

令和元年 8月30日現在

機関番号：10103

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17940

研究課題名(和文) 重油の効率的脱硫のための新しい調製概念に基づくリン化ロジウム系触媒の開発

研究課題名(英文) Development of highly active rhodium phosphide-based hydrodesulfurization catalyst

研究代表者

神田 康晴 (Kanda, Yasuharu)

室蘭工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：70447085

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、Rh-Pに第2金属Mを添加したRh-M-P系脱硫触媒を開発することを目的とした。Rh-P触媒にPtおよびNiを添加することで、C-S結合開裂能が向上した。Sabatierの原理に従うと、Pt添加が効果的であった理由は、RhよりもPtとSとの結合が強いことで説明できた。一方で、M-S結合がRhと同程度のNiを添加することでも、C-S結合開裂能の高い触媒が得られた。この理由について検討するため、PtおよびNiを添加したRh-P触媒のキャラクタリゼーションを行った。Rh-Ni-PおよびRh-Pt-Pで異なる触媒特性が見られたのは、加えた第2金属の状態が違うことが原因として考えられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Rhの硫化物であるRh₂S₃はRuの硫化物であるRuS₂よりもM-S結合が弱い。そこで、Rh₂PにRh-Sよりも強いM-S結合エネルギーを有する金属を少量添加する。これにより生成する活性点構造は、Rh₂Pの高い水素化能を保ったまま、M-S結合エネルギーの平均値が適切になることでC-S結合解裂能が向上し、高いHDS活性を発現するとの着想に至った。本研究により開発する触媒は、近い将来の重油の低硫黄化を可能にするだけでなく、数十年後に到来する石油代替物質である超重質油の水素化精製に適用することも視野に入れたものである。

研究成果の概要(英文)：Development of highly active second metal-added Rh-P (Rh-M-P) catalyst was studied. Addition of Pt and Ni enhanced the C-S bond cleavage ability of Rh-P catalyst. According to the principle of Sabatier, effective Pt addition for C-S cleavage activity can be explained by that Pt-S bond is stronger than Rh-P bond. The Rh-Ni-P catalyst showed higher C-S cleavage activity than Rh-P catalyst. However, this results cannot be explained by the principle of Sabatier. The characterization results indicate that different catalytic properties of Rh-Pt-P and Rh-Ni-P would be explained by different state of second metals.

研究分野：触媒化学・環境化学

キーワード：リン化ロジウム 水素化脱硫反応 触媒

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、国際海事機構(IMO)により船舶からの硫黄酸化物(SO_x)排出量規制が低減されているが、実際には燃料である重油中の硫黄分規制値が強化されている。現在、船舶燃料中の硫黄分規制値は、指定海域においては0.1wt%まで低減されているが、一般海域では3.5wt%と非常に高い。この一般海域での規制値が2020年には0.5wt%まで大幅低減される。一方で、IMOは硫黄含有量の高い燃料を使用しても、排ガス処理装置を用いることでSO_xを除去すると低硫黄化した燃料を用いた場合と同等であると認めている。しかし、処理装置の搭載はスペース、コスト、メンテナンス性など多くの課題がある。したがって、船舶用燃料として使用される重油からの高度な脱硫技術の開発が必要である。

2. 研究の目的

工業的に石油系燃料の水素化脱硫(HDS)プロセスに使用されているCoMoS系触媒は多くの研究により活性点構造が解明されてきており、長い年月をかけて高性能化されている。しかし、言い換えると著しい性能向上は難しいため、CoMoS触媒よりも高性能な新規脱硫触媒の開発が必要である。新規脱硫触媒としては窒化物、炭化物、リン化物などが候補に挙がっており、とくにリン化ニッケル(Ni₂P)触媒はCoMoS触媒よりも高いHDS活性を示すと報告されている。最近、研究代表者はリン化ロジウム(Rh₂P)がNi₂P触媒を上回る活性を示すことを世界に先駆けて報告した。

一般に、石油系燃料からの脱硫は触媒を用いた水素化脱硫(HDS)プロセスにより行われている。重油は4,6-ジメチルジベンゾチオフェン(4,6-DMDBT)のような難脱硫性硫黄化合物を多く含むため、その脱硫は非常に困難である。4,6-DMDBTのHDS反応は、S原子近傍に存在するメチル基が立体障害を引き起こすため、芳香環の水素化や異性化により立体障害を軽減することで効率的に行うことができる。異性化反応は固体酸触媒上で起こるが、炭素析出により著しく活性が低下する。そのため、水素化ルートでHDS反応を行うことが望ましい。さらに、重油は多環芳香族を多く含んでおり、燃焼後の粒子状物質(PM)の発生量が多い。以上のことから、重油の脱硫に対して高活性な触媒の開発には「高い水素化能」がキーワードになる。

