

輸送用クリーン燃料の製造触媒の研究と開発

—— 触媒の基盤研究から製品化に向けた触媒共同開発へ ——

葭村 雄二*、鳥羽 誠

輸送用燃料のクリーン化、特に硫黄分の大幅低減は自動車排出ガスの低減に有効であり、また、新規高性能排出ガス処理装置の開発支援に繋がる。我々は、軽油のサルファーフリー化（硫黄分 <10ppm）用脱硫触媒の開発を行い、触媒調製法の切り口から新規展開を図り、次いで触媒メーカーとの共同研究を通して新規脱硫触媒の製品化に成功した。

1 研究の背景

都市大気環境規制の強化に伴い、自動車排出ガス（特に、ディーゼル車からのNO_xやPM等）の更なる低減が求められており、エンジン側、排出ガス処理側、燃料側から種々の取り組みが行われている。前二者が主として自動車業界で、後者が石油業界で対応されている。排出ガス処理装置には酸化触媒、DeNO_x触媒、ディーゼルパティキレートフィルター（DPF）等が含まれるが、触媒材料として用いられる貴金属や塩基性酸化物等が硫黄被毒を受け易く、引いては触媒の燃焼再生頻度増加に伴う燃費悪化に繋がりがやすいため、革新的排出ガス処理触媒の開発加速には軽油の低硫黄化が不可欠とされてきた。このため、我が国では硫黄分を10 ppm以下に低減したサルファーフリー軽油の供給が2005年から限定的に開始され、2007年からの全国供給に至っている。しかし、これまでの軽油のサルファーフリー化（硫黄分<10 ppm）は、精油所内設備の部分改造や高性能脱硫触媒の利用に加え、処理原料の変更（難脱硫性硫黄化合物や窒素含有量の高い高沸点留分のカットや脱硫反応に対し吸着阻害効果の大きい芳香族分を多く含む流動接触分解軽油（LCO）等の混合量低減等）、脱硫反応操作条件の変更（単位触媒重量あたりの油処理量の低減等）、脱硫処理プロセス変更等により総合的に実施されている。このため、サルファーフリー軽油の製造コスト低減等の面から、原料制約や処理量低下に繋がる原料調整やプロセス変更等を最小限に抑え、脱硫触媒の交換のみで対応可能な高性能かつ長寿命の脱硫触媒に対する期待は大きい。

軽油のサルファーフリー化は世界的な潮流である（図1）。このため、製油所内の現行設備の改造や運転条件等

の変更を行うことなく、脱硫触媒の交換のみで軽油のサルファーフリー化を達成できる高性能脱硫触媒へのニーズは、海外の製油所でも急速に高まっている。我が国の軽油基材は欧米に比べて重質であり、また、難脱硫性硫黄化合物含有量も多いため、我が国で対応可能な脱硫触媒が開発されれば、その脱硫触媒技術は世界に通用する可能性も秘めている。

我々は輸送用燃料のクリーン化に対する社会ニーズに対応すべく、「軽油のサルファーフリー化用脱硫触媒」の製品化に向けた研究開発を行った。

2 研究目標とアウトカム

軽油は、原油を蒸留して得られる軽油留分を主基材とし、含有する有機硫黄化合物中の硫黄（硫黄量：1~1.5 wt%）を脱硫触媒の存在下で水素と反応させ、硫化水素に変えて除去する水素化脱硫法により製造されている（図2）。

