



神田 康晴

(室蘭工業大学大学院工学研究科くらし環境系領域)

「高度な脱硫を目指した貴金属リン化合物系触媒の開発」

近年、石油系燃料油中の硫黄分規制値の低下が急速に進んでいる。石油系燃料の脱硫に使用されている Co-Mo-S(または Ni-Mo-S)系触媒の性能は、長年の研究により徐々に向上してきたが、これ以上の飛躍的な性能向上は難しい。そこで、水素化脱硫(HDS)反応に不可欠な高い水素化能を有する貴金属リン化合物(NM_xP_y)に新たな脱硫触媒としての可能性があると考え、研究を開始した。

1. 貴金属リン化合物触媒の調製法の開発

貴金属塩化物と NH₄H₂PO₄ を SiO₂ に担持した前駆体を水素還元することで NM_xP_y(Rh₂P, Pd₃P, Ru₂P, PtP₂ など)相が生成することを明らかにした。Rh, Pd および Ru 触媒では NM_xP_y 相の生成に伴って HDS 活性が著しく向上した。中でも Rh₂P/SiO₂ は高い HDS 活性を示し、この活性は Co-Mo-S および Ni₂P 触媒よりも高いことを見出した。さらに、Rh₂P 相の生成挙動および HDS 活性に与える担体の影響を調べ、SiO₂ および TiO₂ 上では Rh₂P 相が比較低温で生成するため高分散状態にあり、高い HDS 活性を示すことを明らかにした。

2. リン化ロジウム触媒の低温合成による高活性化

出発物質に P-O 結合が強固なリン酸塩を用いると、リン化合物生成のためには 500~600°C での水素還元が必須であった。このような高温での還元は活性種の凝集を引き起こし、触媒性能を低下させる。また、SiO₂ は機械的強度が弱いいため、工業的には Al₂O₃ 担体の使用が適切である。一方で、リン酸を Al₂O₃ に担持すると難還元性の AlPO₄ が生成するため、これまで以上に高い還元温度(750°C 以上)で処理する必要がある。以上を踏まえ、Rh を Al₂O₃ 上に高分散担持した Rh/Al₂O₃ に P-O 結合を有していない(C₆H₅)₃P を添加し、水素還元する Rh₂P/Al₂O₃ 触媒の低温合成法を開発した。この方法で調製した触媒はリン酸塩から調製した従来型触媒よりも高い HDS 活性を示し、これは小さな Rh₂P 粒子が合成できたためであることを明らかにした。さらに、リン酸塩から調製した Rh-P/SiO₂ 触媒では 550°C 以上で還元しなければ Rh₂P は生成しないが、350°C で Al₂O₃ 担体上に Rh₂P が生成することを in-situ XAFS 測定により見出した。

3. 重質な硫黄化合物の水素化脱硫反応に対するリン化ロジウム触媒の活性

上記 1.および 2.は、ガソリン中に含まれるチオフエン(C_4H_4S)の HDS 反応に対する活性の評価結果である。一方で、重質な燃料にはアルキル置換ジベンゾチオフエン類のような難脱硫性化合物が含まれている。この代表例である 4,6-ジベンゾチオフエン(4,6-DMDBT)は、硫黄原子近傍にある 2 つのメチル基が立体障害となるため、HDS 反応による除去が非常に困難である。そのため、重質な燃料からの脱硫では、芳香環の水素化による立体障害を低減する経路で反応を進めることが適当である。そこで、Co-Mo-S 触媒よりも高い水素化能を有する Ni-Mo-S 触媒と Rh_2P 触媒の芳香族化合物に対する水素化反応とアルキル置換ジベンゾチオフエン類の HDS 反応に対する活性評価を行った。 Rh_2P 触媒はビフェニルの水素化反応に対して Ni-Mo-S 触媒よりも著しく高い活性を示すことが分かった。さらに、 Rh_2P 触媒は 4,6-DMDBT の HDS 反応に対し、水素化能の低い Ni-Mo-S 触媒よりも高く安定な活性を示すことを明らかにした。実際に、 Rh_2P 触媒上では 2 つの芳香環が水素化されたジメチルビスクロヘキシル類が多く得られていることから、高く安定な活性を示すためには高い水素化能が有効であると判断した(図 1)。

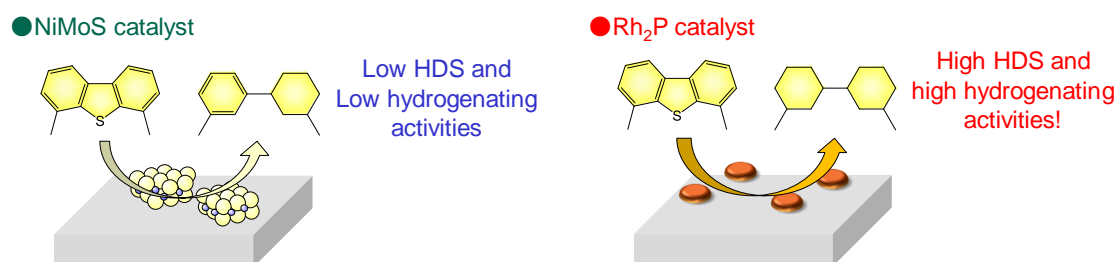


図 1 Rh_2P および Ni-Mo-S 触媒による 4,6-DMDBT の HDS 反応

本研究により高性能な NM_xP_y 触媒が調製可能になり、石油系燃料油の新たな高度脱硫技術を開拓した。 NM_xP_y 触媒の新たな展開として、アセチレンの選択的水素化反応、バイオマスの化学原料化を目指したフェノールの水素化脱酸素反応、水素キャリアの脱水素反応に対する活性について検討中である。

この度は日本化学会北海道支部奨励賞をいただき、大変、光栄に存じます。これらの研究成果は上道芳夫名誉教授(室蘭工業大学)のご指導の下で得られたものであり、杉岡正敏名誉教授(室蘭工業大学)、岡本康昭名誉教授(島根大学)、永井正敏名誉教授(東京農工大学)をはじめ、学内外の多くの方にご協力・ご助言いただきました。また、実験データの大部分は学生諸氏の努力によるものです。この場をお借りして、皆様にお礼申し上げます。今後も、水素化脱硫触媒をはじめ、環境触媒に関する研究を行い、触媒化学の発展に努めたいと考えています。