

氏名	ほん ま たけ ひで		
授与学位	本 間 剛 秀		
学位授与年月日	博士 (工学)		
学位授与の根拠法規	平成 13 年 3 月 26 日		
研究科, 専攻の名称	学位規則第 4 条第 1 項		
学位論文題目	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用化学専攻		
指導教官	CoMo/Al ₂ O ₃ およびNiW/Al ₂ O ₃ の水素化活性の制御とその水素化分解反応への応用に関する研究		
論文審査委員	東北大学教授 山田 宗慶	東北大学教授 富田 彰	東北大学教授 宮本 明

論文内容要旨

第一章 緒言

現在、ガソリンや軽油など輸送用燃料はすべて原油を原料として製造されている。原油には硫黄や窒素が含まれ、そのままでは燃料として使用できない。そのため製油所において、触媒の存在下で原料油と水素を反応させて不純物を取り除く水素化精製反応が行われている。このとき、水素化脱硫、水素化脱窒素の他に、水素化、水素化分解、水素化脱メタルなど種々の反応が同時に進行する。その中で最も重要な反応は、硫黄を取り除く水素化脱硫反応である。脱硫反応にはMo系硫化物触媒が広く用いられており、この触媒は硫化物の状態で水素化活性や脱硫活性を示す特徴がある。したがって、接触分解ガソリンの水素化精製のように水素化脱硫や水素化脱窒素だけが目的の場合に水素化が進んでしまうと、そのオクタン価が低下してガソリンとしては使用できなくなる。その場合には、高い活性とともに水素化脱硫の選択性も向上させることが重要である。その一方で、軽油の水素化精製などでは水素化脱硫反応の他に、セタン価向上のために芳香族分を水素化することが求められる。また、この場合、触媒に適度な水素化分解活性を付与することによりセタン価が一層向上することが期待される。したがって、今後の水素化精製反応では、触媒の脱硫活性とともに、目的に応じて水素化・水素化分解活性を制御していくことが必要になっている。

本研究では、水素化脱硫触媒としてCoMo/Al₂O₃を、優れた芳香族水素化能を有する触媒としてNiW/Al₂O₃をそれぞれ選び、その水素化脱硫活性と水素化活性の相関の解明と制御を試み、そこで得られた知見をもとに水素化分解活性の制御を試みた。

第二章 実験

触媒は市販の γ -Al₂O₃担体に含浸法により、活性金属を担持し調製した。活性試験は、固定床流通式の装置を用いて、触媒に硫化を施した後、大気に晒すことなく水素とともに反応気質を高圧ポンプで供給し反応させた。生成物の分析はガスクロマトグラフによった。

キャラクタリゼーションとして、一酸化窒素(NO)の吸着量を測定した。NOは表面の配位不飽和な部位に吸着するため、触媒表面の活性点の分布に関する知見が得られる。さらに、赤外分光分析、また、XPS測定により金属硫化物の構造と硫化のメカニズムについて検討した。

第三章 硫化CoMo/Al₂O₃のオレフィン水素化活性

現在ガソリンの原料として、重質な留分を接触分解して得られたガソリン留分が多く用いられている。接触分解により、オレフィンやイソパラフィンが多く生成するため、生成油のオクタン価は高い。しかし、原料に由来する硫黄分が含まれ、その濃度は他のガソリン基材と比べて非常に高い、そのため水素化脱硫により硫黄を取り除く必要がある。このとき触媒が水素化活性をもっていると、脱硫反応の併発反応でオレフィンの水素化が起こり、オレフィン分の減少によりオクタン価が低下するため好ましくない。したがって、脱硫反応を促進しながら、オレフィンの二重結合の水素化は起こさないような触媒性能が求められる。

現在脱硫触媒として広く用いられているCoMo/Al₂O₃は、脱硫反応のみを選択的にすすめるように改良されてきた触媒である。これまでも触媒の脱硫活性を高めることを目的として多くの研究が報告されており、触媒の構造、活性点、反応のメカニズムについての知見が蓄積されている。しかし、その一方で脱硫触媒のもつ水素化活性および水素化分解活性に関する報告は少ない。リン酸の添加や水蒸気処理などによる触媒の脱硫活性および水素化活性の変化を検討した論文では、触媒の脱硫活性とともに水素化も変化すると報告されている。

CoMo/Al₂O₃の脱硫活性については、CoとMoを組み合わせることによってそれぞれの金属を単独で用いた場合よりもはるかに高い活性を発現させる現象、すなわち相互促進効果が広く知られている。このCoの添加による脱硫活性の促進は極めて重要な効果であり、今後もこの効果を効率良く発現させることにより高活性な脱硫触媒を調製できる可能性がある。しかし、このCoの添加効果により脱硫活性が大幅に向上したときに、副反応であるオレフィン水素化反応がどのように影響をうけるのか明らかにしなければならない。