軽油の硫黄分規制に伴い、水素化脱硫触媒の性能は徐々に向上しており、この10年間の脱硫活性向上は著しい。

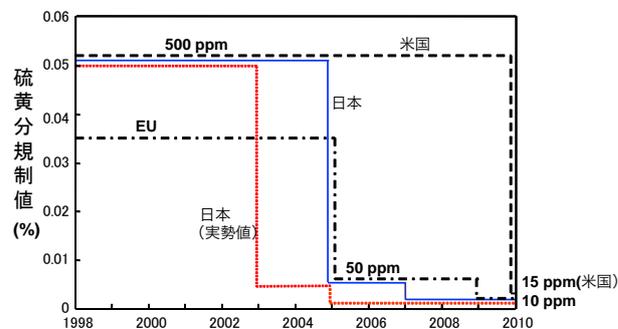


図1 軽油中の硫黄分規制の動向

サルファーフリー軽油を一世代前のS<50 ppm軽油製造用条件と同じ条件下で製造するためには、反応温度換算で約10℃高活性化（約2倍の活性）が必要とされている（言い換えれば、約10℃低い反応温度でも同等の脱硫活性が発現）。脱硫反応では通油時間の経過とともに脱硫活性が徐々に低下するため、S<10 ppmの品質は反応温度を徐々に上げていくことにより補償されている（例：約1℃増加/月）。しかし、高温反応条件下では触媒上への炭素質析出や触媒活性成分の構造変化等が顕著になり、その結果、活性低下が加速される傾向にあるため、高温域での温度補償には限界がある。このため、サルファーフリー軽油の安定製造には脱硫触媒の低温活性化（温度補償域の拡大）が不可欠である。既に、各触媒メーカー（Criterion Catalyst, Haldor Topsøe A/S, Albemarle Catalyst等）や石油会社（Exxon Mobil, IFP/Axens, コスモ石油株式会社, 新日本石油株式会社等）でサルファーフリー軽油対応型の脱硫触媒が開発され製品化されているが、原料油種や脱硫設備の操作条件等の制約を受ける場合もあり、依然として脱硫触媒の高性能化（低温活性化と長寿命化）に向けた研究開発が継続中である。

我々は、軽油のサルファーフリー化用脱硫触媒の開発を行うにあたり、脱硫触媒の高性能化の鍵は触媒調製技術にあると考え、開発した触媒調製技術を「現行の脱硫触媒の商業製造ラインをそのまま利用できる触媒調製技術」にまで最終的に仕上げることを念頭に本格研究を実施した。具体的には、研究目標（代表例）を次のように設定した。

<脱硫触媒の性能・利用面での課題>

- ① 従来型脱硫触媒（S<50 ppm軽油対応型）に比べ、活性が約2倍以上の脱硫触媒
- ② 触媒寿命が従来型脱硫触媒と同様に2年以上（活性劣化の温度補償率<1℃/月程度）の脱硫触媒
- ③ 従来型脱硫触媒とほぼ同等のハンドリング特性や安全性を有する脱硫触媒

<脱硫触媒の製造面での課題>

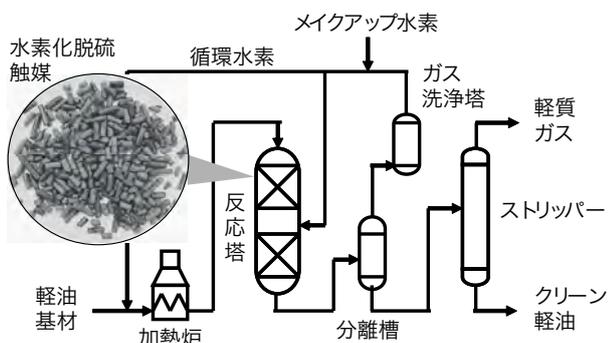


図2 製油所における水素化脱硫プロセスの概要図

- ④ 従来脱硫触媒と同様に低廉な触媒原料が可能であり、スケールアップが可能な触媒調製技術（数十gのピーカースケールからtonレベル/日の工業規模レベルへ）
- ⑤ 触媒調製工程における支配因子の抽出と支配因子制御技術
- ⑥ 開発脱硫触媒の工業規模製造技術

もちろん、この全ての項目への対応は我々単独では不可能であるため、我々は得意とする①、④、⑤、特に脱硫触媒の新規調製技術に係る④と⑤に注力し、他の項目については触媒メーカーと共同開発を行った。

研究のアウトカムとしては、軽油のサルファーフリー化用新規脱硫触媒の商品化、並びにサルファーフリー軽油の市場への供給支援である。高性能排出ガス低減触媒を搭載したディーゼル車の普及にも間接的に貢献できるため、ディーゼルスフトによる運輸部門からのCO₂低減への波及効果が期待できる。

3 目標実現に向けた研究シナリオ

軽油中には、図3のGC-SCDクロマトグラムに示すとおり、各種の硫黄化合物（ベンゾチオフェン類、ジベンゾチオフェン類等）が含まれている。これらの硫黄化合物中のC-S結合が硫化物触媒上で切断され、硫黄は水素と反応して硫化水素として除去される（式1）。



この水素化脱硫（Hydrodesulfurization、略称はHDS）反応は高温・高圧反応条件下（例えば、反応温度=330℃～360℃、反応圧力=3 MPa～7 MPa）で行われており、反応器への脱硫触媒充填後、約2年間にわたり連続運転されている。脱硫触媒は、多孔性酸化物上にMo, W, Co, Ni等の

