

## 養成技術者の研究・研修成果等

1. 養成技術者氏名： 高津 淑人

2. 養成カリキュラム名： 超微粒子触媒によるクリーン燃料油の製造技術の習得

3. 養成カリキュラムの達成状況

3ヶ年にわたる養成期間を通して、当初作成したカリキュラム工程（超微粒子触媒の試作、試作触媒の性状評価、触媒反応機構の解明、および触媒反応の制御）を予定どおり進捗した。これにより、当該カリキュラム内容に沿った研究論文を専門誌に掲載することができた。また、当方の研究によって得られた知見は、指導者らの研究グループが作成・公開した「産総研 技術移転プラン」に反映された。

当該カリキュラム工程のうち、触媒反応機構の解明、反応制御の技術習得については、エネルギー利用研究部門と協力しながら研究を進め、高度に専門的な知見を吸収することができた。さらに、この活動によって研究者（技術者）としての有益な人脈を構築できたことは非常に有意義であった。

4. 成果（A4版3枚程度）

現在、我が国に流通する液体燃料（ガソリン、灯油、ディーゼル燃料油等）は、中東地域から産出された硫黄分の多い石油資源を精製したものであり、硫黄分をはじめとする環境汚染物質がかなり除去されている。しかしながら、SPM等の新たな環境汚染物質が燃料使用後の排出ガスから発見されており、汚染物質がより少ないクリーン液体燃料が望まれている。また、近い将来に実用化されるであろう燃料電池に対して、ガソリンや灯油はフィジブルな燃料であるが、残存する硫黄分をほぼゼロ（1ppm以下）にまで低減することが最大の技術課題である。これらの背景から、クリーン液体燃料の生産を可能とする触媒の開発が盛んに研究されている。本養成カリキュラムでは、微粒子技術を応用してクリーン液体燃料用の触媒開発を研究するとともに、養成者の技術水準向上を図るものである。3ヶ年にわたる本養成期間における成果を、以下の3テーマに大別して示す。

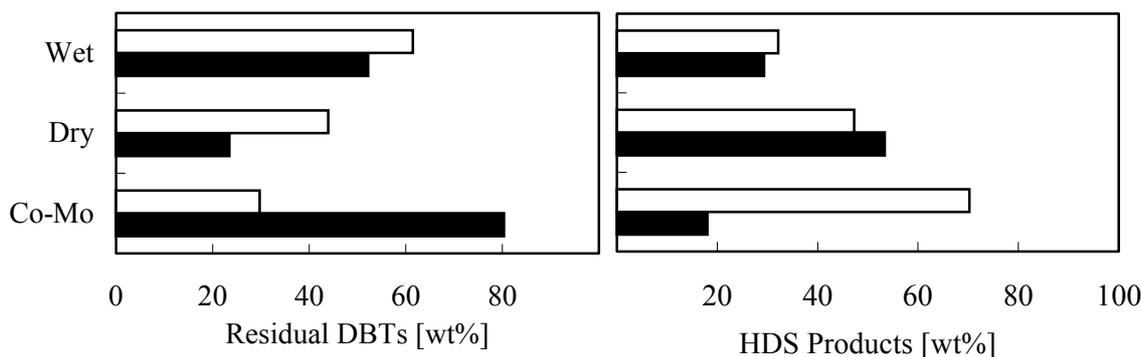
（1）メカノケミカル反応場を利用した液体燃料クリーン化触媒の開発

ほとんどの石油精製施設では、石油資源（原油）から環境汚染物質（硫黄分）を除去するために、所定容量の触媒を充填した連続式反応装置（固定床反応装置）を用いて、硫黄化合物を硫化水素と炭化水素化合物に変換する方式を採用している。よりクリーンな液体燃料の生産に向けて、経済的な観点から現状のプロセスを変更することなく、触媒性能の改善のみで所定の硫黄分除去率を達成することが望まれている。

従来の触媒は、成形されたアルミナに活性成分（硫化コバルト・モリブデン）が担持されたものである。この形式の触媒では、微粒子状で分散・担持できる活性成分の量に限界があるため、触媒の高活性化が非常に難しい。本養成カリキュラムでは、従来とは全く異なるコンセプトの触媒を想定した。それは、あらかじめ微粒子状に調製した活性成分を少量のバインダーで混練・成形したものであり、微粒子状で分散された活性成分の含有量を飛躍的に多くすることが可能である。このような新型触媒を開発するため、まずは、活性成分の微粒子化技術を検討した。微粒子化の方式としては、機械的粉碎処理を用いた。機械的粉碎処理においては瞬間的な高温・高圧が作用するメカノケミカル反応によって、結晶面に不連続性が生じ、これが触媒活性点の高分散化を達成できる。