本研究では、Mo/Al₂O₃、CoMo/Al₂O₃およびCo/Al₂O₃を触媒としてガソリン留分に相当するオレフィン水素化反応を行い、水素化活性に及ぼすCoとMoの相互促進効果について検討した。あわせて、NO吸着量測定の結果から、表面構造の変化と活性点との対応関係の解明を試みた。オレフィンとして、1-オクテン、1-ヘキセン、1-デセン、シクロヘキセンおよび2,4,4-トリメチル-2-ペンテンを用いた。

その結果、Mo/Al₂O₃にCoを添加することによって、1-オクテンなど α -オレフィンの水素化反応が抑制されることが明らかになった。一方で2,4,4-トリメチル-2ペンテンの水素化反応は促進された。このとき、2,4,4-トリメチル-2ペンテンの水素化ではイソパラフィンが生成するのに対して、 α -オレフィンの水素化ではオクタン価の最も低いn-パラフィンが生成する。したがって、CoMo/Al₂O₃を触媒として用いることにより、ガソリンのオクタン価の低下を抑制しながら脱硫反応を促進できることが示唆された。

Moに対するCoの添加量を徐々に増加させていくと、1-オクテンおよび2,4,4-トリメチル-2-ペンテンの水素化活性はCoの添加量に伴い変化し、Co/Mo原子比が0.6付近で極値を示した。

一酸化窒素(NO)の吸着量測定から、Mo/Al₂O₃、CoMo/Al₂O₃において1-オクテン水素化活性とNO吸着量に比例関係が見られた一方、2,4,4-トリメチル-2-ペンテンの水素化活性とNO吸着量には明確な相関関係は見られなかった。

第四章 硫化NiW/Al₂O₃の芳香族水素化活性

軽油の水素化精製においても脱硫が重要な課題であり、最近では硫黄分を50 ppm以下まで取り除くこと、いわゆる深度脱硫が世界的に進められている。また、特に日本において排気ガス中のディーゼルパーティキュレートの問題が大きくなってきており、その原因物質である軽油中の芳香族化合物の低減が求められている。このような規制に対して、脱硫活性と芳香族水素化活性をあわせ持つ触媒を用いることによって、効率良く高品質な軽油を製造することが可能となる。

脱硫触媒であるCoMo/Al₂O₃は水素化を起こさないように改良されてきた触媒であり、このような要求に応えることはできない。一方、NiW/Al₂O₃はCoMo/Al₂O₃やNiMo/Al₂O₃よりも高い芳香族水素化活性をもつ触媒である。したがって、NiW/Al₂O₃の芳香族水素化活性を向上させることにより、軽油中の芳香族分を水素化反応により低減できると考えられる。

触媒の活性を向上させるには、活性点を効率良く形成させる必要がある。しかし、NiW/Al₂O₃について、その芳香族水素化活性点を選択的に形成させる方法は明らかになっていない。これまでに、CoMo/Al₂O₃の調製時の含浸溶液に、ある種のキレート剤を添加することにより脱硫活性が向上することが見出されている。CoMo/Al₂O₃とNiW/Al₂O₃は、活性金属の組み合わせ、硫化処理により活性化されること、触媒する反応、および推定されている活性相構造など類似している点が多い。したがって、CoMo/Al₂O₃の脱硫活性を向上させる方法を用いることにより、NiW/Al₂O₃の芳香族水素化活性を向上させることができる可能性がある。本研究では、NiW/Al₂O₃の調製時にキレート剤を添加して、その芳香族水素化活性および表面構造に及ぼす影響を検討した。

その結果、キレート剤を添加して調製した触媒は、 α -キシレンおよびテトラリンの水素化反応においてキレート剤を添加しないものに比べて最高4倍の活性向上がみられた。キレート剤の構造により活性向上の度合いが異なること、活性化の過程で焼成処理を施すとキレート剤の効果が見られなくなることから、活性金属とキレート剤の錯体の形成が活性向上と深く関わっていることが示唆された。キレート剤と活性金属イオンとの水溶液中における錯形成定数を比較した結果、Niイオンとキレート剤の錯形成定数と芳香族水素化活性との間に相関関係が見いだされた。硫化温度を変えたときキレート剤を添加したNiW/Al₂O₃は大きく活性が変化し、473 Kで硫化した場合を比べたときCyDTAを添加して調製したNiW/Al₂O₃は添加しないNiW/Al₂O₃よりも活性は低くなった。XPS測定により、Niの硫化物への変化過程がキレート剤の添加により大きく影響を受けていることが示唆され、キレート剤の添加によりNiとWが相互作用した高活性相が選択的に形成されたため、活性が向上したと推察される。