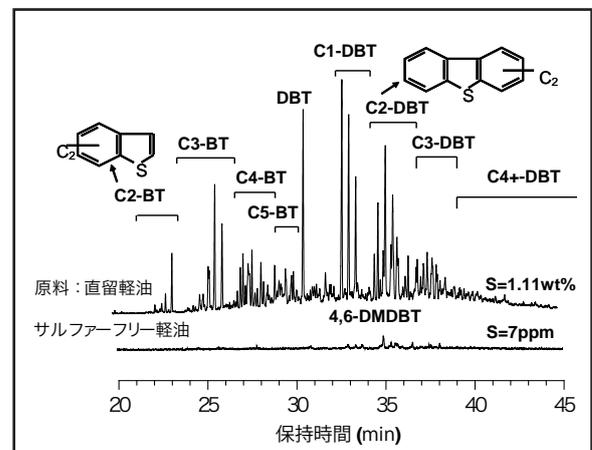


図3 常圧蒸留で得られる軽油留分（直留軽油）中に含まれる硫黄化合物

金属種（主として金属酸化物）を担持したものがほとんどであり、脱硫操作に先立ち硫化処理が行われている。

水素化脱硫触媒上に発現する活性点の構造については長年にわたり議論がされてきており、現在では、硫化CoMo/Al₂O₃系触媒を例にとれば、多孔性γ-Al₂O₃担体上でMoS₂粒子が高分散状態で存在し、MoS₂粒子のS-エッジ部位にCo種が配位しており、脱硫活性の高いCo-Mo-S相が形成されるとする活性構造モデルが多く支持されている（図4）。

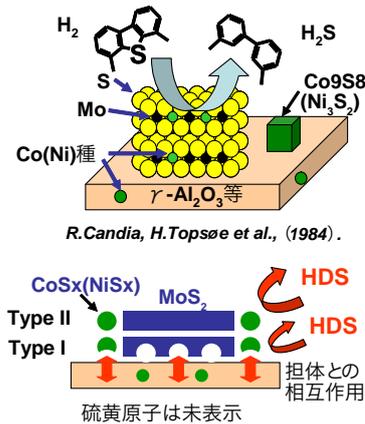


図4 硫化モリブデン系脱硫触媒の活性相の構造モデル

Topsøeら^[1]によれば、このCo-Mo-S相は、担体との相互作用が大きいType I型と担体との相互作用が小さいType II型に分類されており、単位Co量基準の脱硫活性は、Type II>Type Iであることが示された。このため、脱硫触媒の高性能化に向け、Type II型のCo-Mo-S構造を選択的に作り出す触媒調製法が開発されている。

コスモ石油株式会社^{[2][3]}では、Type II型のCo-Mo-S相を多積層化する触媒調製法が開発された（図5の①、触媒調製工程でクエン酸をキレート剤として利用）。MoS₂相の平均積層数~3.8で高活性が得られ、開発触媒は実用化されている（実用触媒では、脱硫性硫黄化合物中のアルキル側鎖による立体障害を回避するため、異性化機能を増強する目的でゼオライトを含有するアルミナ担体が用いられていると報告されている）。

産総研^{[4]-[6]}では、Type II型のCo-Mo-S相を低積層化す

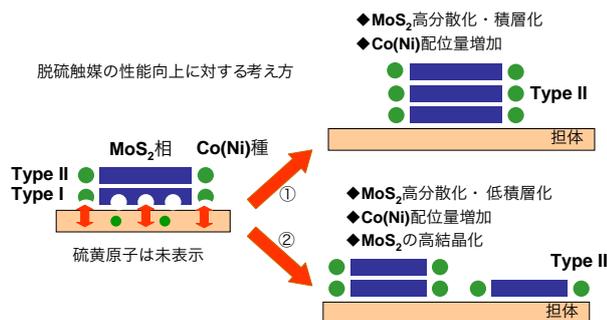


図5 脱硫触媒の高性能化に向けたアプローチ

る触媒調製法を開発した（図5の②）。これは、長期間脱硫反応に使用したCoMo/Al₂O₃やNiMo/Al₂O₃使用済み触媒では脱硫活性がある程度維持されているものの、低積層数（単層の割合が多い）かつMoS₂の(002)面が成長したMoS₂粒子が多く見られるため、低積層化でも性能が十分発揮できると考えたことによる。

さらに、我々はType IIのCo-Mo-S相の結晶性にも着目し、高結晶性化により次のメリットを期待した：①高結晶性であるため触媒の硫黄ポテンシャルが高く、Co-Mo-S相上の硫黄配位不飽和サイト（脱硫活性点）が硫化水素による吸着阻害を受けにくくなる、②配位硫黄の塩基性が高まり、硫黄化合物からのプロトン引き抜きによる脱硫反応促進や水素活性化に寄与しやすくなる、③配位硫黄の塩基性向上（近傍の硫黄配位不飽和サイトのLewis酸性低下）のため、脱硫反応が原料油中の塩基性芳香族化合物や窒素化合物の吸着阻害を受けにくくなる、などである。

