



高性能リン化ロジウム系水素化脱硫触媒の新規調製法に関する研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2016-06-08 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 澤田, 紋佳 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.15118/00008929

氏名	サワダ アヤカ 澤田 紋佳
学位論文題目	高性能リン化ロジウム系水素化脱硫触媒の新規調製法に関する研究
論文審査委員	主査 教授 上道 芳夫 教授 中野 博人 教授 大平 勇一

論文内容の要旨

石油系燃料は $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を用いた水素化脱硫 (Hydrodesulfurization: HDS) により有害な硫黄分が除去されている。環境規制の強化に伴って HDS 触媒の高性能化が求められているが、既存触媒の大幅な性能向上は難しく、新規の高活性 HDS 触媒としてリン化ロジウム (Rh_2P) が注目されている。しかし一般に、貴金属リン化合物触媒の調製に使用されるリン酸塩は還元に高温を要する。それにより活性金属種は凝集し、触媒性能が低下することから、貴金属リン化合物を低温で合成する新しい触媒調製法の開発が不可欠である。本論文は、ナトリウム (Na) の添加と Na を固定化制御できるゼオライトを用いた高性能 Rh_2P 系 HDS 触媒の新規調製法について検討した結果をまとめたものである。

ゼオライト構成成分である SiO_2 および Al_2O_3 担体のいずれでも、Na 添加により触媒活性種である Rh_2P が生成する還元温度が低下することを確認した。これを基に、MFI 担持 Rh_2P 触媒の調製に対する Na の添加効果を詳細に検討した。HMFI は Rh の高分散担持に有利な担体であったが、高温還元によっても触媒活性種の Rh_2P が生成し難いため、この触媒は低活性であった。一方、容易に Rh_2P が生成する NaMFI を担体に用いると高い HDS 活性を示した。これは Na の添加により Al とリン酸種との相互作用が弱められたためと考えられた。

構造が異なる Na 型ゼオライト (NaMOR, NaMFI, NaBEA) を使用し、 Rh_2P 触媒の調製における Na 添加効果の担体依存性を検討した。三次元細孔構造を有する NaMFI では同じく三次元構造の NaBEA よりも熱安定性が高く、さらに一次元細孔構造の NaMOR よりも分散性の良い Rh_2P が生成するため、高い HDS 活性を示すことを明らかにした。

さらに、NaMFI 担体の Si/Al を高くすると Rh_2P の低温生成には有利であるが、その粒子径は低 Si/Al ほど小さいことを見出した。Si/Al 比 24 のときに高い HDS

活性が発現し、これは分散性の良い Rh_2P が比較的低温で生成したためと推定した。

これまでの結果から、高活性 HDS 触媒の調製には Rh_2P の低温合成だけでは不十分であり、担体により分散性を制御する必要性も示唆された。 $\text{Rh}_2\text{P}/\text{NaHMFI}$ 触媒は CoMo 系触媒よりも高い HDS 活性を示し、これは Na 型の還元性向上効果と H 型の分散性向上効果が同時に発現したためと結論付けられた。

以上、Na とそれを固定化できるゼオライトを用いることで、高活性 Rh_2P 系 HDS 触媒が調製可能であることを明らかにした。

ABSTRACT

Hydrodesulfurization (HDS) of petroleum fractions is one of the most important processes to produce low sulfur fuels. While CoMo catalyst has been widely used in the petroleum industry, fast-growing environmental pollution problems claim the development of a new HDS catalyst which is more active than the conventional one. Rhodium phosphide (Rh_2P) has been recently received much attention as a new catalyst. However, its preparation procedure involves the reduction of phosphate species at higher temperatures, resulting in an aggregation of Rh species and thereby a lowering of catalytic activity. It is thus needed to establish a new method for preparing dispersed Rh_2P catalysts at lower temperatures. In this study, catalyst preparation using sodium (Na) and zeolites was investigated to develop highly active HDS catalysts.

