

**Post treatment 法で調製した Co-Mo 脱硫触媒の
in-situ XAFS による局所構造解析**
**Local structure analysis of Co-Mo hydrodesulfurization catalysts prepared
by post-treatment method by means of in-situ XAFS**

久保田 岳志^a, 岡本 康昭^a, 奥村 和^b, 本間 徹生^c, 平山 明香^c
Takeshi Kubota^a, Yasuaki Okamoto^a, Kazu Okumura^b
Tetsuo Honma^c, Sayaka Hirayama^c

^a 島根大学総合理工学部, ^b 鳥取大学工学研究科, ^c (財)高輝度光科学研究センター

^a Department of Materials Science, Shimane University, ^b Chemistry and Biotechnology, Tottori University,
^c Japan Synchrotron Radiation Research Institute

現在, 燃料油中に含まれる硫黄分の除去のために Co-Mo 系複合硫化物触媒を用いた水素化脱硫処理が行われている。この Co-Mo 系触媒の活性向上のために, 修飾剤としてクエン酸を添加した担持触媒が研究されている。さらに我々の研究から, クエン酸の添加法が大きく触媒活性に影響することも明らかとなっている。しかし, 活性金属である Co や Mo にクエン酸がどのように作用し, 触媒活性を向上させるのかはまだ明らかになっていない。本研究ではクエン酸添加した Co-Mo 触媒の硫化処理過程における Co および Mo K 端 XAFS を測定し, 硫化処理による各活性成分元素の状態変化や調製法によるクエン酸添加効果の違いについて検討した。

キーワード: 水素化脱硫触媒, 石油精製, 触媒調製, クエン酸

【背景と研究目的】

水素化脱硫処理は燃料中の硫黄分を除去するためのプロセスであり、工業的には Co と Mo を活性成分とした硫化物触媒が用いられている。この Co-Mo 系複合硫化物触媒は、調製法の改良や各種化学種の添加により、触媒性能の向上が図られてきた。特にクエン酸(CA)をはじめとするキレート剤の添加は活性成分である Co を高分散化し、脱硫活性を大きく向上することが知られている。近年、我々は CA, Co, Mo の混合水溶液を用いて含浸担持する通常の調製法の代わりに、焼成した Co-Mo 触媒に CA 水溶液を含浸、乾燥することで非常に高活性な触媒を調製できることを発見した[1]。この調製法を以降、post-treatment(PT)法と記す。この調製法は特にホウ素を添加した触媒や Mo 高担持量の触媒で活性向上の効果が高く、高活性触媒の開発や使用済み触媒の再生など、多くの観点から実用化が期待できる。PT 法による高活性化の原因を明らかにするためには、触媒の予備硫化処理において、活性金属種の表面状態や分散性、硫化過程での状態変化の速度がどのように変化するかを的確に理解することが必須である。そこで CA 添加の有無、および調製法の違いによる触媒の活性種の状態変化を明らかにすることを目的に、硫化過程における触媒活性金属の in-situ XAFS 測定を行った。

【実験】

試料としてホウ素を添加した Co-Mo/B/Al₂O₃ 触媒およびクエン酸(CA)を PT 法, 共含浸法で添加した触媒を用いた(B:1.2%, Co:4%, Mo:8.7%, CA/Mo=2.0)。以後、クエン酸未添加の触媒を calcined, PT 法, 共含浸法で CA を添加した触媒を post-treatment, simultaneous とそれぞれ表す。Co および Mo K 端 XAFS 測定は加熱可能な石英製 in-situ セルを用いて透過法で行った。錠剤成形した触媒試料を測定セルに封じ、50ml/min の速度で硫化処理用の H₂S/H₂ ガス(H₂S: 10%)を流通させた。その後室温から 673K まで昇温し、10K の間隔で XAFS を測定した。前処理用ガスは BL14B2 に設置されたガス供給排気装置を通じて供給、処理された。XAFS の測定は Quick-XAFS モードによって行い、Co K 端では Si(111), Mo K 端では Si(311), 分光結晶をそれぞれ用いた。

【結果および考察】

Co-Mo/B/Al₂O₃ 触媒のチオフェン HDS 活性を比較した結果を表 1 に示す。共含浸法によるクエン酸の添加によって触媒活性は約 35%向上し、さらに PT 法では 60%もの活性向上効果が見られた。また、以前に報告した Co カルボニルを用いた CVD 法による潜在最大活性評価では、共含浸法で調製した触媒では活性が向上しなかったのに対し、PT 法により調製した触媒では 10%活性が増加した。この結果は、クエン酸を添加することで MoS₂ エッジサイトが完全に Co で修飾されること、さらに Co 硫化物クラスターの生成による MoS₂ エッジサイトのブロッキングが、PT 法では抑制されていることを示唆している[2]。

