

## 《解 説》

## 高活性ゼオライト系脱硫触媒の開発

杉 岡 正 敏

室蘭工業大学

ゼオライトは結晶性アルミノシリケートであり、その結晶構造・表面性質および触媒作用は、他の物質系に比べて著しく明らかにされている。したがって、ゼオライトをベースとする触媒開発では、分子・原子レベルでの触媒設計が可能である。一方、脱硫反応の研究は近年の地球環境改善のための高活性脱硫触媒を開発するためにも極めて重要である。

著者らは、新規の高活性ゼオライト系脱硫触媒を開発するために、(1) 脂肪族チオールの脱硫化水素反応に有効なゼオライト触媒の活性点と反応機構、(2) チオフェンの水素化脱硫反応に有効なゼオライト触媒の活性点と反応機構、などを系統的に検討した。この結果、脂肪族チオールの脱硫化水素反応には、HYおよび金属イオン交換Y型ゼオライト(MeY)が有効であり、これらのゼオライトの酸点が活性点として作用することを明らかにした。また、チオフェンの水素化脱硫反応には水素還元したMeY (Me<sup>0</sup>Y)が有効であり、Me<sup>0</sup>Y上のB酸点と金属が協同的に作用することを明らかにした。

これらのゼオライト上での有機硫黄化合物の脱硫反応に関する系統的な研究から、強いブレンステッド酸性を有するゼオライト担体に高い水素化能を有する金属を高分散させた触媒が高い脱硫活性を示すという基本的な考え方が得られた。この考え方をさらに進め、次世代型の高活性ゼオライト系脱硫触媒として、USYゼオライトに貴金属であるRhを担持したRh/USY系脱硫触媒を開発することができた。

## 1. はじめに

近年、石油および石炭などの化石燃料の燃焼により排出する硫黄化合物および窒素化合物による地球規模での深刻な環境破壊が急速に進んでおり、地球環境保全の立場から硫黄および窒素化合物のより高度な除去技術の確立が最重要課題となっている。

石油化学工業では、水素化脱硫(HDS)プロセスにより石油中の硫黄化合物を水素と触媒を用いて除去し、クリーンな燃料油を製造している。しかし、地球環境保全のために、石油系燃料油のより一層のクリーン化に対する高性能脱硫触媒の開発が急務となっている。

石油の脱硫触媒として従来からアルミナ担持CoMo系触媒が使用されている。この系の触媒の脱硫活性発現機構および高活性化などに対しては多くの研究があり、すでに多くの優れた総説・解説などが発表されている<sup>1~10)</sup>。

一方、CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒に代わる新規の脱硫触媒として窒化モリブデン<sup>11, 12)</sup>、炭化モリブデン<sup>13, 14)</sup>、シェブレル相<sup>15)</sup>、ヘテロポリ酸<sup>16)</sup>などの種々の触媒が考えられているが、ゼオライト系触媒にも高活性脱

硫触媒として大きな可能性があるものと考えられている<sup>17~38)</sup>。著者らも以前から固体酸触媒<sup>39~50)</sup>およびゼオライト触媒<sup>51~54)</sup>上での脱硫反応の系統的な研究を行うと同時に、ゼオライトをベースとした高活性脱硫触媒の開発を目指してきた<sup>55~68)</sup>。

そこで、以下に著者らがこれまで行ってきた高活性ゼオライト系脱硫触媒の開発の経緯を述べるとともに、これまでの研究から得られた知見を基礎にして、さらに高性能なゼオライト系脱硫触媒を設計するための一つの考え方について述べる。

2. ゼオライト触媒上での脂肪族チオールの脱硫反応<sup>51~54)</sup>

ゼオライト系脱硫触媒を開発するためには、ゼオライト触媒上での有機硫黄化合物の脱硫反応に対する活性点と脱硫反応機構を明らかにする必要がある。そこで、著者らは有機硫黄化合物としてまず脂肪族チオール(RSH, Rはアルキル基)をとり上げ、この脂肪族チオールの脱硫化水素反応(RSH → R' + H<sub>2</sub>S, R'はオレフィン)に対する有効な触媒の活性点と脱硫反応機構について検討した。

