



Title	Sulfidation Properties and Catalytic Activities of Sulfided Hydrotreating Catalysts
Author(s)	稻村, 和浩
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/38526">https://hdl.handle.net/11094/38526</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	いな 稲 村 和 浩
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 11189 号
学位授与年月日	平成6年3月16日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	"Sulfidation Properties and Catalytic Activities of Sulfided Hydrotreating Catalysts" (水素化処理触媒の硫化特性と触媒活性)
論文審査委員	(主査) 教授 今中 利信 (副査) 教授 東稔 節治 教授 中戸 義禮 教授 上山 惟一

### 論文内容の要旨

固体触媒による水素化処理は、石油精製プロセスにおいて最も重要である。水素化処理は、ヘテロ原子を除去するプロセスと、原料油の性状を改質・向上するプロセスに大別でき、前者は水素化脱硫(HDS)、後者は水素化分解(HYC)に代表される。これらのプロセスは既に多くの製油所で稼働しある意味では確立したものであるが、近年の環境問題への関心の高まりから燃料油中の硫黄分等が今後数段厳しく規制されるため、最も効果的な解決法として高活性な触媒の開発が望まれている。

本研究は、触媒上で有効な活性点の機能と構造を把握することで、そのような次世代の触媒を開発するための知見を得ることにある。着眼点としては、HDS及びHYCプロセス中の触媒は、常に硫化された状態にあるので、活性点構造を把握するためには、硫化された状態あるいは硫化される過程を明確にする必要があると考えた。そこで、触媒の硫化過程の動的評価を可能とする昇温硫化反応(TPS)法を導入した。更に他の分析手法を組み合わせることで、触媒の硫化状態と活性の相関を明らかにしようとした。

以上の背景と研究の目的を第1章にまとめた。

第2、3章は、大阪大学基礎工学部今中研究室との共同研究の成果をまとめたものである。第2章では、コバルト硫化物触媒の水素化活性が、その前駆体であるコバルト酸化物の燃成温度で劇的に変化する現象を記述した。更に第3章では、同一コバルト酸化物前駆体を用いても、硫化方法によっては硫化物触媒の性能が大きく変化する現象を説明した。両章を通じて、コバルト酸化物から硫化物触媒への硫化機構をTPS等の評価から解明し、水素化高活性点の発現機構を考察した。

第4章は、出光興産(株)が開発してきた新規残油水素化分解(HYC)触媒の中で、最も高活性な鉄含有ゼオライト触媒に関する論文である。ゼオライト中の鉄種は極微細なクラスターを形成し、しかもゼオライト細孔中に高分散しているため従来の分光法等では、鉄種そのものの評価が困難であった。TPS法等を適用したところ、鉄種の還元・硫化過程が明らかになると共に、存在する鉄種の分別定量が可能になった。さらにこれらの知見から、高活性な鉄含有ゼオライトを工業的に生産するための物性管理にも応用することができた。

第5章は、スイス連邦工科大学のプリンス教授のもとで実施した研究をまとめたもので、モリブデン硫化物におけるコバルトの添加効果を脱硫活性の観点から解明しようとした。ここでは、活性種を純粋に評価するために、アルミナ等の担体を用いずに金属硫化物そのものを評価した。コバルト添加処理によるモリブデン硫化物の物性変化を、

調製法を工夫することで極力抑えた。この結果、ほぼ純粋にコバルトの添加効果を評価することが可能となり、従来不明確だった化学的修飾効果と形態的修飾効果を分離し考察をおこなった。

第6章には、各章から得られた結論をまとめ、更に今後の研究の方向性について言及した。

### 論文審査の結果の要旨

石油精製プロセスにおいて最も重要な固体触媒による水素化処理は、ヘテロ原子を除去するプロセスと原料油の性状を改質・向上するプロセスに大別でき、前者は水素化脱硫（HDS）、後者は水素化分解（HYC）に代表される。これらのプロセスは既に多くの製油所で稼働しているが、近年の環境問題への関心の高まりから燃料油中の硫黄分等が今後数段厳しく規制されるため、その最も効果的な解決法として高活性な触媒の開発が強く望まれている。

本研究の目的は、触媒上の有効な活性点の機能と構造を把握することで、そのような次世代の触媒を開発するための指針を得ることにある。HDS及びHYCプロセス中の触媒は、常に硫化された状態にあるので、活性点の構造を把握するためには、硫化された状態あるいは硫化される過程を明確にする必要があることに着目して、触媒の硫化過程の動的評価を可能にする昇温硫化反応（TPS）法を導入し、更に他の分析手法を組み合わせることで、触媒の硫化状態と活性の相関を明らかにした論文である。

本論文では、まず、コバルト硫化物触媒の水素化活性が、その前駆体であるコバルト酸化物の燃成温度で劇的に変化すること、および、同一コバルト酸化物前駆体を用いても、硫化方法によっては硫化物触媒の性能が大きく変化することを見出し、コバルト酸化物から硫化物触媒への硫化機構をTPS等の評価から解明し、水素化高活性点の発現機構を明らかにしている。

次いで、出光興産（株）が開発し現在稼働中の新規残油水素化分解（HYC）触媒の中で最も高活性な鉄含有ゼオライト触媒に関する研究である。ゼオライト中の鉄種は極微細なクラスターを形成し、しかもゼオライト細孔内に高分散しているため、従来の分光法等では鉄種そのものの評価が困難であったが、TPS法等を適用することにより鉄種の還元・硫化過程を明らかにすると共に存在する鉄種の分別定量を可能にした。さらにこれらの知見に基き、高活性な鉄含有ゼオライトを工業的に生産するための物性管理への応用も可能にした。

最後に、モリブデン硫化物に及ぼすコバルトの添加効果を脱硫活性の観点から解明している。ここでは、活性種を純粋に評価するために、アルミナ等の担体を用いずに金属硫化物そのものを評価している。コバルト添加処理によるモリブデン硫化物の物性変化を、調製法を工夫することで極力抑え、その結果、ほぼ純粋にコバルトの添加効果を評価することを可能とし、従来不明確だった化学的修飾効果と形態的修飾効果を分離することに成功した。

以上のように、本論文は、水素化処理触媒の硫化過程を詳細に調べ、水素化高活性点の発現機構を明らかにし、また、高活性鉄含有ゼオライトの新規調製法を開発し、さらに、脱硫触媒のコバルト添加効果を明らかにした研究であり、博士（工学）学位論文として価値あるものと認める。