

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月11日現在

機関番号：10103

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21750158

研究課題名（和文） 超低硫黄燃料製造のため高活性貴金属リン化合物触媒の開発

研究課題名（英文） Development of highly active noble metal phosphide catalyst for Production of clean fuel with low sulfur content

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・助教

研究者番号：70447085

研究成果の概要（和文）：

本研究ではさらなる石油系燃料中硫黄分の規制値強化に対応するため、貴金属リン化合物(NM<sub>x</sub>P<sub>y</sub>)触媒の調製とその脱硫活性について検討し、以下のことを明らかにした。

- 還元処理した 1.5%P 添加貴金属(NM-P)触媒において NM<sub>x</sub>P<sub>y</sub> の生成が確認され、とくに Rh-P 触媒が高活性を示した。
- Rh-P 触媒の担体として SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が適当であり、とくに Ti 修飾 SiO<sub>2</sub> を担体に用いた触媒はこれらの触媒よりも高活性であった。
- 出発物質を塩化物からアセチルアセトナト錯体に変えると Pd-P 触媒で高い活性が発現した。
- 最適 P 担持量は Rh-P：1.5～2.2wt%、Pd-P：0.8～1.5wt%、Ru-P：1.5wt%となった。

研究成果の概要（英文）：

In this study, we examined that formation of noble metal phosphides (NM<sub>x</sub>P<sub>y</sub>) and its desulfurization activity to develop highly active new hydrotreating catalyst. Summary of the results are as follows;

- Formation of NM<sub>x</sub>P<sub>y</sub> species were observed in each P-added noble metal (P-NM) catalysts after reduction. In particular, Rh-P catalyst showed the highest activity among NM-P catalysts.
- SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were suitable supports for Rh-P catalyst. Furthermore, the Rh-P supported on Ti-modified SiO<sub>2</sub> showed higher activity than on these supports.
- Pd-P catalyst prepared from acetylacetonate complex has higher activity than that from chloride.
- The optimal P loading for NM-P catalysts are as follows; Rh-P 1.5-2.2wt%, Pd-P 0.8-1.5 wt%, Ru-P 1.5wt%.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2010年度	400,000	120,000	520,000
2011年度	200,000	60,000	260,000
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：触媒・化学プロセス，貴金属リン化物触媒，水素化脱硫

### 1. 研究開始当初の背景

環境保護の観点から、石油系燃料中の硫黄分のさらなる低減が求められている。石油中の硫黄分の除去を行う水素化脱硫(HDS)プロセスには硫化処理が施された CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系触媒が用いられているが、この触媒の表面構造はいまだに明らかにされていない。そのため、この系の触媒のさらなる高活性化は困難であり、新しい脱硫触媒の開発が求められている。現在、リン化物、窒化物、炭化物さらに貴金属(NM)などが新しいHDS触媒として注目されている。とくに、リン化ニッケル(Ni<sub>2</sub>P)触媒は CoMo 系触媒よりも高活性であると報告されている。

### 2. 研究の目的

これまでに申請者は高活性な貴金属系触媒の開発に成功している。そこで近年、新しい脱硫触媒として着目されているリン化物と NM 触媒の特性を併せ持つ貴金属リン化物(NM<sub>x</sub>P<sub>y</sub>)系脱硫触媒の可能性に着目し、NM<sub>x</sub>P<sub>y</sub>触媒の調製とその脱硫活性について詳細に検討を行う。これにより、CoMo 系触媒を上回る高い活性を有する NM<sub>x</sub>P<sub>y</sub>系 HDS 触媒を開発することを目的とする。

### 3. 研究の方法

シリカ(SiO<sub>2</sub>)担持 P 添加貴金属(NM-P)触媒は含浸法により調製した。NM(Rh, Pd, Ru, Pt)の出発物質には塩化物を使用し、P 担持量は 1.5wt%とした。また、これらの触媒の HDS 活性はチオフェンの HDS 反応を行い、評価した。なお、触媒には水素還元(350℃~850℃)を施した後、反応に用いた。活性評価は、還元温度を変化させた際の最高活性を用いて評価した。NM<sub>x</sub>P<sub>y</sub>の生成および HDS 活性に対する担体、出発物質および P 添加量の影響についても検討した。これらの場合、上記と同様の方法で触媒を調製した。

