

令和 6 年 5 月 8 日現在

機関番号：11201

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18839

研究課題名（和文）黒鉛層間硫化モリブデン触媒の開発と超深度脱硫反応

研究課題名（英文）Development of graphite intercalated molybdenum sulfide nanosheets and their ultra-deep desulfurization reaction

研究代表者

白井 誠之（SHIRAI, MASAYUKI）

岩手大学・理工学部・教授

研究者番号：70250850

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：黒鉛と塩化モリブデンとの混合物を加熱処理と硫化処理することで、黒鉛層間にシート状の硫化モリブデン粒子（MoS₂-GIC）を形成できることを見出した。電子顕微鏡観察により、MoS₂-GICでは数原子層の硫化モリブデンナノシートが、幅100 nm以上の広がりでの基本面を黒鉛層間に並行に形成していることを明らかにした。MoS₂-GICは、含浸法と硫化処理により黒鉛表面に硫化モリブデンを担持した触媒よりも、ナフタレン水素化反応とジベンゾチオフェン脱硫反応速度定数比が高い値を示し、エッジモリブデン原子当たりのHDS活性も高い値を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

石油精製プロセスでは担持硫化モリブデン触媒を用い、原油に含まれるチオフェン類の含硫黄芳香族化合物を水素ガスと反応させ、硫化水素として取り除いている。チオフェン類の水素化脱硫反応中にナフタレン類の有用芳香族化合物の水素化反応も進行してしまう問題がある。硫化モリブデン粒子は層状構造を有するが、水素化脱硫反応は硫化モリブデン粒子の端面で、水素化反応は硫化モリブデン粒子の基本面で進行することが知られている。本研究で開発した、端面をより多く露出し、基本面を露出しない黒鉛層間硫化モリブデン触媒の構造とチオフェン脱硫能に関する知見は、石油精製プロセスで用いられる超深度脱硫触媒開発に大きく貢献するものである。

研究成果の概要（英文）：Molybdenum sulfide nanosheets were prepared between graphite layers (MoS₂-GIC) by heat-treating a mixture of graphite and molybdenum chloride, followed by sulfurization. Transmission electron microscopy images revealed that MoS₂-GIC has a few atomic layers of molybdenum sulfide nanosheets with a width of more than 100 nm, with their basic planes parallel to the graphite layers. MoS₂-GIC showed a higher rate constant ratio of naphthalene hydrogenation reaction and dibenzothiophene desulfurization reaction, and a higher HDS activity per molybdenum edge atom than a graphite-supported molybdenum sulfide catalyst, which was prepared by an impregnation method and sulfidation treatment.

研究分野：触媒化学

キーワード：黒鉛層間化合物 水素化脱硫

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

石油精製は、環境改善、枯渇資源の有効利用のために重要なプロセスであり、脱硫能の高い触媒開発が鍵である。石油精製における脱硫プロセスでは、アルミナ担持硫化モリブデン系触媒でチオフェン類に水素を作用させ、硫化水素として硫黄を取り除く反応(水素化脱硫反応)が行われている。この水素化脱硫反応プロセスでは、ナフタレンなどの多環芳香族化合物の水素化反応も並行して進行する。硫化モリブデンは層状構造を有するが、アルミナ担体上には硫化モリブデン粒子の硫黄安定面(basal site)がアルミナ表面に並行な状態で担持されている。これまで硫化モリブデン粒子の端面(edge site)が水素化脱硫反応に活性を示すこと、basal siteは脱硫プロセスに不要な水素化反応に活性を示すことが分光学的手法により示されている(Tuxen et al., *J. Catal.* **295** (2012) 146, Liu et al., *Appl. Catal. A: Gen* **295** (2012) 146.)。これを受けて脱硫活性向上のために硫化モリブデンの edge site をより多く露出させるように担持構造の制御がなされているが、硫化モリブデンは層状構造を有するため、担持の際に basal site を完全になくすることはできない。

2. 研究の目的

(1) 黒鉛層間硫化モリブデン触媒の合成

層状化合物である黒鉛の層間に塩化モリブデンを挿入し、黒鉛層間で塩化モリブデンを硫化処理することで、黒鉛層間に、層状の硫化モリブデン微粒子を平行に形成することで、basal site を黒鉛層で完全に被覆し、edge site のみを有する黒鉛層間硫化モリブデン(MoSx-GIC)触媒を合成する。これまで種々の黒鉛層間化合物が合成されているが(Dresselhaus et al., *Adv. Phys.* **51** (2002) 1)、硫化物微粒子を黒鉛層間に挿入させた層間化合物の報告はなく、調製条件について詳細に検討する。