本研究では、高い水素化能を有するRh₂Pに添加する最適な第2金属(M)とその最適添加量(X)について検討し、高いHDS活性を示すM_xRh_{2-x}P触媒を開発することを目的とする。さらに種々のキャラクタリゼーションを詳細に行い、高い活性を発現する活性点構造についての知見を見出すことで、新規触媒材料の基礎化学における先導的成果を得る。

3. 研究の方法

チオフェンのHDS反応は常圧で行うことができ、分析時間も短いため、短期間で多くの結果が得られる。それぞれの金属Mに対する最適添加量Xと最適還元温度を見出すため、還元温度と種々の触媒のHDS活性の関係を詳細に検討した。さらに、高度な重油の脱硫の際に重要な4,6-DMDBTのHDS反応も行うことで、開発した触媒の活性を評価した。

種々の方法により、触媒のキャラクタリゼーションを行った。リン化物の生成と還元温度の関係を明らかにするため、X線回折装置を用いてXRDパターンおよび昇温還元(TPR)プロファイルを測定した。Rh-M-P/SiO₂触媒の活性点に関する情報を得るため、一酸化炭素吸着量、一酸化炭素吸着後の赤外線吸収スペクトル(FT-IR)およびRh K-edge XAFSスペクトルを測定した。さらに、添加した金属Mの状態についても知見を得るため、Ni K-edgeおよびPt L3-edgeのXAFS測定を行った。

4. 研究成果

シリカ担持リン化ロジウム触媒に金属Mを添加したRh-M-P触媒を調製し、チオフェンの水素化脱硫(HDS)反応に対する活性とC-S結合開裂能を評価した。Rh-P系触媒において、リン酸の還元によるリン化ロジウムの生成とシンタリングが同時に起こるため、HDS活性には最適な還元温度が存在することを明らかにしている。そこで、金属Mに第四周期金属を用いた触媒のHDS活性に対する最適還元温度について検討を行った。Rh-P触媒では550℃で水素還元をすると最高のHDS活性を示したが、工業的に脱硫触媒として広く使用されているCoとNiをRh-P触媒に添加すると、最適還元温度はそれぞれ500℃、450℃となった。これらのRh-M-P触媒のHDS活性はRh-P触媒よりも低かったが、中間生成物であるテトラヒドロチオフェン(THT)の生成量は少なかった。したがって、CoおよびNiの添加によりRh-P触媒のC-S結合開裂能は向上させることができたといえる。しかしながら、第四周期金属の添加によりRh-P触媒のHDS活性は低下したため、さらに貴金属の添加効果について検討した。貴金属としてはIr、RuおよびPtを使用した。Irを添加した触媒では著しくHDS活性が低下したが、わずかにTHT生成量が減少した。Rh-Ru-P触媒は還元温度450℃で処理することで最大のHDS活性が得られた、この活性はRh-P触媒よりも低かった。なお、この触媒はRh-P触媒よりも高いC-S結合開裂能を示した。さらに、Rh-P触媒にPtを添加すると最適還元温度は600℃と他の触媒よりも高かったが、HDS活性はほとんど低下しないことがわかった。また、Ptの添加によりTHTの生成量も減少したことから、Rh-P触媒に添加する金属としてはPtが適切であると判断された。

そこで、第2金属添加リン化ロジウム触媒のキャラクタリゼーション(XRD、昇温還元(TPR)、CO吸着IR、in-situ XAFS)を行った。第2金属として第4周期金属(Ni、Co、Fe、Mn)を添加し

た Rh-M-P 触媒の TPR プロファイルを測定したところ、Rh-Ni-P 触媒では他の触媒よりもリン酸種の還元が低温側で見られた。この触媒は他の触媒よりも低い還元温度で高い活性が得られることを明らかにしており、本結果はこの結果とも一致する。一方で、Pt を添加した Rh-P 触媒の TPR プロファイルは、ほとんど Rh-P 触媒と変わらないことがわかった。さらに、SPring-8 の BL01B1 において、これらの触媒の in-situ Rh-K edge XAFS 測定を行った。Rh-Ni-P 触媒は低い還元温度(450)でも、Rh-P 触媒よりもリン化ロジウム生成割合が高いことがわかった。これは、HDS 活性の最適還元温度が低かったことと、TPR の結果とも一致する。これに対して、HDS 活性に対する最適な還元温度(600)で処理した Rh-Pt-P 触媒では、リン化ロジウムの割合は最高となった。以上のことから、Rh-Pt-P 触媒が高い C-S 結合開裂能と HDS 活性を示したのは、リン化度が高かった可能性が原因の一つとして考えられる。