このため、我々は、MoS₂の高分散化・低積層化・高結晶化・MoS₂エッジ相へのCo種の適正配位の鍵は触媒調製に用いる金属含有含浸溶液と考え、その調製法の構築に注力した（図6）。既に、MoポリアニオンやCoイオンが含まれる含浸溶液調製においてキレート剤（ニトリロ三酢酸、クエン酸^[7]、CyDTA^[8]等）の有効性が確認されていたが、我々は新たなキレート剤を見出し、さらに触媒調製における支配因子の抽出を図り、高性能のMo系触媒をラボスケールではあるが再現性良く調製できることを確認した。

4 アプローチとしての要素技術の深化と複合化

前述の3.までを、proof of principle 型の研究として進めていく場合、図7に示す三棘みの触媒研究（触媒設計・調製技術-触媒構造解析評価技術-触媒反応評価技術）からなる三位一体型）を行うのが一般的である。この三棘みの関係がぐるぐる回るとともに進化し、高性能の触媒開発に至るという流れである（ちょうど、コイル状のバネのような

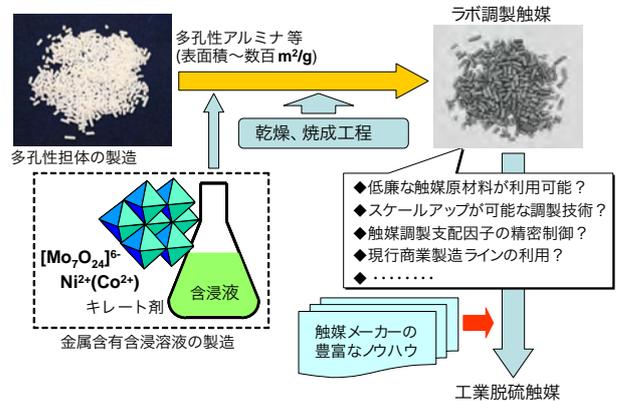


図6 新たな含浸液を用いた含浸法（従来法）による触媒調製法

流れ)。

例えば、ある考えの下に試作した触媒、あるいは入手した市販触媒を基に、最新の分析装置を取り込み触媒のキャラクター化を行い、得られた触媒構造と触媒の活性サイトを相関付け、触媒の高度化に向けた設計指針の提案に繋げるという一連の流れである。触媒の各種分析技術の進歩や触媒構造等の理論的な裏づけ (DFT計算等) に伴い、でき上がった触媒に関して得られる原子・分子レベルの情報は日進月歩の感があり、この三棘みの関係は進化しつつ、かつ成功している。しかし、工業触媒調製法の主流であり、ラボ調製でも汎用される湿式触媒調製に関しては、むしろ触媒ができ上がるまでの情報 (例えば、含浸液中の金属イオン、金属錯体、コロイド等の状態等) が不可欠であるが、でき上がった触媒に係る情報は必ずしも調製段階までフィードバックされていない。この調製部分は知財と直結する部分であるため、でき上がった触媒の情報と触媒調製に係る情報を結びつける役に立つ情報が開示されていないという表現がむしろ適切であろう。本研究は、触媒調製に用いる金属含有含浸液の調製、その含浸溶液中の金属イオン等の構造解析等、通常の固体触媒に係る三棘みの関係を溶液状態まで一段下げ、触媒調製過程を化学的側面に加えエンジニアリング的側面から見直したことに特徴がある。

我々は、ピーカースケールから工業規模触媒製造へスムーズに移行するためには次の条件が不可欠と仮定した。

- ①工業触媒材料が安価であり、工業触媒材料のロット等のブレを吸収できる含浸液調製法であり、スケールアップした触媒調製工程にも耐える品質管理が可能なこと
- ②現行脱硫触媒の商業生産ラインで受け入れられる触媒調製法であること

様々な検討の結果、ラボ調製ではあるものの、触媒調製支配因子の抽出を行うとともに、支配因子の制御技術の掘り下げを行い、触媒調製のレシピを構築するに至った。この後、産総研内で得られた成果を元に触媒メーカーと共同研究を実施し、産総研のレシピに様々な改善等が必要であることが判明したものの、大きな方向性には間違いがなかったことが確認された。共同研究を通して、工業触媒製造現場の生きたニーズに直接触れることができ、そのニーズに対しアカデミックな切り口からの対応を産総研で実施できたこ



図7 触媒開発の三位一体技術

とが、ラボスケールからのスケールアップが比較的容易に行えた最大の要因と思われる。

5 研究成果

5.1 開発触媒の性能

産総研で試作・開発したNiMo/Al₂O₃系触媒の脱硫性能を、通常の製油所の脱硫操作条件下 (反応温度=340 °C、反応圧力=4.9 MPa、LHSV=1.5 h⁻¹、H₂/Oil供給比=250 NL/l)、高圧流通式反応装置により評価した。この結果、直留軽油 (S=1.11 wt%、N=105 ppm) からサルファーフリー軽油 (S<10 ppm、N<1 ppm) を製造できることがわかった。