(2) 黒鉛層間硫化モリブデン触媒の構造と水素化脱硫選択性

黒鉛層間硫化モリブデン触媒について TEM および EXAFS により硫化モリブデンの挿入構造および edge site のキャラクタリゼーションを行う。

黒鉛層間硫化モリブデン触媒のジベンゾチオフェンおよびナフタレン水素化反応活性を評価し、特に黒鉛表面に硫化モリブデンを担持した触媒と活性および水素化脱硫選択性(水素化脱硫反応/水素化反応比)を比較し、黒鉛層間硫化モリブデンの特異性を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 黒鉛層間硫化モリブデン触媒の合成

黒鉛層間への硫化モリブデン粒子の形成は、黒鉛層間への塩化モリブデンの挿入と、黒鉛層間での塩化モリブデンの硫化により行った。黒鉛層間への塩化モリブデン(IV)(Fuji film Wako, 99.5%)の挿入は、耐圧ガラス容器(Shirai, *Chem. Rec.* **19** (2019) 1263.)内で黒鉛粉末(KS6, TIMCAL)と塩化モリブデンの混合物を473~723 Kで熱処理(3~7日間)を行った(MoClx-GIC)。反応器内の雰囲気真空条件から0.4 MPa塩素雰囲気条件とした。熱処理した黒鉛と塩化モリブデンの混合物を硫化水素雰囲気(H₂S/H₂ = 10/90 mL/min)下623 Kで3時間処理することで黒鉛層間で塩化モリブデン種の硫化を行った(MoSx-GIC)。

比較として黒鉛表面への硫化モリブデン粒子を担持した触媒も調製した。モリブデン(VI)酸アンモニウム四水和物(Fuji film Wako)水溶液と黒鉛粉末(KS6, TIMCAL)のスラリーを1日含浸し、エバポレーターで水溶媒を蒸発乾固させ、硫化水素雰囲気(H₂S/H₂ = 10/90 mL/min)下623 Kで3時間処理することで黒鉛表面でモリブデン種の硫化を行った(MoSx-Gmix)。

(2) 黒鉛層間硫化モリブデン触媒のキャラクタリゼーション

硫化モリブデンの担持構造は、岩手大学の透過型電子顕微鏡(JEM2100)および走査型電子顕微鏡(JSM-7800)により直接観察を行った。また高エネルギー加速器研究機構KSK-PFにおいてMo K-edge EXAFS測定によるモリブデンの局所構造解析を行った。

(3) 黒鉛層間硫化モリブデン触媒の触媒評価

オートクレーブを用いバッチ法によりナフタレンの水素化反応(反応温度573 K, 反応時間3時間、水素圧2 MPa, ナフタレン5wt%、溶媒 *n*-デカン、触媒0.1 g)とジベンゾチオフェンの水素化脱硫反応(反応温度573 K, 反応時間3時間、水素圧2 MPa, ジベンゾチオフェン1wt%、溶媒 *n*-デカン、触媒0.1 g)をそれぞれ行った。

4. 研究成果

モリブデン量として5 wt%の塩化モリブデンと黒鉛の混合物523 Kで3日間0.3 MPaの塩素下で熱処理後硫化処理した試料(5MoSx-GIC)のTEM像をFig. 1~4に示す。Fig. 1では5MoSx-GICの黒鉛層と並行な方向から測定した像について異なる3か所について、Fig. 1の3か所(A)-(C)についてそれぞれ拡大したものがFig. 2~4である。Fig. 1より、100 nmの広い範囲に厚い層が1~4本、薄い層の間に並行に存在している様子が示される。

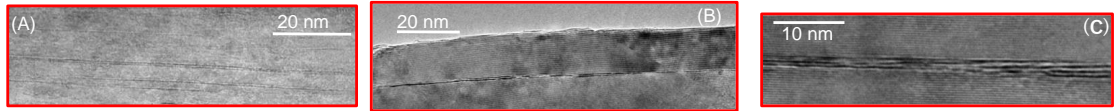


Fig. 1 5MoS_x-GIC の TEM 像

Fig. 1(A)を拡大した Fig. 2(a)より、薄い層の像は1層の厚みが 0.33 nm (Fig. 2 (a), (b)の白字で示した部分)で、層間距離より黒鉛層であることがわかる。また、黒鉛層の間に Fig. 2 (a), (b)では 1.2 nm の厚みの 2 本の像、Fig. 2 (c)では 0.6 nm で 1 本の像 (それぞれ黄色で示した部分)が、黒鉛層と並行に存在していることが観測される。硫化モリブデンの層間距離より、それぞれ、硫化モリブデンが 2 層もしくは 1 層、黒鉛に形成されていることがわかる。

