

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：10103

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05577

研究課題名(和文)新規脱硫触媒の耐硫黄性評価方法の開発と耐硫黄性発現のメカニズム解明

研究課題名(英文) Development of evaluation method for the sulfur tolerance of new desulfurization catalysts and its mechanism for the origin of sulfur tolerance properties

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、硫化水素を用いた昇温硫化(TPS)法により貴金属リン化物触媒の耐硫黄性を評価した。リン化物が生成しやすい条件で触媒を処理すると、硫化水素の消費量が少なくなり、さらにピークが高温側へシフトしたことから、リン化により高い耐硫黄性を示す傾向を見いだした。なお、この定量値は他の研究グループが報告した値に近く、TPS法は定性的かつ定量的に優れた方法であることを明らかにした。さらに、二酸化硫黄を用いたTPSプロファイルの測定結果は、硫化水素よりも著しく消費量が少なかった。硫化水素は触媒表面に解離吸着し、解離吸着したSが触媒の内部に拡散しにくいいため、リン化物触媒は高い耐硫黄性を示したと考えた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、定性的かつ定量的な両面で触媒の耐硫黄性を評価することが可能な昇温硫化(TPS)法を開発した。この方法では、定量と定性の一方のデータにとらわれることなく、触媒の真の耐硫黄性を評価できる優れた方法である。この方法の開発が学術的に最も大きな成果である。また、触媒は非常に広く工業的に使用されており、とくに石油精製における水素化脱硫プロセスでは、硫化水素が生成物として発生している。したがって、触媒の耐硫黄性を詳細に評価できる本法を工業的な触媒へ展開することで、研究成果を社会に還元できると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, the sulfur tolerance of noble metal phosphide catalysts was evaluated by the temperature-programmed sulfurization (TPS) method using hydrogen sulfide. In the TPS profiles of the catalyst pretreated under conditions that favor the formation of phosphides, the consumption of hydrogen sulfide amount decreased and the peak for hydrogen sulfide consumption shifted to the higher temperature, indicating that phosphide possess a high sulfur tolerance properties. The quantitative value was close to those reported by other research groups, demonstrating that the TPS method is a superior method to evaluate sulfur tolerance of catalyst. Furthermore, TPS profile using sulfur dioxide showed a significantly lower consumption than that of hydrogen sulfide. These results revealed that the phosphide catalyst showed high sulfur tolerance because S formed from dissociatively adsorbed hydrogen sulfide does not easily diffuse into the noble metal phosphide particles of the catalyst.

研究分野：触媒化学

キーワード：耐硫黄性評価 昇温硫化法 貴金属リン化物触媒 硫化水素

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

重油の硫黄分低減のため、水素化能の高い貴金属が 0 価の状態となる貴金属リン化合物が水素化脱硫(HDS)触媒として有望視されている。貴金属リン化合物の高い HDS 活性は高い耐硫黄性に起因すると考えているが、耐硫黄性の詳細は不明である。従来の耐硫黄性評価法では定性的または定量的な評価しかできないため、これらを同時に測定する方法の開発が重要である。本研究では、貴金属リン化合物触媒の耐硫黄性を昇温硫化法で定性的かつ定量的な観点で評価し、この触媒が高い HDS 活性を示す理由を耐硫黄性の観点から解明する。また、この触媒における耐硫黄性の発現メカニズムも明らかにし、さらに高い耐硫黄性を有する触媒の開発につなげたい。

2. 研究の目的

リン化ロジウムの高い水素化脱硫活性は高い耐硫黄性に起因すると考えられているが、その詳細は明らかにされていない。昇温硫化(TPS)法は硫化水素を含むガス中で CoMo 触媒などを昇温し、硫化水素の消費が多くなる温度から、硫化物触媒を得るための最適処理条件を見出す方法であり、TPS プロファイルから硫化水素消費量が定量可能である。貴金属リン化合物のように硫化しにくい触媒の TPS プロファイルを測定すると、触媒のわずかな硫化挙動が定性的かつ定量的に評価でき、耐硫黄性を詳細に評価できる新たな方法になると着想した。本研究では、新たな耐硫黄性の評価法として TPS に着目し、リン化ロジウムに代表される貴金属リン化合物触媒の硫化水素に対する耐硫黄性を定性的かつ定量的な観点で評価することで、この触媒が高い HDS 活性を示す理由を耐硫黄性の観点から解明する。さらに、金属リン化合物触媒の耐硫黄性発現のメカニズムも明らかにする。