図1は、機械的粉碎処理によって得た硫化モリブデン微粒子を触媒に用いて、ディーゼル燃料油に含まれる硫黄化合物の脱硫反応を行った結果である。機械的粉碎処理によって得た触媒は2種類で、Wetは溶媒を添加する湿式粉碎法で、超微粒子の製造に有利である。一方、Dryは粒子凝集防止用の粉碎助剤のみを少量添加した乾式粉碎法である。脱硫活性はWetよりDryの方が高かった。Dry粒子はWet粒子よりも平均粒子径が大きかったが、結晶面の不連続性が大きくなった。これより、メカノケミカル反応条件によって触媒活性を制御できることがわかった。また、メカノケミカル触媒（Dry）は、従来型の担持触媒（Co-Mo）と比べて難反

応性の 4,6-ジメチルジベンゾチオフェンに対する活性が高くなっており、機械的粉碎処理によって得た硫化モリブデン微粒子上で触媒活性点を高分散化できることを明らかにできた。なお、この硫化モリブデン微粒子を硫化コバルトで修飾すると、さらに脱硫活性が向上した。



○, ジベンゾチオフェン; ●, 4,6-ジメチルジベンゾチオフェン  
 図1 メカノケミカル触媒の脱硫活性

しかし、ディーゼル燃料油の原料である直留軽油を脱硫したときには、窒素化合物や重合炭素質による被毒が大きくなり、従来型触媒よりも脱硫活性が低下した。そこで、触媒被毒の緩衝物質を検討したところ、 $\gamma$ -アルミナが有望であった(図2)。これは、 $\gamma$ -アルミナの酸性質が被毒物質の吸着に作用するためであり、ナノスケールの $\gamma$ -アルミナ微粒子を硫化モリブデン微粒子に担持できれば触媒被毒をより軽減できると考えた(図3)。

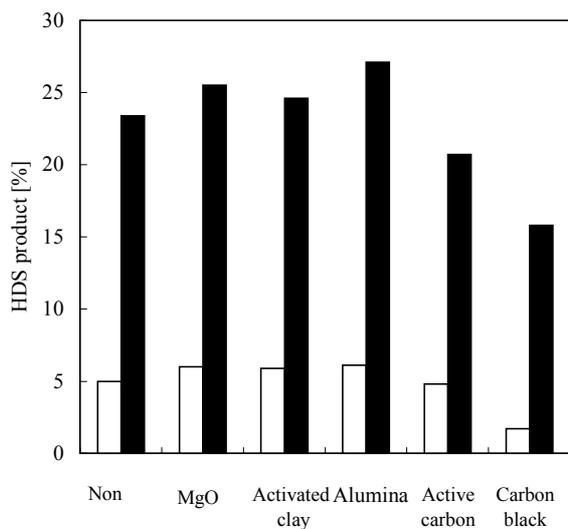


図2 触媒被毒に対する緩衝剤の効果

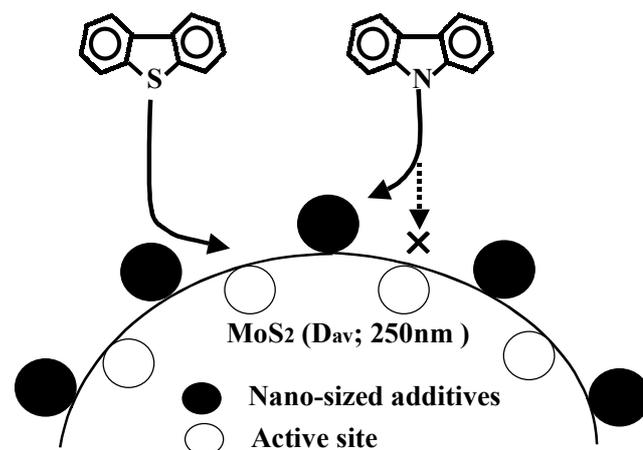


図3 触媒被毒の軽減方法

## (2) 担持金属超微粒子化による従来型液体燃料クリーン化触媒の改良

液体燃料クリーン化技術の分野では、都市部の深刻な大気汚染を改善するために、ディーゼル燃料油の超深度脱硫(残存硫黄分 10ppm 以下)用触媒の開発が急務の課題である。本養成カリキュラムでは、エネルギー利用研究部門(新燃料開発グループ)と協力して、従来型の担持触媒を改良する研究に取り組んだ。

この研究では、担体を従来のアルミナから多孔質炭素(活性炭)に変えることで、担持された金属(硫化ニッケル・モリブデン)の微粒子状分散を促進し、活性の向上を計った。活性炭は、表面積がアルミナの5~15倍大きいいため、微粒子状分散される担持サイトが多くなると考えられる。また、表面極性が小さいために、担持金属の凝集を防止する効果も期待される。数種類の市販活性炭をスクリーニングした結果、石油系炭素原料を水酸化カリウムで賦活した高表面積活性炭(3000m<sup>2</sup>/g)を用いたときに、担持金属は、TEMで結像できないほど高分散化していた(図4)。この炭素担持触媒は、4,6-ジメチルジベンゾチオフェンに対する脱硫活性が従来触媒よりも3.5倍大きくなった。実際に、ディーゼル燃料油の原料である直留軽油の脱硫をパイロット

ト反応装置で行ったところ、炭素担持触媒の場合は 337 で超深度脱硫を達成した（図 5）。一方、従来触媒を用いた場合には超深度脱硫を達成するためにはより高い反応温度（約 360 ）が必要と想定され、炭素担持触媒の使用によってディーゼル燃料油の超深度脱硫操作が可能であることを明らかにした。

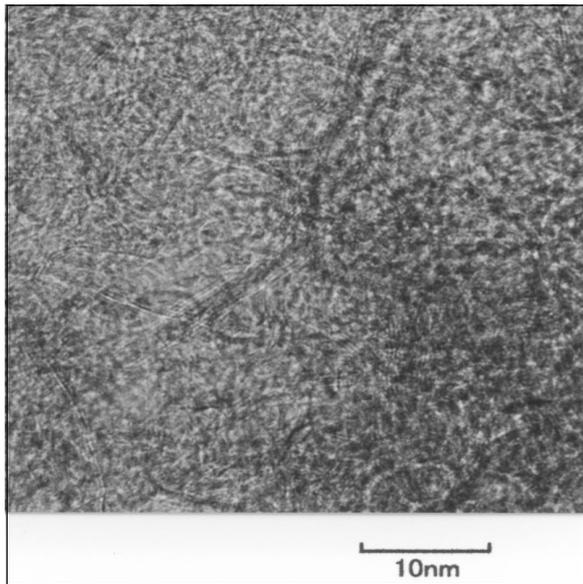


図 4 炭素担持触媒の TEM 像（150 万倍）

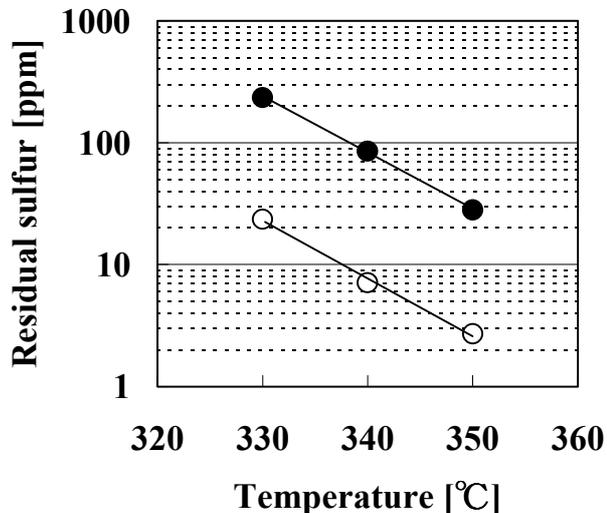
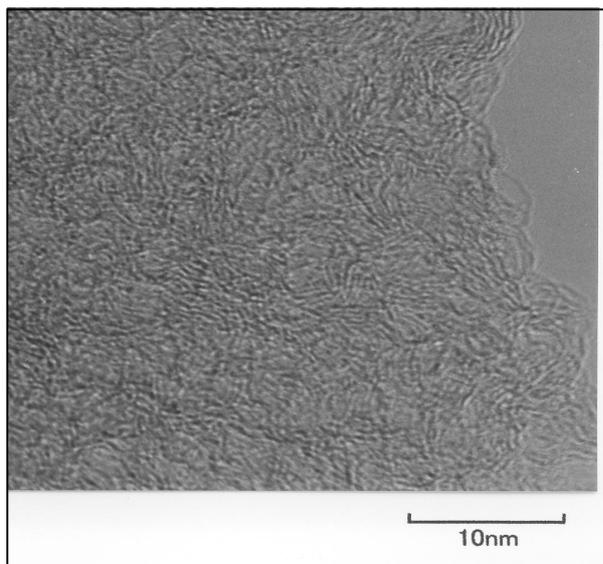
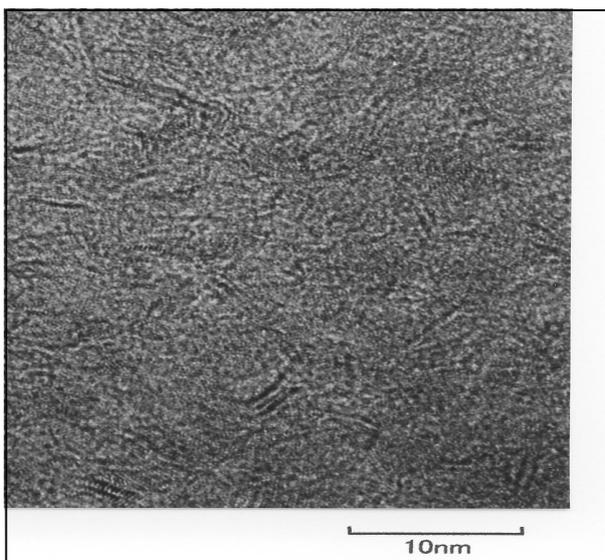