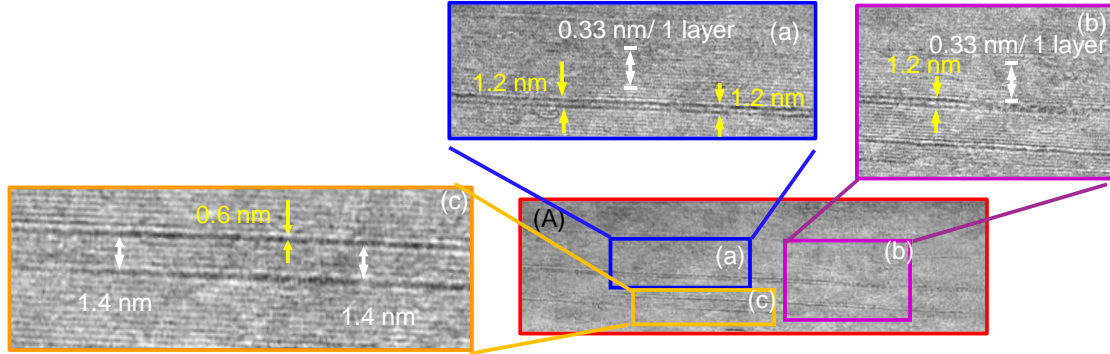


Fig. 2 5MoS_x-GIC の TEM 像

Fig. 1(B)を拡大した Fig. 3(a), (b)においても同様に黒鉛層の間に硫化モリブデン層が存在していることが示される。Fig. 3(a)と(b)にまたがって存在する 2 層の硫化モリブデンはところどころに切れ目があった。また黒鉛の表面部分には硫化モリブデンは存在していない様子が観測される (Fig. 3(c))。

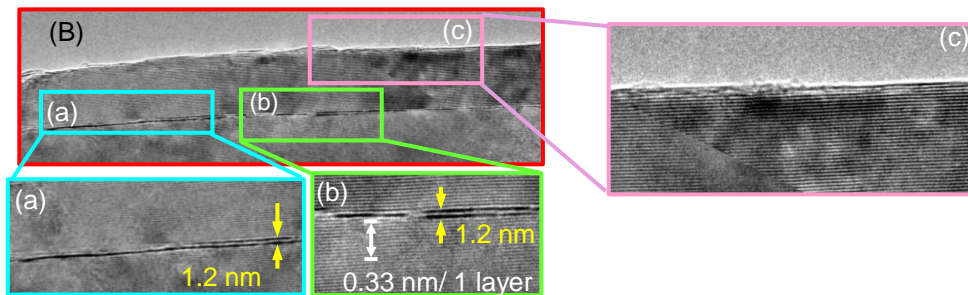


Fig. 3 5MoS_x-GIC の TEM 像

Fig. 1(C)を拡大した Fig. 4 においては 1.8 nm と 2.3 nm の硫化モリブデン層が黒鉛に並行に存在していることが示される。これは 3 および 4 層の硫化モリブデン層の厚みに相当する。

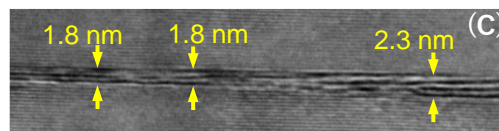


Fig. 4 5MoS_x-GIC の TEM 像

Fig. 1~4 は MoS_x-GIC において 1~4 層の硫化モリブデンが黒鉛層間に形成された様子を示し、黒鉛層を横から観測した side view である。一方、MoS_x-GIC 試料を黒鉛層の上から観測した top view では硫化モリブデン像は観測されなかった。1~4 層の硫化モリブデンは TEM では薄すぎて観察されないものと解釈した。

MoS_x-GIC の走査型電子顕微鏡像を Fig. 5 に示す。二次電子像 (Fig. 5(a)) では黒鉛のみが示されるが、反射電子像 (Fig. 5(b)) では白くモリブデン像が観測された。二次電子像は試料表面を反射電子像では試料内部数 nm の情報を含む。MoS_x-GIC の走査型電子顕微鏡像は 100 nm 以上の広がりを持って黒鉛内部に硫化モリブデン層が存在していることを示す。

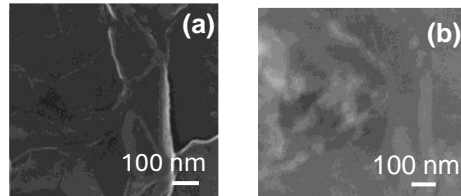


Fig. 4 5MoSx-GIC の TEM 像

含浸法により調製した MoSx/Gmix (モリブデン担持量 5 wt%) の TEM 像を Fig. 5 に示す。黒鉛表面上に層状の硫化モリブデンが黒鉛層と並行に存在している様子が示される。