表 1. Co-Mo/B/Al₂O₃ 触媒および CA を共含浸法、PT 法で添加した触媒のチオフェン HDS 活性。

Catalysts	HDS activity / mmolg ⁻¹ h ⁻¹	
	Co-Mo	CVD-Co/Co-Mo ^{a)}
calcined	2.5	2.8
simultaneous	3.4	3.4
post-treatment	4.0	3.6

a)Co カルボニルを用いた CVD 処理によって評価された潜在最大活性[3]

表 2 に、硫化処理後の各触媒の Mo K 端 EXAFS 解析結果を示す。いずれの触媒においても Mo-Mo 配位数は大きく変化しないことから、この担持量では、MoS₂ の粒子径は調製法によって変わらないと考えられる。

表 2. 硫化処理後の Co-Mo/B/Al₂O₃ 触媒の Mo K 端 EXAFS 解析結果から得られた構造パラメータ。

Catalysts	shell	N	R/nm	ΔE/eV	σ/10 ⁻³ nm	Rf/%
calcined	Mo-S	5.2±0.2	0.241±0.0003	-1.6±0.6	7.5±0.4	1.0
	Mo-Mo	2.6±0.3	0.316±0.0006	0.06±1.5	7.5±0.8	
simultaneous	Mo-S	5.9±0.2	0.241±0.0003	-1.8±0.6	7.9±0.4	0.93
	Mo-Mo	2.9±0.4	0.316±0.0006	1.2±1.4	7.9±0.8	
post-treatment	Mo-S	5.8±0.2	0.241±0.0003	-1.6±0.6	7.7±0.4	0.95
	Mo-Mo	2.7±0.3	0.316±0.0005	1.2±1.3	7.5±0.8	

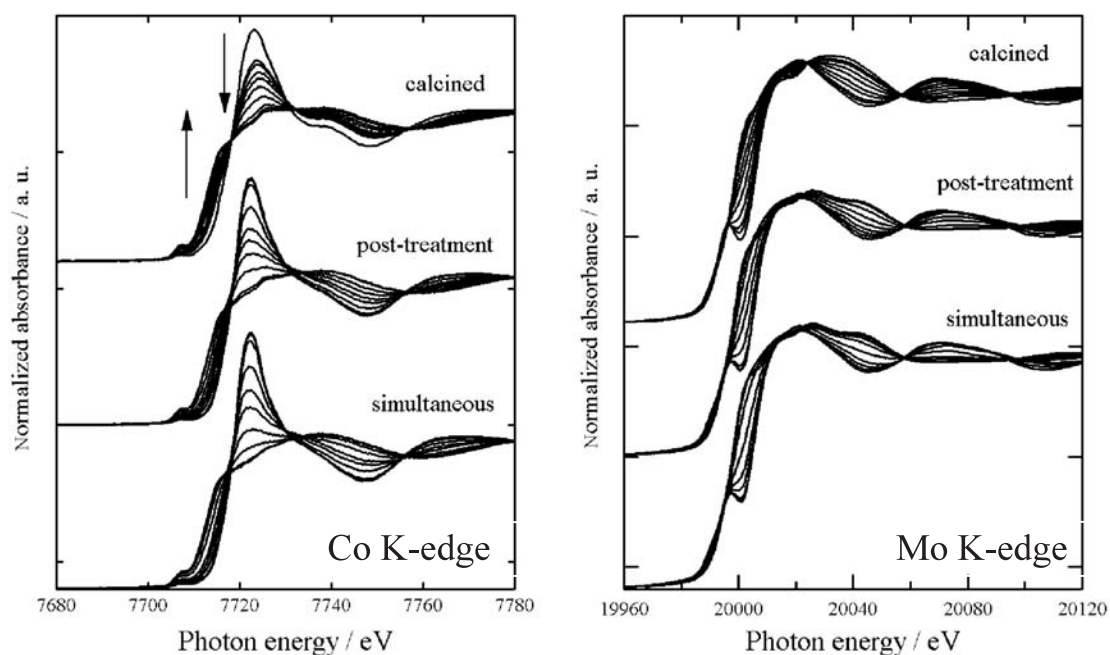


図 1. Co-Mo/B/Al₂O₃ 触媒の硫化処理過程の XANES スペクトル。左：Co K 端，右：Mo K 端。

触媒の硫化処理過程の Co K 端 XANES を比較した結果を図 1 に示す。いずれの触媒においても硫化処理前のスペクトルには、酸化物種に特徴的な鋭い white line が現れているが、クエン酸未添加の触媒では室温での H₂S/H₂ 流通によりその強度は大きく減少した。しかし、クエン酸添加した触媒では同条件下ではスペクトルにほとんど変化が見られなかったことから、室温付近での Co の硫化が抑制されていることがわかった。また、Co を含浸した後に焼成処理を経由した場合には 673K ではアルミナ担体に取り込まれた Co が完全には硫化されずに残存することが示唆された。