また、NM<sub>x</sub>P<sub>y</sub>種の生成に関する知見は昇温還元(TPR)スペクトルおよび XRD パターンを測定により得た。触媒のキャラクタリゼーションとして一酸化炭素(CO)吸着を行い、活性点数の評価および 1 活性点当りの活性(TOF)を求めた。

### 4. 研究成果

還元後の NM-P/SiO<sub>2</sub>触媒における NM<sub>x</sub>P<sub>y</sub>種の生成と HDS 活性について検討した。Rh, Pd および Ru 触媒の HDS 活性は P の添加により向上し(図 1)、これらの触媒の XRD パターンから NM<sub>x</sub>P<sub>y</sub>種の生成を確認した。しかしながら、Pt 触媒では P を添加すると活性は低下し(図 1)、NM<sub>x</sub>P<sub>y</sub>種が他の触媒よりも生成しにくいこ

とがわかった。とくに、Rh-P 触媒は安定かつ CoMo 系触媒と同等の高い活性を示すことがわかった。

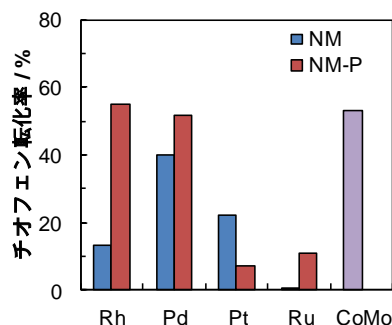


図 1 NM-P/SiO<sub>2</sub>触媒のチオフェン HDS 活性

また、高い活性を示した Rh-P 触媒の活性に与える担体の影響について検討した結果を図 2 に示す。担体による活性の序列は SiO<sub>2</sub> ~ TiO<sub>2</sub> ~ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > MgO > ZrO<sub>2</sub> となった。さらに、高活性を示した SiO<sub>2</sub> と TiO<sub>2</sub> を複合化させた Ti-SiO<sub>2</sub> を Rh-P 触媒の担体に用いると Ti 修飾量 5wt% のときに CoMo 系触媒の活性を上回る高い活性が発現した(図 2)。

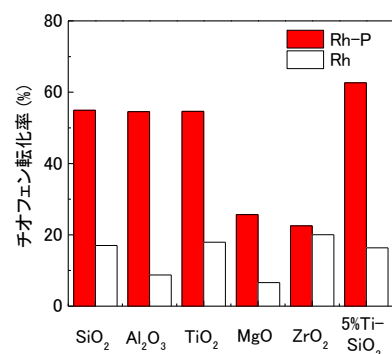


図 2 担持 NM-P 触媒の HDS 活性に対する担体の影響

先に、我々は Pt 系触媒において出発物質としてアセチルアセトナト錯体を使用すると高活性が発現することを明らかにしている。そこで、NM-P 触媒の HDS 活性に与える影響について検討した。この結果を図 3 に示す。これ以降、アセチルアセトナトは AcAc、塩化物は Cl と表記する。Pd-P 触媒において AcAc を用いると Cl を用いた場合よりも高い HDS 活性が得られた。また、この活性は硫化処理した CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の活性を上回ることを明らかにした。したがって、AcAc 錯体を出発物質に用いることで、高活性な NM-P 系脱硫

触媒を調製することが可能であることを見出した。AcAc 錯体から調製した Pd-P 触媒が高活性を示す原因を明らかにするため、CO 吸着量から分散度の評価を行った。AcAc を出発物質に用いて調製した Pd-P/SiO<sub>2</sub> 触媒は、Cl から調製した触媒よりも CO 吸着量が多いことがわかった。これより、AcAc を出発物質に用いると Cl の場合よりも Pd-P の分散度が高いため、高い HDS 活性を示したと考えられる。