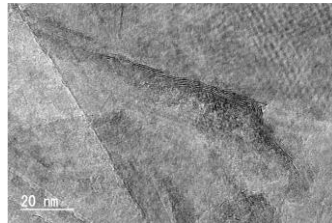


Fig. 5 5MoSx/Gmix の TEM 像

5MoSx-GIC および 5Mo/Gmix の EXAFS Fourier 変換および Curve fitting の結果を Fig. 6 に示す。EXAFS で示される Mo-Mo は硫化モリブデン層の面内方向の硫黄を介したモリブデン間の結合を示す。5MoSx-GIC の Mo-Mo 配位数は 5Mo/Gmix の Mo-Mo の配位数よりも大きく、5MoSx-GIC の硫化モリブデンの方がより二次元方向に広がった構造を有していることが示され電子顕微鏡の結果を支持している。

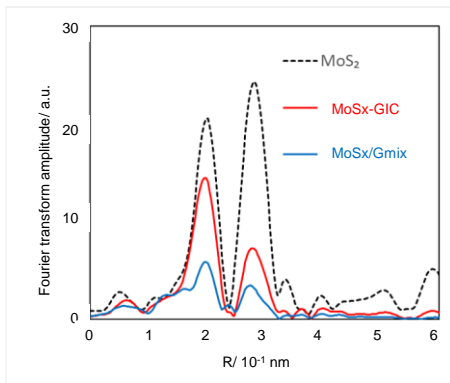


Fig. 6 EXAFS Fourier transform

Table 1 EXAFS Curve-fitting

試料	結合	配位数	結合距離/ nm
MoS2	Mo-S	6	0.242
	Mo-Mo	6	0.316
5MoSx-GIC	Mo-S	5.4	0.241
	Mo-Mo	2.9	0.316
5MoSx/Gmix	Mo-S	3.2	0.240
	Mo-Mo	1.1	0.316

MoS₂-GIC および MoS₂/Gmix によるナフタレン水素化反応、およびジベンゾチオフェン水素化脱硫反応の反応速度定数とその比を Table 2 に示す。MoS₂-GIC は重量あたり MoS₂/Gmix よりも高い脱硫選択性を示した。また EXAFS から得られた Mo-Mo 配位数より求めた硫化モリブデンの edge 分散度 (Hensen et al., *J. Catal.* **199** (2001) 224, Shido et al., *J. Phys. Chem. B* **102** (1988) 8426.) をもとに edge site 量を見積もると、edge site あたりの脱硫活性は MoS₂-GIC の方が高いことが示された。

Table 2 活性の比較

試料	速度定数/10 ⁻² h ⁻¹		k _{HDS} /k _{HDY}	エッジ分散度	エッジ当たりの活性 /h ⁻¹ (mol 100g) ⁻¹
	HDS	HYD			
5MoSx-GIC	3.03	2.12	1.43	0.53	1.16
5MoSx/Gmix	2.38	1.87	1.27	0.75	0.71

硫化モリブデン層を黒鉛層間に並行に形成した MoS₂-GIC の調製に成功した。MoS₂-GIC では硫化モリブデン層の basal site は黒鉛層に挟まれ、edge site が優先的に露出していることで硫化モリブデンが黒鉛表面に担持されている MoS₂/Gmix よりも高い脱硫活性を示した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 工藤さくら, 算用子晃哉, Etty Nurlia Kusumawati, 七尾英孝, 久保田岳志, 白井誠之
2. 発表標題 黒鉛層間硫化物モリブデンの調製と構造
3. 学会等名 第53回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 濱本高輝, 久保田岳志, 小俣光司, 工藤さくら, 白井誠之
2. 発表標題 グラファイト担体を用いた金属硫化物触媒の触媒特性
3. 学会等名 2023年日本化学会中国四国支部大会山口大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 算用子晃哉, Etty Nurlia Kusumawati, 七尾英孝, 濱本高輝, 久保田岳志, 白井誠之
2. 発表標題 黒鉛層間に形成した硫化モリブデンの構造とジベンゾチオフェン脱硫活性
3. 学会等名 第133回触媒討論会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 白井誠之
2. 発表標題 黒鉛層間二次元微粒子の調製, 構造, 触媒作用
3. 学会等名 石油学会中国・四国支部 第40回支部講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔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
研究 分担者	七尾 英孝 (Nanao Hidetaka) (50312509)	岩手大学・理工学部・准教授 (11201)	
研究 分担者	久保田 岳志 (Kubota Takeshi) (90304253)	島根大学・学術研究院環境システム科学系・准教授 (15201)	

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
---------	---------