

## 論文の内容の要旨

論文題目     **Study on Active Sites of Hydrotreating Catalyst**  
(和訳 水素化処理触媒の活性点に関する研究)

氏 名                                 足 立 倫 明

近年、環境保全を目的として、欧米を中心に軽油の品質規制をより厳しくしようとする動きがある。その一環として、軽油の超低硫黄化がある。具体的には現行軽油の硫黄濃度が500ppmであるのに対し、この値を50ppm、さらにはそれ以下まで低減するという動きである。軽油の硫黄分は自動車排ガス中の浮遊粒子状物質生成原因の一つとされており、また排ガス浄化対策として期待されている酸化触媒、窒素酸化物還元触媒の触媒毒となることが背景にある。この目標値自体の根拠は明確でないものの、低硫黄化は我が国にも適用される方向で考えられてきている。

このような背景の下、石油精製ではこれまで以上に高い精製度で軽油を生産する必要に迫られる。装置、プロセスそのものを見直し、リアクターの増強または高圧化のような対応はあるが、そのコストは莫大である。もっとも好ましい対応は水素化処理触媒の性能を向上させ、設備投資を抑えることであり、高活性水素化処理触媒の開発は非常に重要なテーマである。

石油精製で用いられている水素化処理触媒はこれまで主に Mo 系硫化物型触媒であり、これに Co や Ni のようなプロモーターが添加されている。まだ、その活性点構造は明らかにはなっていないものの、近年キャラクタリゼーション手法の進歩により、硫化物触媒活性点の理解は深まってきている。ところがこれら触媒を製造した時、ユーザーが手にした時は酸化物の形であり、製造触媒の性能は結局、硫化工程を経て、活性試験をしてみなければわからないという現状である。硫化状態で高い活性点構造が決定されているのであれば、その前駆体が酸化物状態で既に存在しているという仮定の下、本研究は代表的な水素化処理触媒である Co-Mo 触媒に関し、活性点前駆体を明らかにすることを目的としている。本論文は全 10 章から成る。以下に各章を簡潔にまとめる。

第 1 章は本研究の行われた背景と意義および本研究の目的について述べるとともに研究の概要を説明した。

第 2 章では本研究で用いた触媒調製法および物性、活性測定法を述べた。特に本研究において最も注目したプロトン親和力分布（以下 PAD と略記）の考え方およびその意味を説明した。

第 3 章ではアルミナ担持 Co-Mo 触媒の Co 担持量の影響を検討した。Co を担持することにより、元の Mo 触媒とは異なる PAD を示すことがわかった。一方、Co のみアルミナに担持した触媒は PAD に変化をもたらさないことから、Mo 触媒に Co を担持して現れる PAD ピークは Co と Mo の相互作用した表面種（以下 Co-Mo-O と略記）に帰属されると推定した。また XPS の結果と考え合わせると、Co-Mo-O 表面種を構成する Co は分散して存在していることが示唆された。過剰に Co を担持した場合、むしろ Co-Mo-O を示す PAD ピークが減少した。これは凝集した Co 酸化物が表面に析出し、それが Co-Mo-O を被覆したためと考えた。

第 4 章では Mo 担持量の影響を検討した。後に同量の Co を担持したが、先に担持した Mo の量によって Co-Mo-O 表面種の数異なることがわかった。これは Mo の配位状態に依存していると考えられ、ラマン分光法により、Co 担持前の Mo 触媒が 6 配位の状態で存在する場合に、Co-Mo-O 表面種を形成しやすいことが見出された。つまり Co-Mo-O は 6 配位の Mo と分散した Co から構成されることを提案した。

第5章では Co,Mo 担持順序の影響を検討した。先に Mo を担持し後から Co を担持した触媒および同時含浸した触媒は Co-Mo-O 表面種が現れた。しかし先に Co を担持し後から Mo を担持した触媒はむしろ Mo 単独触媒に近い PAD を示した。先に Co を担持すると凝集しやすく、ここでも分散した Co が必要であるという提案を支持する結果となった。

第6章では硫化処理に伴う Co-Mo-O の変化を検討した。硫化処理の過酷度とともに PAD のピークが小さくなったことから、ここでもそのピークが担持金属に基づく表面種であることを改めて確認できた。

第7章では硫化後の触媒のチオフェン脱硫活性を検討した。金属担持量、調製方法によらず、Co-Mo-O のピーク面積とチオフェン脱硫活性の間には正の相関が認められたことから、Co-Mo-O は硫化後脱硫活性点となる前駆体であると推定できる。

第8章では Co 以外のプロモータ効果を検討した。従来、脱硫触媒として使われている Ni は Co と類似の PAD を示し、脱硫活性の向上も認められた。一方 Fe は Co, Ni とは異なり、PAD、活性ともに Mo 単独触媒と大きな違いは認められなかった。Mo と相互作用して、高活性点の前駆体となりうる金属は限られることを見出した。

第9章ではアルミナ以外の担体、シリカ、およびシリカーアルミナ複合酸化物上での Co-Mo-O を検討した。シリカ上では凝集した  $\text{CoMoO}_4$  のみ認められたが、シリカーアルミナ複合酸化物上には Co-Mo-O 表面種の存在も確認できた。ところがシリカーアルミナ複合酸化物に担持した触媒と比べて、アルミナに担持した触媒は活性が高く、TPR で測定した還元温度は低温を示した。Co-Mo-O の状態は担体によって影響を受けることが示唆された。

第10章で以上の結果を総括し、これまで解明されていなかった水素化処理触媒の酸化物状態における活性点前駆体構造に関する提案を行った。