5.2 開発触媒の構造上の特徴

開発したNiMo/Al₂O₃ (硫化物) のTEM写真を図8に示す。MoS₂粒子の平均層長は約4.4 nmであり、平均積層数は約1.7である。TEMで観察されるMoS₂粒子は、従来型のNiMo触媒に比べて層長が短く、より高分散化していた。また、MoS₂粒子の積層数は、従来型のNiMo触媒に比べて、低積層型となっていた。以上より、当初の意図どおり、γ-Al₂O₃担体上のMoS₂粒子は高分散状態で、しかも低積層型で担持されていることが確認された。

開発したNiMo/Al₂O₃ (硫化物) の広域X線吸収微細構造 (Extended X-ray absorption fine structure, EXAFS) 解析を行い、MoS₂相の原子レベルの解析を行った。図9は、従来型NiMo/Al₂O₃触媒 (conv.) 及び開発NiMo/Al₂O₃触媒 (lab.) のMo K-edge EXAFSスペクトルのフーリエ変換図である。図右上の表には、カーブフィッティング法から求めた各触媒のMo原子周りの硫黄原子の配位数 (N) 及びMo-S結合の原子間距離 (R)、並びにMo原子周りのMo原子の配位数 (N) 及びMo-Mo結合の原子間距離 (R) を示す。双方の触媒共にMo-S及びMo-Mo結合の原子間

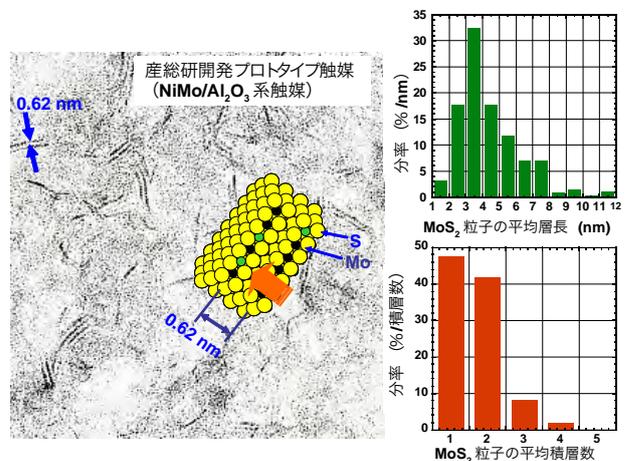


図8 開発したNiMo/Al₂O₃系触媒 (硫化物) のTEM写真及びMoS₂粒子の分散状態

距離が、それぞれ2.41 Å及び3.17 Åであり、同等のMoS₂ナノ構造が得られている。しかし、開発触媒では、Mo-Mo及びMo-S結合の配位数が増加した。前者の増加は、MoS₂の(002)面の中で高結晶化度域のサイズが大きくなっていることを示唆している。また、後者の増加は、MoS₂のユニットセルがより単結晶のセル構造に近づいたことを示唆している。一方、前述の図8のTEM写真からは、開発触媒のほうが従来型触媒に比べMoS₂粒子の層長が短くなっている。これらのことから、開発NiMo/Al₂O₃触媒（硫化物）ではMoS₂層長が短いにもかかわらず、MoS₂シートの結晶性が極めて高くなっている（ナノクリスタル状態）と推察される。以上より、当初の意図どおり、γ-Al₂O₃担体上のMoS₂粒子は高結晶化状態で担持されていることが確認された。

5.3 新規脱硫触媒LX-NC1の性能

この低積層型MoS₂ナノクリスタル構造の高機能化を設計コンセプトとした新規脱硫触媒が触媒メーカーで開発された（商品名：LX-NC1）。開発されたNiMo系脱硫触媒の性能を図10^[9]に示す。サルファーフリー軽油を現商業装置で製造するためには、S<50 ppm軽油対応の市販触媒（共同研究相手の脱硫触媒CDS-LX6）よりも反応温度換算で約10℃高活性の触媒が必要となるが、開発触媒LX-NC1はCDS-LX6に対して10℃を上回る17℃近い高活性を示し、軽油のサルファーフリー化が容易に達成できることが確認された。

開発触媒の活性安定性は工業触媒として最も重要な要素であるが、開発触媒LX-NC1の寿命評価試験（ベンチ装置）から、極めて高い安定性を有していることが確認された（硫黄分=7 ppmの軽油製造運転で、通油開始2ヶ月以降の活性低下率が約1.0℃/月）。

