

製油所の水素化脱硫装置で使用された CoMo 系触媒に 堆積したコークの C K 吸収端 XANES 分析 C K-edge XANES analysis of coke on CoMo catalysts used in oil refinery's hydrodesulfurization unit

岩波睦修¹、木村信治¹、小出隆太郎¹、雨宮健太²

1 JX エネルギー株式会社、2 高エネルギー加速器研究機構

重油原料の一部を軽油へ転換するため重油原料 LCO(light cycle oil)を軽油原料 LGO(light gas oil)に混合して水素化脱硫(HDS)処理し軽油を製造すると、使用されている触媒は活性が急速に低下する。一方、別の重油原料 RDS-GO(residue desulfurization gas oil)を混合して処理すると、活性は緩やかに低下する。そこで、触媒活性低下の差異の原因を把握するため、種々の時間で HDS 処理した触媒に堆積したコーク(炭化物)の C K 吸収端 XANES 分析(@BL-7A)を行った。C K 吸収端 XANES スペクトルにおいて芳香族化合物の sp^2 炭素原子の $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移に帰属されるピーク(285eV)および $1s \rightarrow \sigma^*$ 遷移に帰属されるピーク(292eV 付近)が観測された(図 1)。 $1s \rightarrow \sigma^*$ 遷移ピークに対する $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移ピークの高さの比(π^*/σ^*)をコーク中の芳香族化合物の多環化程度の尺度とした。 π^*/σ^* が大きい程、芳香族化合物の多環化の程度が大きいと考えられる。LCO を混合した時は処理時間が増加すると、 π^*/σ^* が大きくなり、コーク中の芳香族化合物の多環化が進行すると推定された(図 2)。一方、RDS-GO を混合した時は処理時間が増加しても π^*/σ^* があまり大きくなり、芳香族化合物の多環化が進行しないと推定された。以上の結果から、重油原料を軽油原料に混合して HDS 処理した際、重油原料の種類により触媒堆積コーク中の芳香族化合物の多環化の程度が異なり、これが活性低下挙動に影響を与えると推定された。なお、本研究は経済産業省の補助金によりJPECが実施する技術開発事業の一環として行われた。

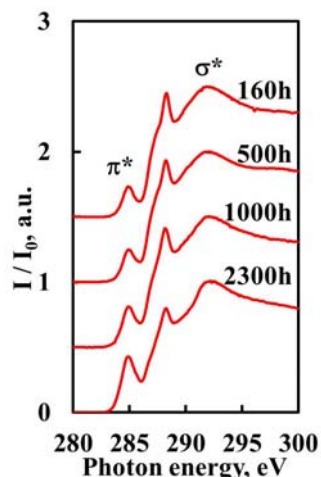


図 1 C K 吸収端 XANES スペクトル(LCO 混合)

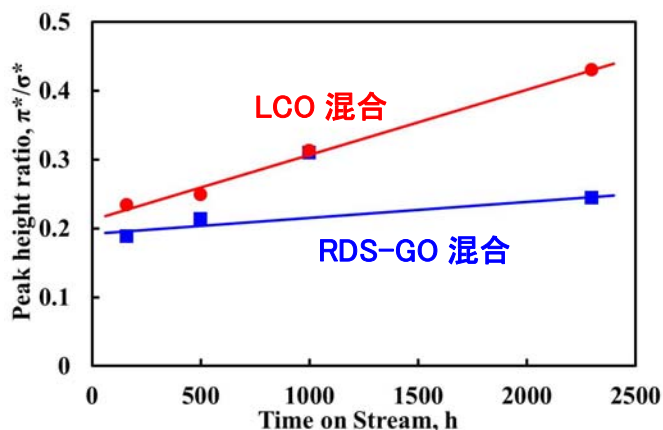


図 2 HDS 処理時間と π^*/σ^* の関係

光硬化樹脂ゲル中におけるセラミド分子集合体構造の熱履歴依存性

Thermal history dependence of the structure of ceramide molecular assembly in UV-curable resin gel

渡邊亮太¹、西村謙一¹、久保貴史¹、高橋 浩²
1 アルケア(株)、2 群馬大

最も普及している人工臓器は人工肛門(ストーマ)で、日本でも20万人程度の利用者がいる。それを取り付けるためのストーマ装具の接着面は、皮膚に直接接し、かつ、交換のために着脱を繰り返す必要がある。その刺激より、皮膚が炎症を起こすという問題がある。そこで、接着面のゲル自体の皮膚保護機能を持たすことを目指して、皮膚角質層の代表的細胞間脂質で皮膚のバリア機能の要と言われるセラミド[1]を、その接着面ゲルに配合する処方を、我々は検討して来ている。

アルケアで開発を進めているセラミド入りストーマ装具の接着面ゲルには、プレポリマー材料を加熱融解した後、紫外線(UV)光照射によって重合・硬化するゲルの使用を考えている。この製造過程においては、添加したセラミドも融解することになる。セラミドは、熔融状態から温度を下げる時冷却速度に依存して、安定相ではなく、準安定相に落ち、安定相の構造と異なる構造を取ることが知られている[2]。またセラミドが皮膚角質層に存在するときは、他の細胞間脂質成分とともにラメラ構造(二分子層構造)を取ることが知られている[1]。この構造を取ることが、皮膚のバリア機能には重要であるとの指摘もある。

そこで、本研究では、UV硬化ゲル中に10%程度セラミドを添加して、モデル接着面ゲルシートを作製して、熱履歴に応じて、ゲルシート内のセラミド分子集合体がどのような構造をとるかを、放射光 X 線回折実験で調べた。回折実験は、KEK-PFのBL6Aと10Cで行った。

加熱(約120°C)後すぐに室温に戻した試料では、小角・広角ともかなり幅広い回折ピークのみしか得られず、乱れた状況になっていることが分かった。また、その回折パターンは、セラミド単体のものとは異なっていて、ゲルの存在による何らかの影響が認められた。加熱後、一度60°Cの温度に数日間保った後に、室温に戻してから測定した試料では、鋭い回折ピークが小角・広角ともに得られた。明確にラメラ構造であった。他の熱履歴条件での結果、さらに熱測定の結果についても併せて報告する予定である。

[1] B. Forslind, M. Lindberg, "Skin, Hair, and Nails", Marcel Dekker, New York, (2004).

[2] H. Takahashi et al., *Trans. Mat. Res. Soc. Japan* (2015) **40**(1) 73-76.