図 5 脱硫反応後の残存硫黄分  
（○，従来触媒；●，炭素担持触媒）

しかしながら、上記炭素担持触媒に用いた活性炭は製造方法や用途が特殊なために単価が高く、経済的に不利であった。そこで、大量製造・販売されている粒状活性炭（石炭系原料・水蒸気賦活）を用いた高活性炭素担持触媒の調製を検討した。入手した状態の粒状活性炭は、高表面積活性炭よりも活性が低かったため、担体の改質を試みた。図 6 で示すように、CO<sub>2</sub> 雰囲気下、1000 で加熱処理することで担持金属の微粒子化分散が促進され、高表面積活性炭を用いたときと同様に、担持された活性金属が TEM で結像されなかった。これは、表面積の増加と共に炭素構造の乱層化が進み、高分散担持サイトが増えたためと考えられる。この熱処理活性炭に担持した触媒は、入手した状態のままで担持したときに比べて脱硫活性が 2 倍大きくなった。本検討で行った CO<sub>2</sub> 雰囲気下の加熱処理は、活性炭の賦活度を上げることと同じことであり、高性能な活性炭担体を工業的に製造できる見通しを得た。



（入手したままのものに担持）

（CO<sub>2</sub> 雰囲気加熱処理後に担持）

図 6 CO<sub>2</sub> 雰囲気加熱処理が活性金属微粒子化に及ぼす影響（TEM 像、150 万倍）

### (3) 超微粒子触媒を用いた重質炭化水素資源のアップグレーディング化技術開発

石油資源の乏しい我が国にとって、非在来型石油資源、あるいは石炭からクリーン液体燃料を得る技術を開発・保有することは、安全保障や外交上大きな意義を持つ。本養成カリキュラムでは、石炭の液化技術に着目し、超微粒子触媒を用いた水素化分解反応によって得られた石炭液化粗油の性状を解析した。石炭液化粗油を液体燃料化するには、含有される窒素分、酸素分を水素化精製によって除去せねばならない。この窒素分や酸素分の含有量は、原料に用いた石炭の元素組成に大きく依存することが判明した。窒素のほとんどは、ピリジン環あるいはピロール環を構成し、酸素はフェノール性水酸基となっていた。水素化精製時の脱窒素反応、脱酸素反応は、脱アロマ反応よりも反応速度が大きいことが示唆された。

また、本テーマでは、重質炭化水素資源として石油蒸留残渣も取り上げ、流通式ベンチ反応装置を用いて、超微粒子鉄鉱石を触媒とした水素化分解技術を実証した。用いた鉄鉱石のなかでは、水酸化鉄の組成となるリモナイト（褐鉄鉱）がコーキングトラブルの防止に最も有効であった。

## 5. 成果の対外的発表等

### (1) 論文発表（論文掲載済、または査読済を対象。）

NEDOL 法石炭液化プロセスにおける溶剤水素化処理（ ）原料溶剤に含まれる極性成分の化学構造  
高津淑人、林隆、小林正俊、杉本義一、日エネ誌、80（2001）854-863

Utilization of comminuted MoS<sub>2</sub> fine particles for hydrodesulfidation of diesel fuel

Masato Kouzu, Kunio Uchida, Yasunori Kuriki, Fumikazu Ikazaki, Trans. MRS-J., 27（2002）89-92

NEDOL 法石炭液化プロセスの溶剤設計

高津淑人、小野崎正樹、大井章市、化学工学論文集、28（2002）125-136

NEDOL 法石炭液化プロセスにおける溶剤水素化処理（ ）溶剤組成が水素化反応性に及ぼす影響

高津淑人、杉本義一、栗木安則、日エネ誌、81（2002）1069-1077

Catalytic potential of carbon-supported NiMo-sulfide for ultra-deep hydrodesulfurization of diesel fuel

Masato Kouzu, Yasunori Kuriki, Farag Hamdy, Kinya Sakanishi, Yoshikazu Sugimoto, Ikuo Saito, Appl. Catal. A: Gen., in press

Catalytic nature of MoS<sub>2</sub> fine particles prepared by mechanical milling for hydrotreatment of petroleum fuel oil

Masato Kouzu, Kunio Uchida, Yasunori Kuriki, Fumikazu Ikazaki, Trans. MRS-J., in press

### (2) 口頭発表（発表済を対象。）

MoS<sub>2</sub> の水素化脱硫活性に及ぼす粒子特性の影響

高津淑人、平松貴之、内田邦夫、伊ヶ崎文和、栗木安則、  
日本エネルギー学会、第 38 回石炭科学会議（2001）仙台

流通式スラリー床反応装置による重質油の水素化分解

高津淑人、平松貴之、小澤浩、杉本義一、栗木安則、  
石油学会、第 31 回石油・石油化学討論会（2001）函館

ディーゼル油の水素化脱硫反応への粉碎硫化モリブデン微粒子の適用

高津淑人、内田邦夫、栗木安則、伊ヶ崎文和

日本 MRS、日本 MRS 学術シンポジウム（2001）川崎

炭素担持 NiMo 触媒による重質油の水素化分解

高津淑人、Farag Hamdy、坂西欣也、杉本義一、内田邦夫、栗木安則、平松貴之

日本エネルギー学会、80 周年記念大会（2002）東京

炭素担持ニッケル・モリブデン触媒による軽油水素化脱硫

高津淑人、Farag Hamdy、坂西欣也、杉本義一、内田邦夫、栗木安則、相原洋一

石油学会、第 32 回石油・石油化学討論会（2002）高山

炭素担持触媒によるディーゼル燃料油の水素化脱硫

高津淑人、Farag Hamdy、坂西欣也、杉本義一、内田邦夫、栗木安則、

化学工学学会、第 35 回秋季大会（2002）神戸

非担持触媒による軽油水素化脱硫反応特性

高津淑人、杉本義一、三木康朗、坂西欣也、内田邦夫、栗木安則、相原洋一  
石油学会、ジュニアソサイアティシンポジウム (2002) 横浜

Hydrodesulfurization of diesel oil over molybdenum sulfide fine particles prepared by mechanical milling

Masato Kouzu, Kunio Uchida, Yasunori Kuriki, Fumikazu Ikazaki

Symposium on Innovative Materials Processing by Controlling Chemical Reaction Field (2002) Sendai

炭素担持触媒を用いた重質油の水素化分解

高津淑人、杉本義一、坂西欣也、内田邦夫、栗木安則、化学工学会、群馬大会 (2003) 水上  
活性炭を利用した燃料油水素化処理触媒の活性

高津淑人、Farag Hamdy、坂西欣也、杉本義一、内田邦夫、栗木安則

日本エネルギー学会、第 12 回大会 (2003) 札幌

Catalytic potential of carbon-supported NiMo-sulfide for ultra-deep hydrodesulfurization of diesel fuel

Masato Kouzu, Yasunori Kuriki, Farag Hamdy, Kinya Sakanishi, Yoshikazu Sugimoto, Ikuo Saito  
American Chemical Society, 226th National Meeting & Exposition (2003) New York

Catalytic nature of MoS<sub>2</sub> fine particles prepared by mechanical milling for hydrotreatment of petroleum fuel oil

Masato Kouzu, Kunio Uchida, Yasunori Kuriki, Fumikazu Ikazaki,

International Union of Materials Research Societies, International Conference on Advanced Materials (2003) Yokohama

担体の熱処理が炭素担持触媒の脱硫活性に及ぼす影響

高津淑人、Farag Hamdy、坂西欣也、杉本義一、内田邦夫、栗木安則

石油学会、第 32 回石油・石油化学討論会 (2002) 高山

非担持触媒による燃料油の水素化脱硫特性

高津淑人、杉本義一、三木康朗、Farag Hamdy、坂西欣也、内田邦夫、栗木安則

日本エネルギー学会、第 39 回石炭科学会議 (2002) 大阪

(3) 特許等 (出願番号を記載)

なし