

氏名	やまざき まさと 山崎 正人
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成13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	水素化脱硫触媒の表面構造解析を目的とする新規プローブ分子の開発と応用に関する研究
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 富田 彰 東北大学教授 宮本 明

論文内容要旨

第一章 緒言

本論文の緒言として、背景及び既往の研究とその問題点を明らかにし、本研究の目的ならびに意義について述べた。

ディーゼルエンジンは、燃費、耐久性にすぐれており、CO₂の排出量も少ないという利点を持つ。その反面、NO_xや粒子状物質の排出量が多く、環境や健康への影響が指摘されている。そして、燃料である軽油中の硫黄分は、排気ガスの後処理装置の耐久性に影響を及ぼすとされている。そのため、燃料油中の硫黄分を水素化脱硫(HDS)反応により取り除いている。すでに、一部の国では軽油中の硫黄分を50 ppm以下とする規制が始まっており、我が国でも現行の500 ppmから50 ppmに減らすのは時間の問題である。現状でもプロセス条件の過酷度を上げる(高温・高圧)ことにより軽油中の硫黄分濃度50 ppm以下に対応することは可能である。しかし、反応条件の過酷化は、急激な触媒劣化を引き起こす。したがって、1年ないし2年の連続運転のためには、現行よりも触媒の高活性、長寿命化が必要である。このためには、触媒反応に直接関与する最外表面の構造を明らかにし、高活性な触媒や長寿命な触媒の調製にフィードバックしなければならない。しかし、現行の触媒の改良によりどの程度、活性を向上させることができるのかについては検討されていない。また、劣化触媒の表面構造について明らかにされていない。本論文ではこれらの点を明らかにすることを目的とした。

第二章 活性金属に注目した触媒表面のキャラクタリゼーション

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触媒への適応はほとんどない。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、NOでは明らかにすることのできない微細なサイトを検討できる可能性がある。そこで、COをHDS触媒のプローブとしての適応を試みた。HDS触媒である硫化Co-Mo/Al₂O₃上に吸着したCOのDRIFTスペクトルは2060 cm⁻¹にIRバンド、2100 cm⁻¹付近にショルダーバンドを示す。これらのバンドを単味の触媒と比較から、2060

cm⁻¹のバンドをCoの配位不飽和サイトに吸着したCO、2100 cm⁻¹に吸着したバンドをMoのサイトバンドに吸着したNOに帰属した。Co/Mo原子比が0.56 atom/atomであるにも関わらず、Coサイトバンドの強度がMoサイトバンドの強度に比較し大きい。この傾向は、高压硫化により顕著になった。つまり、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COをプローブに用いて明らかとなった。これは、NOのプローブ分子に使用した場合と定性的に一致した。ここで、硫化Co-Mo/Al₂O₃上にNOを前吸着後、COを吸着、あるいはCOを前吸着後、NOを吸着させDRIFTスペクトルを測定した。その結果、吸着NOのバンド強度は、NOのみを吸着させた場合と同程度であるにも関わらず、吸着COのバンドが2060 cm⁻¹に現れた。比較のため、単味の触媒でも同様に測定したが、吸着COのバンドは現れなかった。つまり、NOが吸着できずにCOのみが吸着できるサイトが硫化Co-Mo/Al₂O₃上に存在することを初めて見出した。つまり、NOとCOを組み合わせることでこれまでより精度の高い分析が期待される。