## 2.1 種々の触媒上でのエタンチオール脱硫化水素反応<sup>51)</sup>

表1に種々の固体触媒によるエタンチオールの脱硫化反応を反応温度400℃で行った結果を示す。この結果、固体塩基であるCaO、ほぼ中性物質であるSiO<sub>2</sub>はエタンチオールの脱硫化水素反応に対しては不活性であり、固体酸触媒であるSiO<sub>2</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、固体リン酸(SPA)およびNaY、HY、MeYなどのゼオライトが触媒活性を示すことが明らかとなった。なお、エタンチオールの脱硫化水素反応に活性を示した触媒上での反応生成物はエチレンと硫化水素であったが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上ではエチレンと硫化水素の他にエタンチオールの不均化反応も進行し、ジエチルスルフィドが生成した。このように固体塩基、中性物質はエタンチオールの脱硫化水素反応に対しては不活性であり、固体酸触媒が活性を示すことより、脂肪族チオールの脱硫化水素反応には固体酸触媒が有効であり、固体酸触媒の酸点が脱硫化水素反応の活性点として作用することが明らかになった。しかしながら、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の場合にみられるように、オレフィン、硫化水素の他に不均化生成物であるスルフィドも生成するので、固体酸触媒上の酸点の種類の違いにより、脱硫化水素反応の機構が異なることが明らかとなった。ゼオライト以外のそれぞれの固体酸触媒上での脂肪族チオールの脱硫化水素反応の機構はすでに他の文献に報告しているので<sup>39-50)</sup>、ここでは各々のゼオライト触媒上での脂肪族チオールの脱硫化水素反応の機構と活性点について述べる。

## 2.2 HYゼオライト上でのエタンチオールの脱硫化水素反応<sup>51)</sup>

表1に示したように、プロトン型ゼオライトであるHYがエタンチオールの脱硫化水素反応に対して高い触媒活性を示すことが明らかとなった。そこで、エタンチオールの脱硫化水素反応に対するHYの活性点と反応機構に対して詳細に検討した。

図1に種々の温度で焼成したHYゼオライトによるエタンチオールの脱硫化水素反応に対する焼成温度と触媒活性との関係を示す。この結果、HYの焼成温度が上昇するにつれてHYの触媒活性が低下することがわかった。図中には種々の温度で焼成したHY上でのクメン分解反応の結果およびWardらが赤外吸収スペクトル法でもとめたHYの焼成温度とB酸量、L酸量の変化との関係(点線)も示した<sup>51)</sup>。

この結果、HYの焼成温度に対する脱硫化活性の変化はL酸量には無関係であり、クメン分解活性の変

Table 1 Catalytic activities of various solid catalysts for the cracking of ethanethiol at 400°C.

Carrier gas flow rate=30 ml/min  
Volume of reactant pulse=2μl

Catalysts	Catalyst Weight (g)	Conversion (%)	Diethylsulfide Formation (%)
CaO	0.10	0	0
SiO <sub>2</sub>	0.10	0	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	58.8	26.6
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	23.3	0
a) SPA	0.10	43.8	0
NaY	0.10	47.4	0
b) HY	0.08	74.2	0
b) ZnY	0.01	75.6	0
b) CoY	0.01	89.1	0
b) CdY	0.01	74.3	0

a) Solid phosphoric acid.

b) % ion-exchanged (HY, ZnY : 78.6%, CoY : 71.4%, CdY : 75.2%).

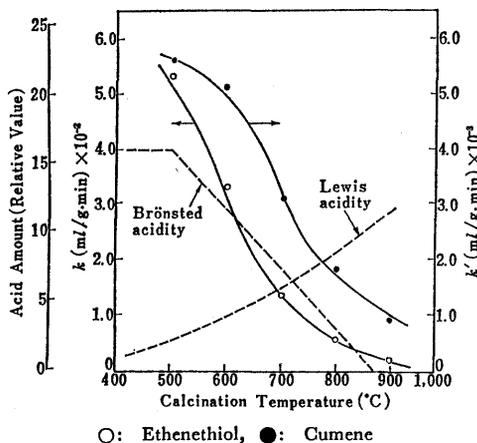
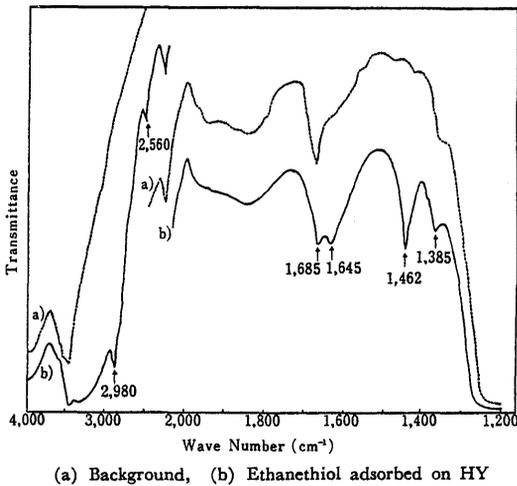


Fig. 1 Changes of activities of HY zeolite for the cracking of ethanethiol and cumene by the calcination temperature.