Firstly, SiO_2 and Al_2O_3 , which are constitutive materials of zeolites, were used as supports. Na addition facilitated reduction of phosphates, resulting that Rh_2P were easily formed on these supports at lower temperature. On Na-free HMFI, Rh species more strongly interacted with ion exchange site than that of NaMFI, but formation of Rh_2P was difficult. Since Na addition weaken interaction between Al atoms in the zeolite and phosphate, Rh_2P were also easily formed on NaMFI at lower temperatures. Furthermore, this catalyst showed an excellent performance in the HDS of thiophene.

The influence of Na added was further investigated using three zeolites with different pore structures, MFI, BEA and MOR. Among them, NaMFI was the most effective support, on which well-dispersed active Rh_2P was formed. The other zeolite supports were not enough because of insufficient thermal stability and diffusivity.

Fine tuning of NaMFI characteristics was also carried out by changing Si/Al ratio. As the ratio increased in the range of 17-492, the reduction of the catalyst precursor occurred at lower temperatures to form Rh_2P , while its particle size increased. Hence, NaMFI with a Si/Al ratio of 24 was found to be a favorable support for the preparing active catalysts.

A partial exchange of Na^+ in NaMFI framework with protons (H^+)

improved dispersion of Rh species and the resulting NaHMFI-supported Rh₂P catalyst showed the highest HDS activity among the catalysts prepared in this study.

In conclusion, the new method using Na and MFI zeolite has been successfully developed to prepare highly active Rh₂P-based HDS catalyst, which is superior to the conventional CoMo catalyst.

論文審査結果の要旨

我が国において原油は最も多く供給されている一次エネルギーである。原油には有機硫黄化合物が含まれており、そのまま燃焼すると有害な硫黄酸化物が発生し環境汚染の原因となる。そこで現在は、CoMo系触媒を用いた水素化脱硫 (Hydrodesulfurization: HDS) により燃料中の硫黄分は除去されている。環境規制の強化に伴ってよりクリーンな燃料油を製造するため HDS 触媒の高性能化が求められているが、既存触媒の改良よりも、新規な触媒材料としてリン化ロジウム (Rh₂P) を用いた研究開発が注目されている。しかし一般に、貴金属リン化物触媒の調製に使用されるリン酸塩は還元で高温を要する。それによって活性金属種は凝集し触媒性能が低下することから、貴金属リン化物を低温で合成する新しい調製法の開発が不可欠である。そこで本論文では、リン酸塩の還元性向上を図るためにナトリウム (Na) を添加し、さらにその Na の固定化と Rh₂P の分散性向上のためにゼオライトを用いることを特徴とするリン化ロジウム系水素化脱硫触媒の新規調製法について検討し、以下の成果を得ている。

まず、MFI ゼオライトを担体とした Rh₂P 触媒の調製における Na の添加効果を検討した。Na を含まない HMFI 担体は Rh 種の高分散担持に有効であったが、Al とリン酸種の相互作用により難還元性のリン酸種が形成され、高温で還元しても触媒活性種の Rh₂P はほとんど生成しなかった。これに対して NaMFI 担体では、Na が難還元性リン酸種の生成を抑制するため Rh₂P の低温合成が可能となり、高活性 HDS 触媒が得られることを明らかにしている。

次にゼオライト担体の最適化について検討し、三次元細孔構造を有する MFI 型担体がベータ型やモルデナイト型ゼオライトよりも Rh₂P の生成に効果的なことを見出している。さらに、Na 型担体の一部をプロトンでイオン交換した NaHMFI ゼオライト担体を用いて、Rh₂P の低温合成に加えて高分散担持をも可能とした。これによって既存の CoMo 系触媒を超える高活性 HDS 触媒の調製に成功している。

以上，本論文では、Na とゼオライトを用いた新規な貴金属リン化合物調製法により，高性能脱硫触媒を開発している。このような成果は触媒調製化学の発展に寄与するところが大きく，本論文は博士（工学）の学位に値すると認められる。