

氏名	こいづみ なおと 小泉 直人
授与学位	博士（工学）
学位授与年月日	平成10年3月25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	高圧硫化Co-Mo/Al ₂ O ₃ 触媒の表面微細構造解析に関する研究
指導教官	東北大学教授 山田 宗慶
論文審査委員	主査 東北大学教授 山田 宗慶 東北大学教授 西山 諒行 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、工業的背景及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、燃料油中の硫黄分は水素化脱硫(以下、HDSと略す)反応により除去されている。近年、特に環境への負荷低減という観点から、自動車燃料、なかでも軽油中の硫黄の低減化が必要とされており、高活性なHDS触媒の開発が望まれている。

Co-Mo/Al₂O₃は汎用のHDS触媒であるが、本触媒に関しては硫化による活性化効果及びCoの助触媒効果が経験的に知られており、これらの発現機構の解明を通して高活性化を狙いとした研究が現在精力的に行われている。特に、硫化後の表面微細構造の把握に努力が払われ、これまでに数多くの表面分析手法が適用されてきた。しかし、Co-Mo/Al₂O₃を高圧のHDS反応に用いる場合には硫化は必ず高圧で行われるのに対して、従来の表面微細構造解析は常圧で硫化した触媒を対象としてきた。このため、高圧反応条件におけるCo-Mo/Al₂O₃の表面微細構造とHDS活性の関連は明らかになっていない。また、活性向上の余地があるかという重要な疑問についても明らかではない。本研究は高圧反応条件における触媒の表面微細構造を明らかにするため、高圧下での広域X線吸収端微細構造(EXAFS)及び拡散反射FT-IR(DRIFT)測定が可能な装置を試作し、これらを用いて高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃の表面微細構造を解析した。工業的な背景を意識したHDS活性向上のためにも、高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃の表面微細構造を明らかにすることは意義のあることと考えられる。

第2章 Mo K-edge EXAFSによる局所構造解析

Co-Mo/Al₂O₃では、Moが主触媒でありCoが助触媒といわれている。本研究では、高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃の表面微細構造を検討するにあたり、先ず主触媒の平均的な微細構造を把握することとした。このため、Mo K-edge EXAFSを測定した。

Co-Mo/Al₂O₃に0.1~5.1MPaで硫化を施した時のEXAFSから、Mo-S及びMo-Mo殻の存在が示され、それらの原子間距離はMoS₂粉末のものと一致した。但し、Mo-Mo殻の配位数はMoS₂粉末のそれと比較して著しく小さく、担体上にMoS₂クラスターが形成していることが示唆された。さらに、いずれの殻の配位数も硫化圧力によらず一定であり、MoS₂クラスターの形状は常圧の硫化と高圧(≧1.1MPa)の硫化で違いがないことが示された。これまでに、常圧の反応雰囲気ではMoはMoS₂クラスターとして存在することがEXAFSから示唆されていたが、高圧の反応雰囲気に曝された場合でもMoS₂クラスターの形状に違いがないことが本研究によってはじめて明らかになった。

第3章 吸着NOのDRIFT測定による配位不飽和サイトの解析

硫化Co-Mo/Al₂O₃では、担体上のMoやCo硫化物の表面に硫黄欠陥(配位不飽和サイト)が存在し、そこでHDS反応が起こると考えられている。EXAFSは注目原子の平均的な微細構造を反映するため、配位不飽和サイトに関する情報を選択的に得ることは困難である。本章ではプローブ分子の吸着を通して、高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃の配位不飽和サイトを検討することを試みた。具体的には、これまでHDS触媒のキャラクタリゼーションに多く適用されてきたNOをプローブ分子とした拡散反射FT-IR(DRIFT)スペクトルを測定した。

その結果、高圧(1.1~8.1MPa)硫化と常圧硫化で吸着NOのDRIFTスペクトルが明らかに異なることを見出した。つまり、常圧硫化では1850、1790及び1700cm⁻¹にIRバンドを示すが、高圧硫化では1700cm⁻¹にバンドを確認することはできなかった。さらに、高圧硫化により誘起される変化は常圧で硫化時間を延長しても補償できないことも明らかとなった。これらの結果から、Co-Mo/Al₂O₃に高圧硫化を施すことによりMoやCoの配位不飽和サイトの分布が変化することが示唆された。第2章で述べたEXAFSの結果と併せると、高圧硫化によりMoの平均的な微細構造は変化しないが、表面微細構造は変化すると推定される。これは、常圧の反応雰囲気と高圧の反応雰囲気ではCo-Mo/Al₂O₃の表面微細構造が異なることを意味する。