6 今後の展開

この新しい設計概念と高度な触媒調製技術を用い開発された軽油サルファーフリー対応触媒LX-NC1は、直留軽油からサルファーフリー軽油への低硫黄化を経済的、かつ効率

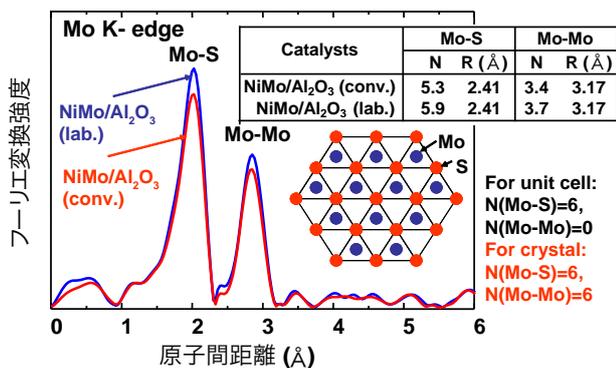


図9 開発したNiMo/Al₂O₃系触媒上のMoS₂粒子の局所構造

的に行うことのできる触媒であり、今後、我が国をはじめとして海外の石油精製各社のサルファーフリー軽油生産に十分答え得る触媒であると考えられる。サルファーフリー軽油の国内外導入により、硫黄被毒の問題が低減・克服された新規排ガス後処理技術等を含む新規自動車技術の早期の市場導入も加速され、ディーゼル排ガスの低減及びディーゼル機関の燃費向上（CO₂低減）に繋がると期待できる。

一方、軽油と同様にガソリンの硫黄規制も強化され、我が国では2008年からサルファーフリーガソリン（S<10ppm）に切り替わっている。プレミアムガソリンは以前からS<10 ppmであったため、レギュラーガソリンのS<10 ppm化が課題となっていた。レギュラーガソリンの主要基材は重油の流動接触分解（Fluid Catalytic Cracking）で得られる高オクタン価FCCガソリンであり、また、レギュラーガソリン中の硫黄分の多くはFCCガソリンに由来するため、FCCガソリンの低硫黄化と高オクタン価維持を同時に達成可能な脱硫技術が求められていた。従来から、①流動接触分解反応塔内で脱硫を行う方法、②FCCガソリンの深度脱硫を優先させ（オレフィン類の深度水素化も進行）、その後にアルキル化処理等によりオクタン価ロスを補う方法、③FCCガソリンに含有されるオレフィン類の水素化を最小限に抑え（オクタン価ロスの最少化）、チオフェン類やチオール類の脱硫を選択的に行う選択脱硫法、④FCCガソリンに含有されるオレフィン類と硫黄化合物のアルキル化反応を行い、生成した高沸点硫黄化合物を蒸留操作等で除去するアルキル化脱硫法、等が検討されてきているが、②及び③の脱硫技術が実用化されている。この内、③の脱硫技術は我が国で開発された技術である^[10]。しかし、レギュラーガソリンのオクタン価向上による燃費改善への影響等について我が国で検討が開始されており、そのオクタン価が欧州市場の95程度（我が国では90程度）まで引き上げられる可能性もある。

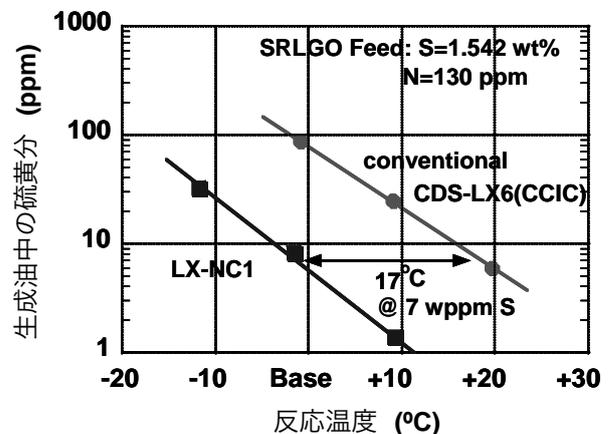


図10 共同開発した工業触媒LX-NC1の脱硫性能

このため、オレフィン類の水素化を最小限（例えば、オレフィン類水素化率<15%）にし、高い脱硫活性を与える脱硫触媒のニーズが今後益々高まる可能性がある。

FCCガソリンの脱硫選択性向上に向けては、主に、オレフィン類の水素化抑制の切り口から種々の検討が行われている。例えば、触媒担体の酸性を制御^[10]することにより、塩基性オレフィン類の触媒担体への吸着を弱め、オレフィン中の二重結合の移行による異性化や水素化を抑制する方法等。しかし、従来型脱硫触媒の多くはType I型のCo-Mo-S相（図4）が共存しており、硫化水素雰囲気下でも水素活性化や二重結合の水素化が起こり易いため、オレフィン類の水素化抑制には限界があると推察される。このため、脱硫触媒中のCo-Mo-S相（あるいはNi-Mo-S相）をType II型のみとし、しかも硫黄配位不飽和サイトあたりの脱硫活性を向上させ、さらには担体の固体酸性の適正化等を図ることができれば、FCCガソリンの脱硫選択性の更なる向上に繋がると期待される。海外ではFCCガソリンの硫黄濃度は数百～数千ppmあり（我が国の値より1～2桁高い）、脱硫選択性の向上に対するニーズは我が国以上に高い。我々は今回開発した軽油脱硫触媒の調製法をFCCガソリンの選択脱硫触媒の製造に展開^{[11][12]}し、開発技術の用途開拓を図りたい。