Co K 端の測定と同条件で硫化処理を行った触媒の各温度における Mo K 端 XANES を比較した結果を同じく図 1 に示す。硫化前の触媒の XANES を標準化合物のものと比較したところ、Mo-CA 錯体およびポリモリブデート種の形成が示唆された。図 1 の両吸収端のスペクトルにおいて、硫化処理温度とともに系統的なスペクトルの変化がみられること、さらに Co K 端では 7718, 7730, 7757 eV に、Mo K 端では 20057, 20096 eV に等吸収点がみられることから、パターンフィッティングによって各硫化温度における Co および Mo の硫化度を求めた。

硫化温度に対して Co および Mo の硫化度をプロットした結果を図 2 に示す。white line の強度から予想されたように、Co 側では CA の添加によって 500K 以下での硫化が強く抑制されることが示された。また、Co 側からは CA の添加方法による大きな違いはみられなかった。一方、Mo 側では CA を添加することで Mo-CA 錯体の形成により結晶性 MoO₃ が減少し、硫化速度が向上することが予想されたが、図 2 に示すように、Mo の硫化も Co と同様にクエン酸添加によって抑制されることが明らかとなった。さらに、PT 法と共含浸法とを比較すると、PT 法では室温から 473K の温度領域での硫化の進行が速いことがわかった。以上の結果から、共含浸法に比較して PT 法では高い活性を示す触媒が調製できる原因として、低温域における Mo の硫化を促進し、一方では Co の硫化を抑制することで活性種である Co-Mo-S 相を効果的に形成していることが示唆される[4]。

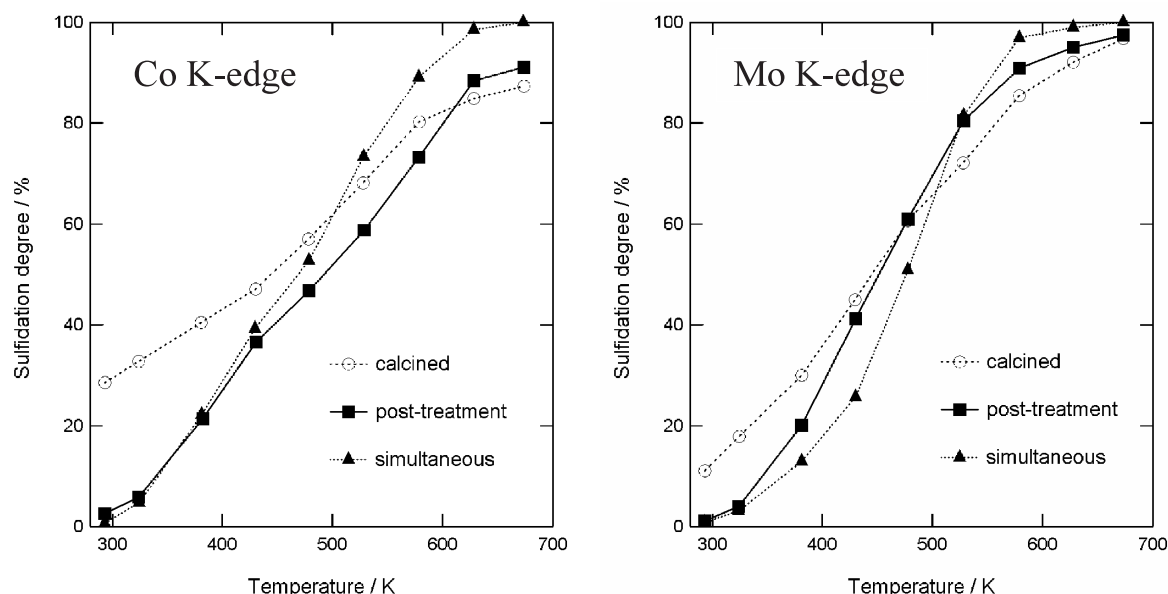


図 2. Co-Mo/B/Al₂O₃ 触媒上の Co(左)と Mo(右)の硫化度と温度の関係。

【今後の課題】

今回の実験では XANES によって各成分元素の硫化度を比較し、CA 添加効果を検討したが、PT 法により Mo の硫化速度が向上した原因については不明であった。今後、EXAFS を用いた硫化前後の触媒の局所構造解析や PT 法における調製条件 (CA 量、金属担持量、焼成温度) が硫化速度に与える影響を調べ、これらの問題を解決する必要があると考えられる。

【参考文献】

- [1] N. Rinaldi, Usman, K. Al-Dalama, T. Kubota and Y. Okamoto, Appl. Catal. A, 360 (2009) 130.
- [2] Usman, T. Kubota, I. Hiromitsu and Y. Okamoto, J. Catal., 247 (2007) 78.
- [3] Y. Okamoto, K. Ochiai, M. Kawano and T. Kubota, J. Catal., 222 (2004) 143.
- [4] T. Kubota, N. Hosomi, K. K. Bando, T. Matsui and Y. Okamoto, Phys. Chem. Chem. Phys., 5 (2003) 4510.