

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 足立倫明

本論文は代表的な水素化処理触媒である Co-Mo 触媒に関し、脱硫活性と相関する活性点前駆体を検出、定量化し、その前駆体を形成するための触媒調製指針を与えている。またさらにその構造にまで言及している。

第 1 章は現在の世界的動向である軽油の超深度脱硫の動向を概観しながら、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。また過去の水素化処理触媒活性点に関する研究を概観した。

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触媒に関する PAD を中心としたキャラクターゼーションの結果を述べた。まず 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。

次に 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明らかにした。

次に 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。

また硫化処理に伴う 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。

さらに 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。

最後に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。また Ni をプロモートした触媒も高い脱硫活性を示したことから Co-Mo 触媒と類似の活性点前駆体を有することが示唆された。

第4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 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5章では以上の結果に基づき、脱硫活性点の前駆体の推定を行った。6配位の Mo と分散した Co からなることから、Anderson 型ヘテロポリ酸構造であることを仮定し、それが二次元的に広がっている構造であると推定した。

第6章で以上の結果を総括し、成果をまとめた上で今後の展望を述べている。

以上に述べたように、本論文は Co-Mo 系脱硫触媒に関し、酸化物状態で脱硫活性と相関のある表面種の定量を可能とし、触媒調製方法の指針を与えた功績は大きい。またこれまで構造、物性が明らかになっていない Co-Mo 系脱硫触媒の硫化前の脱硫活性点前駆体に関し言及した意義は大きい。この成果により、これから環境規制強化により社会的ニーズの高くなる脱硫触媒の開発の一助となり、工学的意義は大である。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。