性が最も高いことが推測された。

NO の全吸着量に対する Co 側と Mo 側の寄与を調べるため、拡散反射法による吸着 NO の FT-IR 測定を行った。Co サイトに吸着した NO は 1860cm^{-1} と 1790cm^{-1} 付近に、Mo サイトに吸着した NO は 1790cm^{-1} と 1700cm^{-1} 付近にそれぞれ dinitrosyl 型の吸着種に帰属されるピークを 2 本ずつ示した。Co-Mo/ Al_2O_3 に 400°C で硫化を施してから NO を吸着させて FT-IR スペクトルを測定したところ、Co と Mo が共存することによって Co 側のピーク強度は明らかに大きくなるが、Mo 側のピーク強度は逆に小さくなることが明らかになった。すなわち、表面に存在する Co サイトの割合は Mo サイトに比べて顕著に高いことが示唆された。

吸着 NO の FT-IR スペクトルについて、Co-Mo/ Al_2O_3 に各種前処理を施したときの影響を調べた。いずれの処理でも硫化のときとほぼ同じ位置にピークを示したが、硫化を含んだ処理では一様にピーク強度が小さく、吸着量と IR 強度との間には正の相関が見られなかった。そこで、処理によって Co 側のピーク強度と Mo 側のピーク強度との比が異なることに注目し、この強度比から表面サイトのうちの Co サイトの割合を推定したところ、硫化を含んだ処理では、硫化>硫化後還元>還元後硫化の処理の順となった。この序列は NO 吸着サイト当たりの HDS 活性の序列と一致する。つまり、表面 Co の割合が高いほど、高活性サイトが形成されていることが示唆された。

第3章の活性試験、第4章の EXAFS の解析、および本章の NO 吸着法による分析の結果を合わせると以下のことが考察できる。Co-Mo/ Al_2O_3 に硫化を施したときが最も効率良く Co が MoS_2 微結晶のエッジ部分を利用して分散し、Mo と相互作用を形成していると考えられる。これに対して、硫化後還元を施したときは、硫化に引き続く還元によって NO が吸着できる配位不飽和サイトは大きく増加するが、一方では、Co と Mo が相互作用した活性構造の一部が相分離していると推察される。また、還元後硫化を施したときは、最初に施す還元が原因で MoS_2 構造が形成されにくいため、Co が修飾できる MoS_2 結晶のエッジ部分が少ない状態にあると推測される。

第6章 総括

本論文の総括として、第1章から第5章までを要約したものである。

審査結果の要旨

現在、石油中の硫黄分は、Co-Mo/Al₂O₃ 触媒を用いる水素化脱硫 (Hydrodesulfurization, HDS) 反応によって硫化水素として除去されている。近年、地球環境問題への急速な意識の高まりとともに、排気ガスの一層厳しい規制が要求され、この触媒の性能向上が強く求められている。本論文は、Co-Mo/Al₂O₃ の活性向上を意図して、この触媒の HDS 活性と微細構造との関係を活性発現に密接に関連する前処理効果の観点から検討した研究成果をまとめたもので、全編6章よりなる。

第1章は本論文の緒言である。

第2章では、石油中に含まれる硫黄化合物のモデルとしてベンゾチオフェンを用い、硫化 Co-Mo/Al₂O₃ の HDS 活性について検討している。また、数値解析によってベンゾチオフェンの脱硫経路の主反応経路について明らかにしている。第3章では、硫化 (5% H₂S/H₂ による処理) と還元 (H₂ による処理) を組み合わせた各種前処理が、Co-Mo/Al₂O₃ の HDS 活性に与える影響を検討している。活性序列が、硫化後還元>硫化>還元後硫化>還元の処理の順に低下することを見出している。また、Mo/Al₂O₃ や Co/Al₂O₃ の HDS 活性は前処理にあまり影響されないことも見出している。これらのことから、硫化処理効果と Co の助触媒効果とが密接な関係にあることを初めて明らかにしている。

第4章では、各種前処理に伴う触媒の微細構造変化を EXAFS によって検討している。その結果、Co-Mo/Al₂O₃ に硫化を施すと 10 Å 程度の MoS₂ 類似の構造が形成されるが、最初に還元を施してしまうとその後の硫化によっても MoS₂ 構造が形成されにくくなることを見出している。また、Mo/Al₂O₃ の微細構造も各種前処理によって Co-Mo/Al₂O₃ と全く同様に変化することを明らかにしている。これらのことから、Mo の分散度の向上が必ずしも活性向上をもたらすわけではないという興味深い結論を引き出している。

第5章では、一酸化窒素 (NO) をプローブ分子として、各種前処理に伴う触媒表面の配位不飽和サイトの変化を検討している。まず、NO の全吸着量を基準に、NO 吸着サイト当たりの HDS 活性の序列が、硫化>硫化後還元>還元後硫化>>還元の処理の順になることを示している。また、吸着 NO の FT-IR スペクトルの測定から、表面のサイトのうちの Co サイトの割合が、硫化>硫化後還元>還元後硫化の処理の順になることを明らかにしている。これらの結果から、高活性サイトの形成には表面における Co サイトの割合が高いことが必要であることを指摘している。以上の結果を踏まえ、Co-Mo/Al₂O₃ に各種前処理を施したときの表面構造モデルを提案している。

第6章は本研究の総括である。

以上要するに、本論文は、Co-Mo/Al₂O₃ の HDS 活性と表面構造に及ぼす前処理効果について検討し、硫化処理効果と Co の助触媒効果との関係や、活性構造など、触媒活性を向上させるために必要な基礎的知見を与えるものであり、石油化学、触媒化学などの応用化学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。