謝辞

軽油のサルファーフリー化脱硫触媒LX-NC1の製品化開発は、触媒化成工業株式会社（現、日揮触媒化成株式会社）との特許実用化共同研究で行われたものである。同社に深い謝意を表します。本開発脱硫触媒は、旧工業技術院東京工業試験所から今日に至るまで約40年以上に渡り継続されてきた研究の中から生まれたものであり、諸先輩方や旧西嶋研究室の西嶋昭生、佐藤利夫、島田広道、松林信行、今村元泰の諸氏に謝意を表します。

キーワード

サルファーフリー軽油、水素化脱硫触媒、触媒調製、キャラクターゼーション

参考文献

- [1] R.Candia, H.Topsøe, B.S.Clausen: *Proceedings of the 9th Ibero-american Symposium on Catalysis, Lisbon*, 211(1984).
- [2] PEC 幸手研究室：石油産業活性化センター「平成13年度新エネルギー・産業技術総合開発機構委託 石油汚染物質低減等技術開発成果報告書」(2002).
- [3] 藤川貴志，加藤勝博，中嶋伸昌，橋本 稔，桐山和幸，篠田清二：固体酸を付与したアルミナ系脱硫触媒の開発，石油産業活性化センター主催第18回技術開発研究成果発表会(2004).
- [4] 葎村雄二，鳥羽 誠，神田幸雄，三木康朗：NiMo/Al₂O₃

触媒を用いた一段反応による直留軽油のS-free化，石油学会第52回研究発表会講演要旨集，100(2003).

- [5] 特許第4061380号.
- [6] 特開2004-344725.
- [7] Y.Yoshimura, N.matsubayshi, T.Sato, H.Shimada and A.Nishijima: Molybdate catalysts prepared by a novel impregnation method. -Effect of citric acid as a ligand on the catalytic activities, *Applied Catalysis, A:General*, 79, 145-159(1991).
- [8] K.Hiroshima, T.Mochizuki, T.Honma, T.Shimizu and M.Yamada: High HDS activity of Co-Mo/Al₂O₃ modified by some chelates and their surface fine structures, *Applied Surface Science*, 121/122, 433-436(1997).
- [9] 井田 崇：軽油のサルファーフリー化技術，第12回触媒化成技術発表会(2004).
- [10] 畑中重人：FCCガソリンの選択的水素化脱硫，日石三菱レビュー，44(1), 24(2002).
- [11] U.S. Patent 7393807
- [12] PCT/JP2006/303801

(受付日 2008.5.19, 改訂受理日 2008.8.21)

執筆略歴

葎村 雄二（よしむら ゆうじ）

1980年京都大学大学院工学研究科博士課程化学工学専攻修了。同年、京都大学工学研究科研究生。1981年通商産業省工業技術院化学技術研究所入所、2001年から独立行政法人産業技術総合研究所研究グループ長。2007年から新燃料自動車技術研究センター新燃料製造研究チーム長。化技研入所後、エネルギー・環境関連触媒、特に輸送用液体燃料のクリーン化に係る触媒を基盤研究から応用研究まで幅広く捉え研究を実施。できるだけ「待ち伏せ」研究を目指している。文部科学大臣賞(2003)、産総研理事長賞(2006)等を受賞。本論文では主として触媒設計・調製、共同開発、特許作成を行った。

鳥羽 誠（とば まこと）

1985年東京大学大学院理学系研究科化学専攻修士課程修了。同年、通商産業省工業技術院化学技術研究所入所。1994年博士（工学）（東京大学）。2001年から独立行政法人産業技術総合研究所主任研究員。2007年から新燃料自動車技術研究センター新燃料製造チーム主任研究員。化技研入所後、天然油脂の化学工業原料化用触媒等の石油化学用触媒の研究を実施、産総研発足後は輸送用液体燃料のクリーン化に係る触媒研究に携わる。産総研理事長賞(2006)を受賞。本論文では主として触媒の構造解析、共同開発、特許作成を行った。

査読者との議論

議論1 本研究の特徴について

コメント（水野 光一）

脱硫という最終目標には、触媒の性能向上とともに蒸留などの技術も貢献する訳ですので、これらの技術選択肢を解析した上で触媒の高性能化に的を絞って研究開発を行い、よい成果が得られたのが本論文の特徴のひとつであると推察します。

