ディビジョン番号 ディビジョン名	１２ 触媒化学

大項目	5. 環境触媒
中項目	5-1. 水素化脱硫反応
小項目	5-1-1. 水素化脱硫反応

概要（２００字以内）

燃料油中の硫黄分を除去する水素化脱硫（HDS）触媒は，年々強化される規制にともない，その高活性化が求められている．現在，各石油会社は新規触媒開発によって軽油のサルファーフリー化（10ppm 以下）に対応している．また，ガソリンについてもサルファーフリー化が予定されている．さらに将来の燃料電池用の水素製造等の需要に対応するため，吸着除去も含めた超超深度脱硫技術の開発が進められている．

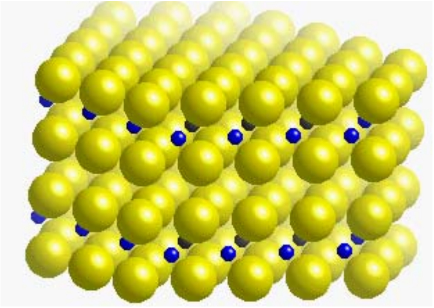
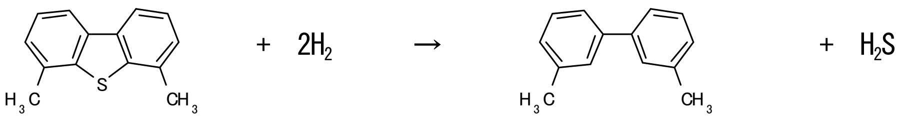


図　Co-Mo 硫化物触媒の構造モデル

現状と最前線

原油中には産地にも依存するが，0.05-1.5%程度の硫黄分が有機硫黄化合物として含まれている．また，原油の留分が高沸点領域にあるほど硫黄の含有量は多く，ディーゼル燃料である軽油留分では約 12000ppm である．この硫黄分は硫黄酸化物の排出による環境汚染の原因や，後続の反応プロセスの毒物となるため，燃料や原料として供給される前に水素化脱硫処理により除去する必要がある．水素化脱硫(HDS)反応は，水素存在下，触媒を用いて硫黄化合物の C-S 結合を切断し，硫黄を硫化水素 H_2S として除去する反応である．



ディーゼル機関では燃料軽油中の硫黄分が多いほど内燃機関における粒子状物質（PM）の生成量が多くなることが知られており，さらに， NO_x や PM の排出量を低減させるための排気ガス後処理装置の適用の可能性を広げるため，さらなる硫黄分の低減が求められている．軽油中硫黄分の規制値は平成 16 年にそれまでの 500ppm から 50ppm へと強化され，さらに平成 19 年には 10ppm となることが決定している．現在使用されている水素化脱硫触媒は Co（Ni）と Mo，アルミナを主成分としている．この触媒は Co と Mo との間に非常に強い複合効果が発現するという興味深い系であり，現在まで，多くの触媒化学研究の対象とされてきた．また，これまでに様々な改良によって脱硫活性や寿命の向上がなされてきた．2005 年には各石油会

社は新規触媒開発および製造プロセスの改良等により，硫黄濃度が10ppm以下のサルファーフリー軽油を供給している．実用工業触媒ではCo-Moにキレート剤やリンなどを添加し，その活性を向上させる工夫をしている．キレート剤は主にMoS_2粒子の多層化の促進と活性構造の選択的形成に寄与し，リンは担体表面とMoとの相互作用を制御していると考えられている．

より高性能な超深度HDS触媒の開発のためには，触媒の活性サイト構造，活性サイトでの反応の微視的機構を動的に明らかにしなければならない．しかし，現在工業的に用いられているCo(Ni)-Mo(W)硫化物触媒ではその触媒構造の複雑性のため，活性サイト構造，サイトでの反応の動的挙動に関する情報を得ることが困難である．これまでにCVD法や単結晶表面技術を用いたCo-Mo触媒のモデル化が試みられ，原子レベルでの構造モデルが提案されているが，Co-Mo-S構造が HDS 反応に高活性な理由や具体的な反応機構については未知の部分が多い．最近，^{35}Sトレーサーやセレン化合物を用いて，触媒上の硫黄原子の移動挙動を調べる試みがなされている．また，HDS反応中の活性相のダイナミックな構造変化をin situ XAFSを用いて明らかにする試みも行われている．また，Co-Mo-S相は活性が異なるCo-Mo-S(I)とCo-Mo-S(II)の2種類あることが見いだされており，Co-Mo-S (II)の方が活性サイト当たりの活性が約2倍高いとされている．これら2種のCo-Mo-S相の構造の違いはまだ十分には明らかになっていないが，さらなる高活性な触媒の開発のために，その解明が望まれている．

一方，平成20年にはガソリンの硫黄濃度も10ppm以下に規制強化される．ガソリンのHDSでは脱硫し易い硫黄化合物を多く含むものの，オクタン価の低下につながるオレフィンの水素化を抑制する必要がある．このため，軽油とは異なる指針で触媒を設計，開発する必要がある．さらに，将来のエネルギー源として注目されている燃料電池用の水素は，電極の被毒のため10ppb以下の硫黄濃度にしなければならない．このような極低濃度まで硫黄を除去するためには従来の脱硫プロセスのみでは限界があり，触媒のみならず硫黄を選択的に吸着する脱硫剤との組み合わせによる方法が現実的と考えられる．このような吸着脱硫剤に必要な性能としては，高効率，低コスト，再生の容易さ等が挙げられる．

将来予測と方向性

・５年後までに解決・実現が望まれる課題

燃料電池用水素に対応するための低硫黄化燃料油の製造技術の開発

資源の有効利用および効率化のための軽油および重質油の脱硫触媒の再生技術の開発

・１０年後までに解決・実現が望まれる課題

石油資源の有効利用のための重質油用脱硫触媒の高活性化および長寿命化

高効率な吸着脱硫剤との併用による燃料油の1ppm以下への低硫黄化

キーワード

水素化脱硫触媒，石油精製，Co-Mo触媒，硫黄化合物

（執筆者：岡本　康昭）