さらに、これらの触媒を用いて難脱硫化化合物である 4,6-ジメチルジベンゾチオフェン(4,6-DMDBT)の HDS 反応を行い、さらに触媒特性の評価を行った。反応温度 330 、水素圧 4.0MPa で Rh-Ni-P 触媒は Rh-P 触媒と同等の HDS 活性を示した。さらに Rh-P 触媒に Ni を添加すると、水素化された中間体の収率が低下し、C-S 結合の開裂能が向上していることを明らかにした。一方、Rh-P 触媒に Pt を添加すると、水素化された中間体の収率が増加し、C-S 結合開裂能ではなく、水素化能が向上する傾向が見られた。

また、Ni および Pt 側から見た XAFS 測定(Ni-K edge および Pt-L3 edge)もを行い、活性点構造を解析した。水素還元後の Rh-Ni-P 触媒では、Ni 種として $Ni_2P_2O_7$ が最も多く、金属 Ni、 Ni_2P の順にその存在量が減少した。さらに、Rh-Pt-P 触媒では、600 で水素還元後に金属 Pt および PtP_2 以外の状態の Pt 種が存在しており、これは PtP_2 以外のリン化物種と考えられた。

以上のことから、Rh-Ni-P および Rh-Pt-P で異なる触媒特性が見られたのは、加えた第二金属の状態が違うことが一つの原因として考えられた。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

1. Y. Kanda, K. Kawanishi, T. Tsujino, A. MFM Al-otaibi, Y. Uemichi, Catalytic Activities of Noble Metal Phosphides for Hydrogenation and Hydrodesulfurization Reactions, *Catalysts*, 8, 2018, 160
DOI: 10.3390/catal8040160

〔学会発表〕(計 13 件)

1. 齊藤凌, 上道芳夫, 神田康晴, 重質油の水素化脱硫に有効なリン化ロジウム系触媒の開発, 化学系学協会北海道支部 2019 年冬季研究発表会, 2019
2. 辻野太紀, 川西滉太, 上道芳夫, 神田康晴, 第 4 周期金属添加リン化ロジウム触媒を用いた水素化脱硫反応, 第 48 回石油・石油化学討論会, 2018
3. Y. Kanda, K. Kawanishi, A. MFM Al-otaibi, T. Tsujino, Y. Uemichi, Catalytic performance of rhodium phosphide for hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene, TOCAT 8, 2018
4. Y. Kanda, T. Tsujino, R. Saito, Y. Uemichi, Effect of transition metal addition on hydrodesulfurization activity of rhodium phosphide catalyst, JSED2018, 2018
5. 齊藤凌, 上道芳夫, 神田康晴, リン化ロジウム触媒の C-S 結合開裂能に対する貴金属の添加効果, 化学系学協会北海道支部 2018 年冬季研究発表会, 2018
6. 辻野太紀, 上道芳夫, 神田康晴, リン化ロジウム触媒の水素化脱硫活性に与える第 4 周期金属の添加効果, 化学系学協会北海道支部 2018 年冬季研究発表会, 2018
7. 辻野太紀, 上道芳夫, 神田康晴, 重油の効率的脱硫を指向したリン化ロジウム触媒の調製, 第 47 回石油・石油化学討論会, 2017
8. 齊藤凌, 上道芳夫, 神田康晴, 貴金属添加リン化ロジウム触媒の水素化脱硫特性, 第 47 回石油・石油化学討論会, 2017
9. 辻野太紀, 齊藤凌, 上道芳夫, 神田康晴, リン化ロジウム触媒の水素化脱硫特性に対する第 2 金属の添加効果, 第 120 回触媒討論会, 2017
10. 辻野太紀, 上道芳夫, 神田康晴, 第 4 周期金属添加リン化ロジウム系脱硫触媒の C-S 結合開裂能, 日本化学会北海道支部 2017 年夏季研究発表会, 2017
11. 齊藤凌, 上道芳夫, 神田康晴, Sabatier の原理に基づく高性能なリン化ロジウム系脱硫触媒の開発, 日本化学会北海道支部 2017 年夏季研究発表会, 2017
12. 辻野太紀, 上道芳夫, 神田康晴, リン化ロジウム触媒の水素化脱硫活性に対する第 4 周期金属添加の影響, 化学系学協会北海道支部 2017 年冬季研究発表会, 2017
13. 齊藤凌, 上道芳夫, 神田康晴, 貴金属添加リン化ロジウム触媒による水素化脱硫反応, 化学系学協会北海道支部 2017 年冬季研究発表会, 2017

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：辻野 太紀

ローマ字氏名：Taiki Tsujino

研究協力者氏名：齊藤 凌

ローマ字氏名：Ryo Saito

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。