3. 研究の方法

以下の(1)～(5)の手法により、研究を行った。

(1) TPS プロファイルの測定条件の最適化：硫化水素ガス濃度、バランスガス、昇温速度などの測定条件を最適化する。

(2) Rh-P 触媒の耐硫黄性評価：リン化ロジウムの生成量に対して影響力が大きい P 担持量および還元処理温度が異なる Rh-P 触媒の耐硫黄性を評価し、リン化ロジウムの生成と耐硫黄性の関係を明確にする。さらに、HDS 活性に与える耐硫黄性の影響も明らかにする。

(3) TPS プロファイルからの定量値の妥当性評価：水素と硫黄になる硫化水素の分解反応がほとんど起こらない 300～400 で硫化処理した貴金属リン化合物触媒中に含まれる S 量を元素分析により求め、TPS プロファイルから求めた S 消費量の定量値と比較することで、定量結果の妥当性について評価する。

(4) 他の貴金属リン化合物触媒の耐硫黄性評価：Rh-P 触媒と同様に Ru-P、Pd-P、Pt-P 触媒の耐硫黄性も詳細に評価し、体系化する。

(5) 異なる硫黄化合物に対する耐硫黄性の評価：還元雰囲気で生成する硫化水素のみならず、酸化雰囲気で生成する二酸化硫黄に対する耐硫黄性も評価する。これにより、異なる硫黄化合物に対しても耐硫黄性が確認でき、耐硫黄性発現メカニズムを解明する手掛かりになる。また、二酸化硫黄と硫化水素に対する触媒の耐硫黄性を評価した例はほとんどなく、耐硫黄性触媒の開発に役立つ知見が得られる。

4. 研究成果

初年度は、まず、触媒の昇温硫化(TPS)プロファイルの測定条件(測定波長、測定温度範囲、硫化水素(H₂S)と共存するガス種)を検討した。H₂S の極大吸収波長は 200 nm 付近にあるが、この近辺で測定を行うとベースラインの乱れが大きく、定量を行う際に問題になると考えた。そこで、極大吸収波長と比べると感度は落ちるが、ベースラインの安定性と適度な吸光度を確保できる 230 nm が測定条件として適当と判断した。この測定条件でシリカ担持ロジウム触媒の TPS プロファイルを 30 から 800 までの範囲で、H₂S-N₂ を用いて測定した。その結果、60 付近に H₂S の脱離による負のピークが確認でき、100 以降では徐々に H₂S 消費量が増加することがわかった。また、400 付近で H₂S 消費量は最大となった。これ以降、温度を上げると緩やかに H₂S 消費量が増加する傾向が見られ、これは P/SiO₂ や SiO₂ では見られなかったことから、H₂S の分解反応(H₂S → H₂ + S)に由来するものであることを確認した。これより、測定温度範囲は、400 付近の H₂S の消費ピークを明確に確認できるよう 600 までとするのが適当と判断した。

さらに、H₂S と共存するガス種の影響について検討をした。共存ガスとしては H₂ と N₂ を使用したが、H₂ 共存下での H₂S 消費量は N₂ 共存下での H₂S 消費量よりも少なく、耐硫黄性評価の観点から

は N_2 が適当と判断した。さらに、P を添加した Rh 触媒 (P/Rh 比 = 0.5 ~ 2.0) の TPS プロファイル を測定した。P 添加量の増加および触媒の還元処理温度を向上させると、 H_2S の消費量が減少する傾向が見られた。