第4章 昇温脱離法によるNOの吸着状態に関する検討

第3章で述べたDRIFTスペクトルを解釈するためには、NOの吸着状態を明確にする必要がある。Mo及びCo単独の触媒に関しては、NOがジニトロシル型で吸着することがこれまでに示されているが、硫化Co-Mo/Al₂O₃上ではNOはジニトロシル型で吸着すると仮定されてきた。このため本章では吸着NOの昇温に伴う脱離過程をDRIFT及び質量分析計により調べ、硫化Co-Mo/Al₂O₃(硫化圧力：1.1MPa)上のNOの吸着状態を検討した。

先ず、硫化Co-Mo/Al₂O₃上でNOの一部はジニトロシル型で吸着することが示された。このNO吸着種はダブルットバンドを示すが、その波数は硫化Co/Al₂O₃のそれとほぼ一致した。このため、これをCoの配位不飽和サイトにジニトロシル型で吸着したNOに帰属した。さらに、硫化Co-Mo/Al₂O₃上にはシングルットバンドを示すNO吸着種も形成することが明らかとなった。シングルットバンドは硫化Mo(或いはCo)/Al₂O₃との比較では帰属することのできないIRバンドであり、硫化Co-Mo/Al₂O₃に単味の触媒とはNOの吸着状態が異なる配位不飽和サイトが形成することが示唆された。この様な特殊な配位不飽和サイトの形成は、NOの吸着状態を本方法で検討することによ

てはじめて明らかになったものである。

第5章 Co-Mo複合サイトの形成とそれに及ぼす硫化圧力の影響

本章では、第4章で見出されたシングレットバンドを示すNO吸着種の由来をCoとMoの相互作用という観点から検討し、その結果に基づき第3章で述べた硫化圧力の影響を明らかにすることを試みた。

先ず、Mo/Al₂O₃とCo/Al₂O₃の物理混合物に吸着したNOのDRIFTスペクトルを測定した結果、物理混合物上にはシングレットバンドを示すNO吸着種は形成しないことが明らかとなった。物理混合物ではMoとCoが相互作用なしで存在していることから、第4章で見出した特殊な配位不飽和サイトをCoとMoが相互作用した配位不飽和サイト(Co-Mo複合サイト)と推定した。さらに、Co/Moモル比を変えることでCo-Mo複合サイトの量は変化するが、これはHDS活性の変化と相関することが明らかとなった。このため、Co-Mo複合サイトをHDS活性サイトと推定した。

上記の結果に基づき硫化圧力の影響を検討した。そして、常圧硫化により各構成成分単独の配位不飽和サイト及びCo-Mo複合サイトが形成するが、高圧硫化(1.1~5.1MPa)により前者の量は減少し、後者の量は変化しないことが示唆された。この時、Mo単独の配位不飽和サイトは消滅するため、結果的にCo単独の配位不飽和サイト及びCo-Mo複合サイトの形成する割合が増加した。つまり、高圧硫化時にはCo-Mo複合サイト(HDS活性サイト)と同時にCo単独の配位不飽和サイトも形成することになり、現状では全てのCoを活性サイト形成に有効に利用できていないといえる。これは、言い替えれば、これらのCoを有効に利用することによりCo-Mo/Al₂O₃のHDS活性を向上させる可能性があることを示している。

第6章 COをプローブに用いた配位不飽和サイトに関する検討

第3章から5章では、NOをプローブ分子としたDRIFT測定から高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃の配位不飽和サイトを検討した。本章では、一酸化炭素(CO)をプローブ分子として同様に配位不飽和サイトを検討することを試みた。COはこれまでに金属触媒のキャラクタリゼーションに広く用いられてきたが、HDS触媒への適用はほとんどない。COは種々の金属上でNOよりも多様な吸着状態をとることが示されており、COをプローブとした時に第5章で述べたCo-Mo複合サイトがどのようにDRIFTスペクトルに現れるのかに注目した。