したがって、原文の「・・・しかし、これまでの軽油のサルファーフリー化は必ずしも脱硫触媒の交換のみでの対応に至っておらず、依然として高性能脱硫触媒の開発に対する期待は大きい。・・・」は少し意味が分かりにくい。平易な説明にするため、現状のサルファーフリー化（硫黄分<10 ppm）について、(1)改良した脱硫触媒以外の手法の具体例を記述、(2)その欠点も記述、(3)故に触媒単独での脱硫性能の高い触媒が要望される理由、という記述にしては如何でしょうか？

回答（葭村 雄二）

ご指摘の通り、従来の低硫黄軽油（硫黄分<50 ppm）を製造する石油精製設備を用いてサルファーフリー軽油を製造するためには、反応器増設等の設備改造、高性能脱硫触媒への変更、原料自体の易脱硫性留分への変更、脱硫反応が進行し易い反応操作条件への変更、軽油基材の混合処理プロセス変更等を含めた総合的な対策が必要となります。しかし、反応設備改造に伴う設備投資コスト増、また、原料やプロセス変更等による石油製品バランス調整の必要性等の問題点も生じます。高性能脱硫触媒への変更は最も経済的な対策であり、高性能脱硫触媒に対する期待は益々高まっています。このため、軽油のサルファーフリー化手法についてまず説明し、その中で触媒技術の役割が明確になるよう本文を修正しました。

議論2 ガソリンの脱硫について技術目標について

コメント（水野 光一）

今後の展開の中で、開発技術がガソリンの選択脱硫に展開させた旨の記述がありますが、このパラグラフは「オレフィンの水素化を抑えると同時に脱硫性能を向上させる」ことが目的のようです。ガソリンで水素化抑制と脱硫向上を同時達成できる触媒が今まで未踏であり困難な技術であることが、あまり強調されていません。なぜ困難なのか、どうすれば可能なのかなど、文章を工夫して頂ければ読者にもわかり易いと思います。

回答（葭村 雄二）

レギュラーガソリンの主要基材は重油の流動接触分解（Fluid Catalytic Cracking）で得られる高オクタン価FCCガソリンであり、また、レギュラーガソリン中の硫黄分の多くはFCCガソリンに由来するため、FCCガソリンの低硫黄化と高オクタン価維持を同時に達成可能な脱硫技術が求められています。FCCガソリンの脱硫選択性向上に向けては、主に、オレフィン類の水素化抑制の切り口から種々の検討が行われています。例えば、触媒担体の酸性を制御することにより、

塩基性オレフィン類の触媒担体への吸着を弱め、オレフィン中の二重結合の移行による異性化や水素化を抑制する方法等。しかし、従来型脱硫触媒の多くはType I型のCo-Mo-S相（図4）が共存しており、硫化水素雰囲気下でも水素活性化や二重結合の水素化が起こり易いため、オレフィン類の水素化抑制には限界があると推察されます。このため、脱硫触媒中のCo-Mo-S相（あるいはNi-Mo-S相）をType II型のみとし、しかも硫黄配位不飽和サイトあたりの脱硫活性を向上させ、更には担体の固体酸性の適正化等を図ることができれば、FCCガソリンの脱硫選択性の更なる向上に繋がると期待されます。我々は今回開発した軽油脱硫触媒の調製法をFCCガソリンの選択脱硫触媒の製造に展開し、開発技術の用途開拓を図る予定です。

議論3 燃料精製技術の将来展開について

質問（水野 光一）

今回の触媒技術に係る成果は軽油のサルファーフリー化をターゲットとしたものであり、今後、ガソリン等のサルファーフリー化にも展開されるようですが、その他の用途開拓は可能でしょうか。

回答（葭村 雄二）

石油価格の高騰による輸送用燃料資源の多様化・安定供給ニーズや京都議定書対応等へのニーズから、バイオ燃料（将来的には非食糧系バイオマスを原料とするバイオ燃料）に対する期待が急速に高まっています。非食糧系油糧作物であるJatropha等の水素化脱酸素触媒技術による炭化水素製造に加え、バイオマス残渣等の熱化学変換法により得られる燃料油（バイオオイル）の水素化脱酸素触媒技術による炭化水素燃料製造等は、新燃料製造技術として期待が高まりつつあります。これらの反応系では、C-S結合の開裂を伴う水素化脱硫反応と異なり、C-O結合の開裂を伴う水素化脱酸素反応等が主要反応となりますが、固体触媒上のヘテロ原子除去機構には類似性もあります。このため、今回開発した脱硫触媒の改良等を通し、これらのバイオ系新燃料の製造技術にも挑戦していく予定です。