2 年度目は、昨年度に引き続き Rh-P 触媒の昇温硫化 (TPR) プロファイル を測定することで耐硫黄性を評価した。P/Rh 比の異なる Rh-P 触媒の TPS プロファイル より、触媒の還元温度を高くすることで、 H_2S 消費量の減少と、 H_2S 消費のピーク温度が低温側にシフトすることがわかった。また、Rh-P 触媒の還元温度が高くなると XRD パターンにおける Rh のピーク強度が減少し、 Rh_2P のピーク強度が増加した。これらの結果から、 Rh_2P が生成することで Rh-P 触媒の耐硫黄性が向上することが明らかとなった。さらに、TPS プロファイルの面積から H_2S 消費量を定量した。標準物質として用いた CuO の TPS プロファイルの面積を基準とし、Rh-P 触媒の TPS プロファイルで消費された H_2S を定量した。この際の上限度は H_2S の分解反応 ($H_2S \rightarrow H_2 + S$) がほとんど起こらず、水素化脱硫反応が行われる 350 とした。P/Rh 比が 1.0 以上の触媒で還元温度を上げることで H_2S 消費量は著しく減少することが明らかとなった。また、P/Rh 比が 1.5 および 2.0 の触媒では、還元温度を 350 から 450 にすることで H_2S 消費量は著しく減少した。さらに、XRD パターンで観察された Rh_2P のピーク強度に対して H_2S 消費量をプロットすると、 Rh_2P のピーク強度が高い触媒は高い耐硫黄性を示すことがわかった。さらに、水素化脱硫反応に対して Rh-P 触媒に続いて高い活性を示した Pd-P 触媒の TPS プロファイル を測定し、耐硫黄性を評価した。その結果、Rh-P 触媒と同様に、P/Pd 比および還元温度が高い触媒では H_2S 消費量が少なく、高い耐硫黄性を示すことが明らかとなった。

3 年度目は、昇温硫化 (TPS) プロファイルでの H_2S 消費量の定量結果の妥当性について評価した。 H_2S 消費量は CuO を基準として定量した。P 添加量の異なる Rh-P 触媒の H_2S 消費量は P/Rh 比の増加および触媒の還元温度に伴って著しく減少することがわかった。また、XRD で単相の Rh_2P が生成する P/Rh 比が 1.0 の Rh-P 触媒の H_2S 消費量は Rh 触媒のおよそ 1/5 であった。Busseil らが報告している硫化処理後の Rh_2P 触媒 (P/Rh = 0.75) に含まれる硫黄量 (J. Catal. 276, 249 (2010)) と比較すると、本研究で得られた P/Rh 比に対する H_2S 消費量の関係とよく一致していたため、本研究による TPS プロファイルの定量評価結果は妥当であると判断した。さらに、 H_2S-N_2 により Ru-P 触媒の耐硫黄性について評価した。還元した Ru 触媒では、 H_2S 消費量はほとんど見られなかったため、高い耐硫黄性を有していることがわかった。一方で、還元処理していない Ru 触媒では H_2S 消費量は非常に多く、硫化されやすいことがわかった。Ru-P 触媒の P/Ru 比を増やすと、著しく H_2S 消費量は減少する傾向が見られた。

さらに SO_2-N_2 中で TPS プロファイル を測定し、貴金属リン化合物が高い耐硫黄性を示す理由について検討した。Rh 触媒ではわずかに 200 ~ 300 付近に SO_2 の消費が見られたが、Rh-P 触媒の P/Rh を高くすると SO_2 消費量は減少し、ほとんど SO_2 と反応しなくなった。 H_2S では S はわずかに - に帯電するが、 SO_2 の S はわずかに + に帯電している。一方で、 Rh_2P において Rh は + に帯電しているため、S が負に帯電した H_2S が吸着しやすい可能性がある。しかし、 Rh_2P は H_2S に対して高い耐性を示すことから、Rh の電子構造以外の因子が耐硫黄性を引き出していると推定した。