第五章 ゼオライト担持NiW硫化物触媒のテトラリン水素化分解反応

芳香族を水素化し、さらに軽油のセタン価を高めるためにはナフテン構造、シクロヘキサン骨格を開裂させなければならない。そのためには、触媒に炭素-炭素結合を開裂させるような分解活性を付与する必要がある。そして、軽油中に含まれる難脱硫性化合物はアルキル置換基をもったベンゾチオフェン類である。これらの化合物は置換基による立体障害を除くことにより脱硫反応が起こりやすくなると言われているため、触媒に酸性質を付与することによって、脱硫反応の転化率が高くなると考えられている。

このような背景から、NiMo硫化物やNiW硫化物を固体酸性をもつ担体と組み合わせた触媒が検討されている。水素化活性と分解活性をあわせ持つ触媒は、二元機能触媒となり水素化分解反応を促進する。水素化分解反応では、重質な留分を原料としてガソリン、灯油、軽油など付加価値の高い留分が得られるため、触媒の性能を高めることは極めて有用な意味を持つ。

本研究では、NiW硫化物の水素化活性とゼオライトの分解活性を組み合わせた触媒を調製し、そのテトラリン水素化分解活性を検討した。用いたゼオライト(β ゼオライト、モルデナイト、Y型ゼオライトおよびL型ゼオライト)のうち、 β ゼオライトにNiWを担持したものが、最も高い水素化分解活性を示した。このとき、 β ゼオライトにNiとWを担持することによって、NiW硫化物とゼオライトを物理混合した場合よりも高い分解活性が得られ、硫化物の水素化機能とゼオライトの分解機能との間に相乗効果があられた。また、この触媒を用いてジベンゾチオフェンの水素化脱硫反応を行った結果、Ni/ゼオライトおよびW/ゼオライトよりもNiW/ゼオライトがはるかに高い水素化脱硫活性を示すことが明らかになった。水素化脱硫反応において、NiとWの相乗効果があられたことから、ゼオライト表面における複合硫化物の形成が示唆された。

第六章 総括

第一章から第五章までを簡潔にまとめた。

論文審査結果の要旨

現在広く用いられている石油系の燃料油は、含まれている硫黄や窒素などの不純物を取り除くために、触媒と水素を用いて精製されている。この水素化精製では、水素化脱硫、水素化脱窒素の他に、水素化、水素化分解、水素化脱メタルなど種々の反応が同時に進行する。したがって、接触分解ガソリンの水素化精製のように水素化脱硫や水素化脱窒素だけが目的の場合に水素化が進んでしまうと、そのオクタン価が低下してガソリンとしては使用できなくなる。その場合には、高い活性とともに水素化脱硫の選択性も向上させることが重要である。その一方で、軽油の水素化精製などでは水素化脱硫反応の他に、セタン価向上のために芳香族分を水素化することが求められる。また、この場合、触媒に適度な水素化分解活性を付与することによりセタン価が一層向上することが期待される。したがって、今後の水素化精製反応では、触媒の脱硫活性とともに、目的に応じて水素化・水素化分解活性を制御していくことが必要になっている。

本論文は、水素化脱硫触媒として $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を、優れた芳香族水素化能を有する触媒として $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ をそれぞれ選び、その水素化脱硫活性と水素化活性の相関の解明と制御を試み、そこで得られた知見をもとに水素化分解活性の制御を試みた研究についてまとめたもので、全6章よりなる。

第一章は緒言である。本研究の背景、既往の研究およびおおよび目的について述べられている。

第二章は、実験である。本研究の特徴である活性試験、キレート剤を用いた触媒調製、キャラクタリゼーションなどの手法について述べている。

第三章では、典型的な脱硫触媒である $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ について、水素化脱硫活性とオレフィン水素化活性に及ぼすCoの添加効果について検討している。種々の活性試験から、CoとMoを組み合わせることにより脱硫反応を促進しながら、 α -オレフィンの水素化を抑制できることを明らかにしている。接触分解ガソリンの水素化脱硫においては、原料に含まれる α -オレフィンが水素化されてしまうのはオクタン価の低下を招き好ましくないので、本研究は接触分解ガソリンをガソリン基材として用いる根拠を与えることになる。

第四章では、典型的な芳香族水素化触媒である $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の脱硫活性と芳香族水素化活性を同時に向上させる方法を検討している。その結果、触媒調製時の含浸溶液に、ある種のキレート剤を添加することによって、 $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の水素化脱硫活性と芳香族水素化活性が顕著に向上することを見いだしている。

第五章では、前章までの知見をもとに典型的な分解触媒であるゼオライトの水素化脱硫活性と水素化分解活性を同時に向上させる可能性について検討している。その結果、 β ゼオライトにNi-Wを含浸担持することにより、テトラリンの水素化分解反応が促進されることを明らかにしている。

第六章は、総括である。

以上要するに本論文は、水素化精製反応に用いられる典型的な硫化物触媒について、主反応である水素化脱硫反応と、それに併発する水素化反応および水素化分解反応について新たな視点から触媒機能を解明し、新規な触媒活性を発現させることに成功したもので、工業有機化学および触媒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。