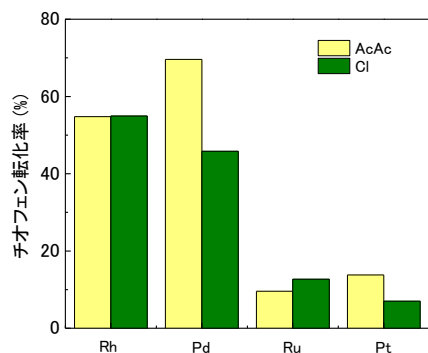


図3 NM-P/SiO<sub>2</sub>触媒のHDS活性に対する出発物質の影響

Ni<sub>2</sub>P が生成する量論的な P/Ni 比は 2 であるが、高い HDS 活性を示す P/Ni 比はこれよりも高いことが報告されている。そこで、本研究においても P 添加量 (P/NM 比) が生成する NM<sub>x</sub>P<sub>y</sub> の種類と HDS 活性に与える影響について検討した。なお、本検討は図 1 で P 添加により活性が向上した Rh、Pd、Ru 触媒に対して行った。この結果を図 4 に示す。NM-P 触媒の最適 P 担持量は、Rh-P 触媒で 1.5~2.2wt%、Ru-P 触媒で 1.5wt%、Pd-P 触媒で 0.8~1.5wt% となった。P 担持量 0.8~1.5wt% では、いずれの NM-P 触媒においても還元を低温で行うと NM が生成しやすく、高温では NM<sub>x</sub>P<sub>y</sub> が生成することがわかった。さらに、P 担持量が増加するとより低い還元温度で NM<sub>x</sub>P<sub>y</sub> が生成し、これは TPR の結果とも一致した。また、P 担持量 3.0wt% の Rh-P 触媒を高温で還元すると RhP<sub>2</sub> (P/Rh=2) が生成した。Ru-P 触媒では P 担持量 2.2wt% を境目に、生成する NM<sub>x</sub>P<sub>y</sub> が Ru<sub>2</sub>P (P/Ru=0.5) から RuP (P/Ru = 1) に変化した。さらに CO 吸着量から 1 活性点当りの活性 (TOF) を求めたところ、低 P/NM の NM<sub>x</sub>P<sub>y</sub> は高 P/NM の NM<sub>x</sub>P<sub>y</sub> よりも高活性であることを明らかにした。以上のことから、Rh-P および Ru-P 触媒の最適 P 担持量が Pd の場合よりも高いのは、生成する NM<sub>x</sub>P<sub>y</sub> の P/NM が大きいためであると考えられる。

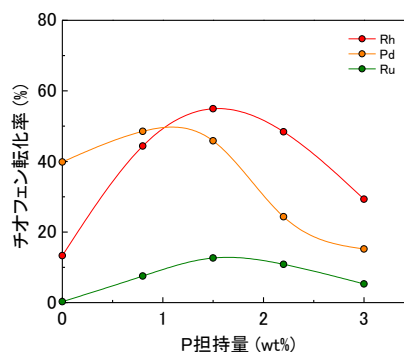


図4 NM-P/SiO<sub>2</sub>触媒のHDS活性に対するP担持量の影響

本研究で得られた成果は以下のようにまとめることができる。

1. 還元処理した 1.5%P 添加貴金属(NM-P)触媒において NM<sub>x</sub>P<sub>y</sub> の生成が確認され、とくに Rh-P 触媒が高活性を示した。
2. Rh-P 触媒の担体として SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が適当であり、とくに Ti 修飾 SiO<sub>2</sub> を担体に用いた触媒はこれらの触媒よりも高活性であった。
3. 出発物質を塩化物(Cl)からアセチルアセトナト(AcAc)錯体に変えると Pd-P 触媒で高い活性が発現した。
4. 最適 P 担持量は Rh-P : 1.5~2.2wt%、Pd-P : 0.8~1.5wt%、Ru-P : 1.5wt% となった。

本研究では、Rh-P/5%Ti-SiO<sub>2</sub> および AcAc を出発物質に使用した Pd-P/SiO<sub>2</sub> 触媒が CoMo 系触媒を上回る高い活性を有することを明らかにした。これらの結果組み合わせることで、さらに高活性な NM-P 系 HDS 触媒を開発することが可能であると考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Y. Kanda, K. Nakata, C. Temma, M. Sugioka, Y. Uemichi, Effects of Support on Formation of Active Sites and Hydrodesulfurization Activity of Rhodium Phosphide Catalyst, Journal of the Japan Petroleum Institute, 査読あり, 55 巻, 2012, 108-119, DOI:10.1627/jpi.55.108
- ② Y. Kanda, C. Temma, K. Nakata, M. Sugioka, Y. Uemichi, Preparation and performance of noble metal phosphides supported on silica as new hydrodesulfurization catalysts, Applied Catalysis A: General,