第三章 担体に注目した触媒表面のキャラクタリゼーション

本章では、HDS触媒である硫化Co-Mo/Al₂O₃の表面構造を担体側に注目して検討した。従来、硫化Co-Mo/Al₂O₃の担体であるAl₂O₃の表面分析のためのプローブとして確立したものはなかった。CO₂がわずかに利用されたことがあるのみである。本研究ではより精度の高い解析を目的として新規プローブ分子を探索した。HDS触媒の表面構造を担体より明らかにするため、担体である γ -Al₂O₃のプローブとなりうる分子について調べた。その結果、SO₂は他の酸化物担体に比較し、 γ -Al₂O₃への吸着量が多く、CO₂に比較し吸着密度も高い。SO₂は γ -Al₂O₃表面の塩基性OH基に吸着することが報告されている。本研究では γ -Al₂O₃上へMoやCo, Niを担持した場合にもSO₂が選択的に塩基性OH基に吸着することを見出した。つまり、HDS触媒上へのSO₂の吸着を測定することで、MoやCo等の金属に覆われていないAl₂O₃表面を定量することができ、担体側より触媒の表面構造を解析できることを見出した。そこで、SO₂を酸化物状態のHDS触媒の表面構造の検討に用いた。その結果、Mo担持量が40×10¹³ Mo atoms/cm²、25 mass % MoO₃で γ -Al₂O₃表面がすべて単層で覆われ、これ以上の担持量では、多分子層を形成することが示唆された。さらに硫化物状態の触媒の表面構造解析についても検討した。その結果、Mo硫化物が担体表面に水平に拡がっており、Mo担持量が40×10¹³ Mo atoms/cm²、25 mass % MoO₃までの範囲では単分子層、それ以上の担持量では多分子層を形成していることが示された。さらに、工業的に用いられるCoO-MoO₃/Al₂O₃のMo担持量(約15 mass % MoO₃)では硫化物の状態で γ -Al₂O₃表面が約60%露出しており、さらに活性金属を担持する余地が十分あることが示された。この余地を有効に利用することが高活性触媒調製の指針となり得る。また、担体表面上に水平に拡がっているMo硫化物を垂直方向に配向することができれば、より一層の触媒の高活性化が期待できる。さらに、NiやCoの添加によってAl₂O₃上のMo硫化物の拡がりが増えることが示された。

第四章 プローブ分子を用いる測定法の使用済み触媒への応用

本章では第二章、第三章で見出されたプローブ分子を使用し、工業的に使用された使用済みHDS触媒の表面構造の解析を試みた。使用済み触媒上への吸着NO、COのDRIFT測定、NO吸着量測定より、活性金属表面がコーク質や堆積金属により覆われていることが明らかとなった。この傾向は反応器の上段の触媒で顕著であった。酸化処理を施すことで堆積したコーク質を取り除き、吸着NOのDRIFT測定より使用済み触媒の表面構造を検討した。使用期間が短い触媒では、吸着NOのバンド強度はフレッシュな触媒と同程度まで回復した。使用期間の短い触媒の活性金属上には主にコーク質が堆積していることが示された。これに対し、使用期間の長い触媒では、吸着NOのバンド強度がフレッシュな触媒程度までは回復しない。従って、活性金属に変化が起きていることが示唆された。SO₂をプローブ分子に使用し、担体側より使用済み触媒を検討した。測定に用いた触媒にはAl₂O₃重量に対し、コーク質が約40 mass %、石油中に含まれる金属、主にバナジウム(V)が6~46 mass %堆積している。多量のVが堆積している場合でもSO₂は僅かながら吸着することが見出された。つまり、担体表面の一部がVにもコーク質にも覆われずに残されていることがわかった。従来、工業的に使用された触媒の表面構造はX線、電子線を利用し分析するのが一般的であったが、本研究で分子レベルで明らかにすることに初めて成功した。

第五章 硫化物触媒上でのCO, NO, SO₂の反応

本章では、硫化Co-Mo/Al₂O₃上でのCO, NO, SO₂のプローブ分子としての安定性について検討した。その結果、触媒表面に吸着したプローブ分子は室温から500 Kまで安定でこの範囲ではプローブとして有効であることが明らかとなった。この研究の中で、硫化Co-Mo/Al₂O₃上でCO, NO, SO₂が673 K以上で反応し、N₂, CO₂, 元素硫黄が生成することが見出された。つまり、硫化物触媒上で同時脱硫脱硝反応が進行する。この反応ではSO₂が存在することで触媒の硫化物構造を維持し反応が進行することが明らかとなった。

本研究で得られた結果を高活性な触媒を調製する観点から見ると、以下のことを指摘することができる。すなわち、NOとCOを組み合わせプローブ分子として用いることで硫化Co-Mo/Al₂O₃に特有のサイトを区別することが可能である。これを利用することで、これまでより精度の高い分析が期待される。また、SO₂は、Co-Mo/Al₂O₃触媒の担体である γ -Al₂O₃のプローブ分子として優れていることを見出した。そして、SO₂をプローブ分子として用い、硫化Co-Mo/Al₂O₃の表面構造を担体側に注目して検討した結果、工業的に用いられるHDS触媒のMo担持量では硫化物の状態で γ -Al₂O₃表面が約60 %露出しており、さらに活性金属を担持する余地が十分にあることが示された。また、担体上にMo硫化物が水平に配向していることが示されたが、これを垂直方向に配向することができれば、より一層の高活性化が期待できる。さらに、本研究で見出されたプローブ分子を用いて、工業的に用いられた使用済み触媒の表面構造解析を試み、分子レベルで明らかにすることに成功した。また、本研究で使用したプローブ分子の吸着安定性について検討した結果、触媒表面に吸着したプローブ分子は室温から500 Kまで安定でこの範囲では

プローブとして有効であることが明らかとなった。そして、500 K以上の温度では硫化物触媒上で同時脱硫脱硝反応が進行することも初めて見出した。

第六章 総括

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

ディーゼルエンジンは、燃費、耐久性にすぐれており、CO₂の排出量も少ないという利点を持つ。その反面、NO_xや粒子状物質の排出量が多く、環境や健康への影響が指摘されている。そして、燃料である軽油中の硫黄分は、ディーゼル排ガスの後処理装置の耐久性に影響を及ぼすとされている。そのため、すでに一部の国では軽油中の硫黄分を50 ppm以下とする規制が始まっており、我が国でも現行の500 ppmを50 ppmに減らすのは時間の問題である。軽油中の硫黄分を現在よりもさらに取り除くために、脱硫反応を効率良く進める触媒を開発しなければならない。このためには、反応に直接関与する触媒最外表面の構造を明らかにし、触媒調製にフィードバックしてゆく必要がある。

本論文は、HDS触媒の表面構造を一層明らかにするためにプローブとなる分子の開発とそれを用いた構造解析を行ったもので、全6章よりなる。

第一章は緒言である。

第二章では、HDS触媒である硫化Co-Mo/Al₂O₃の表面構造を活性金属側の構造に注目してプローブ分子を用いて検討している。従来より活性成分のCoやMoのプローブ分子として使用されているNOに加え、探索の結果、COをプローブ分子として利用できることを見出している。そして、これらを組み合わせることで、硫化Co-Mo/Al₂O₃に特有なサイトの区別が可能であることを示している。

第三章では、同じくHDS触媒である硫化Co-Mo/Al₂O₃の表面構造を担体側に注目して検討している。従来、担体であるγ-Al₂O₃のプローブ分子としてはCO₂がわずかに利用されてきたが、ここではより精度の高い解析を目的として新規プローブ分子を探索している。その結果、SO₂がγ-Al₂O₃表面のプローブ分子として優れていることを見出している。そして、工業的に用いられるHDS触媒のMo担持量では硫化物の状態でγ-Al₂O₃表面が約60%露出しており、さらに活性金属を担持する余地が十分あることを見出している。また、担体上にMo硫化物が水平に配向していることが示唆されたが、これを垂直方向に配向することができれば、より一層の高活性化が期待できると提案している。

第四章では、前章までに見出されたプローブ分子を使用し、工業的に用いられた使用済み触媒の表面構造の解析を試みている。そして、工業的に使用された触媒の表面構造を分子レベルで明らかにすることに初めて成功している。

第五章では、前章までのプローブ分子の吸着安定性について検討している。その結果、触媒表面に吸着したプローブ分子は室温から500 Kまで安定でこの範囲ではプローブとして有効であ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、HDS触媒の表面構造を新規なプローブ分子を使用して検討した論文であり、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。