最終年度は、 SO_2 を用いて昇温硫化 (SO_2 -TPS) プロファイルの測定を行い、リン化ロジウムが高い耐硫黄性を発現する理由について検討した。 SO_2 -TPD プロファイルの測定結果から、5%ロジウム (5Rh) 触媒では、100 以下に SO_2 の脱離ピークと 200 ~ 250 付近に二酸化硫黄の消費ピークが確認された。なお、5Rh 触媒の還元温度を変えても、このプロファイルに大きな違いは見られなかった。さらに、リンを 0.8% (P/Rh 比 0.5) 添加した 5Rh-0.8P 触媒では、250 付近に二酸化硫黄の消費ピークが見られた。さらに、この触媒の還元処理温度を高くすることによってリン化ロジウムが生成すると、250 付近の SO_2 の消費ピークは消失した。さらに、リンを 1.5% 添加した 5Rh-1.5P 触媒では、低い還元温度で処理してもほとんど SO_2 の消費ピークは確認できなかった。また、還元温度を高くした 5Rh-1.5P 触媒でも、 SO_2 の消費ピークは確認できなかった。ロジウム触媒へのリン添加量の増加および還元温度の上昇により、リン化ロジウムが生成しやすくなることを明らかにしている。このことから、ロジウム触媒にリンを添加して適切な温度で水素還元することでリン化ロジウムが生成し、これにより SO_2 の消費量が減少することがわかった。また、TPS プロファイルにおける SO_2 の消費量は、硫化水素の場合よりも明確に少なかった。

以上のことから、TPS 法により貴金属リン化合物触媒の耐硫黄性評価を行い、得られた結果を考察すると以下のように考えられた。 H_2S と SO_2 の違いによる耐硫黄性の結果の違いは、これらの分子構造が一つの原因として考えられた。さらに、 H_2S 消費量は SO_2 の場合よりも著しく大きく、また、 SO_2 の場合はそのほとんどが分子状での吸着状態であると推測された。したがって、触媒が H_2S に対して高い耐硫黄性を示すためには、解離吸着した H_2S の反応性をいかに制御するかがポイントとなると推測される。リン化合物が生成することで貴金属触媒は耐硫黄性が向上したことから、硫化水素は触媒表面に解離吸着し、解離吸着した S が触媒の内部に拡散しにくいいため、リン化合物触媒は高い耐硫黄性を示したと考えた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kanda Yasuharu, Saito Ryo, Ono Taiki, Kon Kenichi, Toyao Takashi, Furukawa Shinya, Obora Yasushi, Shimizu Ken-ichi	4. 巻 408
2. 論文標題 Enhancement of the hydrodesulfurization and C-S bond cleavage activities of rhodium phosphide catalysts by platinum addition	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Catalysis	6. 最初と最後の頁 294 ~ 302
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcat.2022.03.001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 UENO Ren, UEMICHI Yoshio, KANDA Yasuharu	4. 巻 63
2. 論文標題 Sulfur Tolerance Properties of Rhodium Phosphide Evaluated by a New Temperature-programmed Sulfidation Technique	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Petroleum Institute	6. 最初と最後の頁 141 ~ 148
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1627/jpi.63.141	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 神田康晴
2. 発表標題 水素を用いた種々の反応に対する貴金属リン化物の触媒作用
3. 学会等名 触媒学会 第132回触媒討論会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 神田康晴, 佐々木奏, 上野錬, 遠藤優斗
2. 発表標題 リン化ロジウム触媒の水素化脱硫活性におよぼす耐硫黄性の影響
3. 学会等名 触媒学会 第132回触媒討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 佐々木奏, 上野錬, 遠藤優斗, 神田康晴
2. 発表標題 リン化ロジウム触媒の耐硫黄性に与える共存ガスの影響
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐々木奏, 上野錬, 遠藤優斗, 神田康晴
2. 発表標題 昇温硫化法によるRh-P系触媒の耐硫黄性評価
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部 2022年冬季研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 神田康晴, 上野錬
2. 発表標題 リン化ロジウム触媒の水素化脱硫活性と耐硫黄性の関係
3. 学会等名 触媒学会 第128回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 神田康晴, 上野錬, 上道芳夫
2. 発表標題 昇温硫化法によるリン化パラジウム触媒の耐硫黄性評価
3. 学会等名 石油学会 第50回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 神田康晴 他(全81名)	4. 発行年 2020年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 579
3. 書名 触媒の劣化対策、長寿命化	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------