その結果、COをプローブとした場合にはCo-Mo複合サイトの形成を明確に確認することはできなかった。つまり、硫化Co-Mo/Al₂O₃及び単味の触媒上でCOはリニア型で吸着すると推定され、両者でCOの吸着状態に明確な違いは見出されなかった。しかし、Co-Mo/Al₂O₃に常圧硫化を施した時の吸着COのDRIFTスペクトルは2060cm⁻¹にIRバンドをまた2100cm⁻¹付近にショルダーバンドを示すが、高圧(1.1~3.1MPa)で硫化した時のスペクトルはショルダーバンドを示さなかった。このことから、Co-Mo/Al₂O₃に高圧で硫化を施すことにより配位不飽和サイトの分布が変化すると推定された。これらのバンドを単味の触媒との比較から帰属した結果、高圧硫化によりMoの配位不飽和サイトは消滅し、結果的にCoの配位不飽和サイトが形成する割合が増加することが明らかとなった。これは、第5章で述べたものと定性的に一致した。

第2～6章までの結果を考慮すると、Co-Mo複合サイトは MoS_2 クラスターのエッジ部分にCoが配位した構造と推定される。Co-Mo複合サイトの量は硫化圧力によらず一定であることから、このような特殊な構造が高圧の反応雰囲気中で形成すると推定される。一方、Mo及びCo単独の配位不飽和サイトはそれぞれ、 MoS_2 クラスター及び Co_9S_8 クラスターの表面に形成した硫黄欠陥であると推定される。これらのサイトの数は高圧硫化により減少することから、高圧の反応条件ではクラスターサイズの増大、或いは欠陥の消滅が起きると考えられる。

第7章 総括

本論文の総括として、第1章から6章までを要約したものである。

審査結果の要旨

Co-Mo/Al₂O₃は水素化脱硫反応の触媒として、石油精製分野で広く用いられている。近年、自動車用燃料、特に軽油中の硫黄の低減化のため本触媒の活性向上が強く望まれている。本論文は、作用状態(高圧)にあるCo-Mo/Al₂O₃の表面微細構造を明らかにするため、高圧下での広域X線吸収端微細構造(EXAFS)と拡散反射FT-IR(DRIFT)測定が可能な装置を試作し、その結果に基づき活性向上の可能性を示したもので、全編7章よりなる。

第1章は緒言である。

第2章では、Co-Mo/Al₂O₃に0.1~5.1MPaで硫化を施した時のMo周囲の微細構造をEXAFSにより検討している。そして、硫化によりMoS₂類似の構造が形成すること、その形態は高圧硫化(≥1.1MPa)により変化しないことをはじめて明らかにしている。

第3章では、高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃の表面を検討するため、一酸化窒素(NO)をプローブとしたDRIFT測定を試みている。そして、常圧硫化と高圧硫化で触媒の配位不飽和サイトの分布が異なることを見出している。これは、従来知られていなかった高圧反応条件下における表面構造を推定する上で重要なものである。

第4章では、昇温脱離法によりNOの吸着状態を検討し、硫化Co-Mo/Al₂O₃上にこれまでに知られていない特殊な配位不飽和サイトが形成することを明らかにしている。

第5章では、第4章で見出した知見を基に高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃の表面を詳細に検討している。そして、高圧硫化により第4章で見出した特殊な配位不飽和サイトの形成する割合が増加することを明らかにしている。さらに、この配位不飽和サイトの形成が水素化脱硫活性と相関することを指摘した上で、現状では触媒の構成成分が全て活性サイトとして利用できていないことを述べている。これは、Co-Mo/Al₂O₃に活性が向上する余地があることを意味する。

第6章では、一酸化炭素(CO)をプローブとして配位不飽和サイトについて検討し、NOとCOで定性的に同じ結果が得られることを明らかにしている。また、第6章までの結果に基づき高圧硫化Co-Mo/Al₂O₃の表面微細構造のモデルを提案している。

第7章は総括である。

以上要するに本論文は、作用状態(高圧)のCo-Mo/Al₂O₃の表面微細構造を明らかにし、水素化脱硫活性を向上させるための基礎的な知見を示したものであり、石油化学、触媒化学など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。