査読あり, 386 巻, 2010, 171-178,  
DOI: /10.1016/j.apcata.2010.07.045

〔学会発表〕 (計 14 件)

- ① 神田康晴, 中田圭輔, 天満千智, 杉岡正敏, 上道芳夫, リン化ロジウム触媒における活性点生成と水素化脱硫活性に与える担体の影響, 日本化学会 第92春季年会(2012), 2012/03/27, 横浜
- ② 神田康晴, 中田圭輔, 天満千智, 杉岡正敏, 上道芳夫, Ti修飾シリカ担持リン化ロジウム触媒の水素化脱硫特性, 化学系学協会北海道支部 2012年冬季研究発表会, 2012/01/31, 札幌
- ③ 神田康晴, 中田圭輔, 天満千智, 杉岡正敏, 上道芳夫, リン化ロジウム触媒の脱硫特性に対する担体の影響, 石油学会 第41回石油・石油化学討論会, 2011/11/11, 山口
- ④ 神田康晴, 中田圭輔, 天満千智, 杉岡正敏, 上道芳夫, 新規リン化ロジウム系脱硫触媒の開発—活性に与える担体の影響—, 触媒学会 第108回触媒討論会, 2011/09/21, 北見
- ⑤ 市来卓磨, 中田圭輔, 天満千智, 神田康晴, 杉岡正敏, 上道芳夫, 出発物質が貴金属リン化合物触媒の脱硫活性に与える影響, 石油学会 第40回石油・石油化学討論会, 2010/11/25, 神戸
- ⑥ 神田康晴, 天満千智, 中田圭輔, 小林隆夫, 杉岡正敏, 上道芳夫, 貴金属リン化合物触媒の脱硫活性に対するリン添加量の影響, 石油学会 第40回石油・石油化学討論会, 2010/11/25, 神戸
- ⑦ 市来卓磨, 中田圭輔, 天満千智, 神田康晴, 杉岡正敏, 上道芳夫, 有機錯体を出発物質とした貴金属リン化合物触媒の脱硫活性, 日本化学会北海道支部 2010年夏季研究発表会, 2010/07/24, 函館
- ⑧ 神田康晴, 天満千智, 中田圭輔, 小林隆夫, 杉岡正敏, 上道芳夫, 貴金属リン化合物系水素化脱硫触媒の活性に対するリン担持量の影響, 石油学会 第59回研究発表, 2010/05/20, 東京
- ⑨ 中田圭輔, 天満千智, 神田康晴, 小林隆夫, 杉岡正敏, 上道芳夫, リン化ロジウム触媒の水素化脱硫特性 —SiO<sub>2</sub> 担体に対するTi修飾の効果—, 化学系学協会北海道支部 2010年冬季研究発表会, 2010/01/26, 札幌
- ⑩ 天満千智, 中田圭輔, 神田康晴, 小林隆夫, 杉岡正敏, 上道芳夫, 貴金属リン化合物触媒の調製と水素化脱硫活性, 化学系学協会北海道支部 2010年冬季研究発表会, 2010/01/26, 札幌
- ⑪ 天満千智, 中田圭輔, 神田康晴, 小林隆夫, 杉岡正敏, 上道芳夫, 貴金属リン化合物触媒の調製とHDS反応に対する特性, 石油学会 第39回石油・石油化学討論会, 2009/10/22, 浜松

- ⑫ 中田圭輔, 天満千智, 神田康晴, 小林隆夫, 杉岡正敏, 上道芳夫, リン化ロジウム触媒の水素化脱硫活性に与える担体効果, 石油学会 第39回石油・石油化学討論会, 2009/10/22, 浜松
- ⑬ 中田圭輔, 天満千智, 神田康晴, 小林隆夫, 杉岡正敏, 上道芳夫, 水素化脱硫反応に対する貴金属リン化合物の触媒特性, 触媒学会 第104回触媒討論会, 2009/09/27, 宮崎
- ⑭ 中田圭輔, 天満千智, 神田康晴, 小林隆夫, 杉岡正敏, 上道芳夫, リン添加担持ロジウム触媒の脱硫活性に与える担体の影響, 化学系学協会北海道支部 2009年夏季研究発表会, 2009/07/11, 苫小牧

〔図書〕 (計 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:  
出願年月日:  
国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 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・助教  
研究者番号: 70447085

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号: