

物質工学専攻	
申請者氏名	小林 淳哉

紹介教官氏名	角田 範義
--------	-------

論文要旨 (博士)

論文題目	硫化物触媒の構造と反応性に関する研究
------	--------------------

(要旨 1,200 字程度)

硫黄はパラフィン類の脱水素や異性化といった石油化学工業で重要な反応に用いられる多くの触媒にとって深刻な被毒物質である。また自動車等の燃料用ガソリンや軽油中の硫黄は、燃焼によって硫黄酸化物 (SO_x) に変化し、酸性雨などの原因物質となるため脱硫反応は重要である。脱硫反応に用いられるコバルト-モリブデン/アルミナ触媒は硫黄化合物で処理して使用され、この処理で活性が向上する典型的な反応である。このように硫黄化合物は、触媒被毒物質として作用するが、もう一方では反応の促進物質として作用する。これは硫黄が触媒上の反応の活性点を物理的に覆うことや、担持金属の電気的な性質に変化をもたらすためと考えられている。本研究は硫化物処理あるいは硫化物を触媒として用いたときの反応性について述べたものであり、触媒の構造と反応性との関係を明らかにすることを目的とする。

第一章では研究の背景と目的を述べている。

第二章では白金-アルカリ金属/アルミナ触媒を調製し、予備硫化したのちイソブタンの脱水素反応に適応した。アルカリ金属としてはナトリウムが最も選択性の向上に有効であり、硫化水素処理によって接触分解反応が顕著に抑制でき、同時にイソブテンの選択率は 0% から 75% にまで向上した。硫化水素処理により白金とナトリウムはそれぞれ PtS₂ と Na₂S になっており、これら PtS₂ と Na₂S に架橋した -SH- が脱水素反応性の向上に関係していることを明らかにした。

第三章では硫化物半導体触媒上での水の光分解による水素発生について検討した。硫化亜鉛と硫化カドミウムを複合化してアルミナに担持した触媒 (ZnS·CdS/Al₂O₃) は、それぞれを単独で担持した ZnS/Al₂O₃ や CdS/Al₂O₃ 触媒よりも高活性であった。水素発生速度の向上には ZnS·CdS/Al₂O₃ 触媒中の ZnS と CdS 粒子との接触頻度を大きくし、CdS 表面を微細な ZnS 粒子が覆う構造にすることが重要であることを明らかにした。

第四章ではゾルーゲル法で調製したモリブデン/シリカ触媒 (Mo/SiO₂) でのモリブデンの硫化過程と脱硫反応性について検討した。硫化過程の検討にあたっては昇温硫化装置を作成した。含浸法による Mo/SiO₂ 触媒は、予備硫化条件で MoO₃ の還元が進行するため、チオフェンの脱硫活性は低い。一方ゾルーゲル法で調製した場合には Mo/Al₂O₃ と同様にモリブデンの硫化が進行することを明らかにした。さらに含浸法に比べゾルーゲル法では担体上のモリブデン種は高分散していると推定された。ゾルーゲル法で調製した Mo/SiO₂ 触媒の脱硫反応性は、担体表面のモリブデン濃度がアルミナ担体の触媒に比較して少ないことが予想されるので Mo/Al₂O₃ 触媒より低くなった。

第五章ではここまで得られた結果をまとめた。

以上の結果から、硫黄化合物の構造と各種反応性との関係を把握することができ、特に第二章は、反応選択性を制御する方法の一つとして硫黄化合物が利用可能であることを示した研究である。