化およびB酸量の変化とよく対応していた。このことより、エタンチオールの脱硫化水素反応に対するHYの活性点はブレンステッド酸点であることが明らかとなった。さらに、HY上でのエタンチオールの脱硫化水素反応の機構を明らかにするために、HY上に吸着したエタンチオールの赤外吸収スペクトルを観察した。

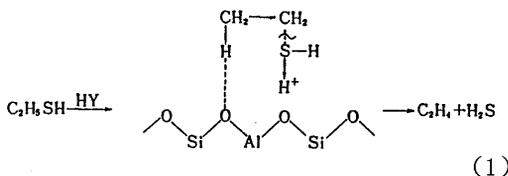
図2に400℃で真空排気したHYおよび室温でHY上に吸着したエタンチオールの赤外吸収スペクトルを示す。これよりエタンチオールは、HY表面上の酸性水酸基と強く相互作用して吸着し、反応中間体を形成することが明らかとなった。これらのことより、HY上でのエタンチオールの脱硫化水素反応は、



(a) Background, (b) Ethanethiol adsorbed on HY

Fig. 2 Infrared spectra of ethanethiol adsorbed on HY at room temperature.

以下の反応機構(スキーム I)に従って進行するものと考えられた。



Scheme I Dehydrosulfurization of ethanethiol over HY zeolite.

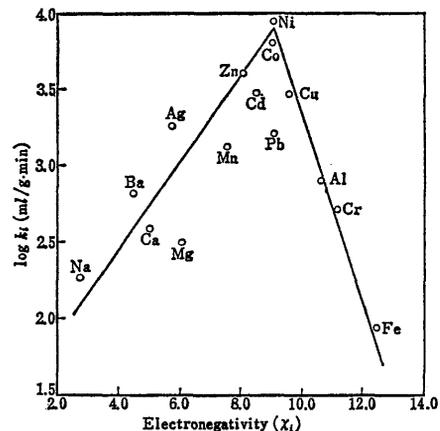
### 2.3 MeYゼオライト上でのエタンチオールの脱硫化水素反応<sup>52)</sup>

種々の金属イオン交換ゼオライト (MeY) もエタンチオールの脱硫活性を示すことが明らかになった。しかしながら、表2に示すように MeY 中の金属イオンの種類によって触媒活性は大きく変化することが明らかとなった。表2にクメンの分解反応に対する MeY の触媒活性も示すが、エタンチオールの脱硫化水素反応に対する触媒活性とは相関関係は見られなかった。このことは、エタンチオールの脱硫化水素反応に対する MeY 触媒の活性点は HY の場合と異なり、B 酸点ではないことを示している。一方、MeY 中の金属イオンの電気陰性度  $\chi_i$  とエタンチオールの脱硫化水素反応に対する MeY の初期活性の対数  $\log k_i$  との関係を検討すると、図3に示すように  $\chi_i$  と  $\log k_i$  との間には火山型の活性序列が存在することが明らかとなった。このことから、MeY によるエタンチオールの脱硫化水素反応は、MeY 中の金属イオンに基づく L 酸点とゼオライト骨格の酸素

Table 2 Catalytic activities of various MeY zeolites for the cracking of ethanethiol at 400°C.

Catalysts	% Ion-Exchanged	Electro-negativity $\chi_i$	Activity $k$ (ml/g·min) $\times 10^{-2}$	
			$k_i$ <sup>b)</sup>	$k_c$ <sup>c)</sup>
NiY	68.8	9.0	93.0	55.9
CoY	71.4	9.0	70.6	72.7
ZnY	78.6	8.0	42.6	101.0
CdY	75.2	8.5	32.3	18.5
CuY	77.3	9.5	32.2	45.7
AgY	93.9	5.7	18.4	46.3
PbY	90.6	9.0	22.8	0
MnY	69.3	7.5	13.4	28.1
AlY	82.1	10.5	8.0	3.3
BaY	79.5	4.5	7.0	0
CrY	98.3	11.2	5.2	0.6
CaY	73.8	5.0	4.1	20.4
MgY	69.2	6.0	3.2	31.2
NaY	—	2.7	1.9	0
FeY <sup>a)</sup>	92.9	12.6	0.9	0

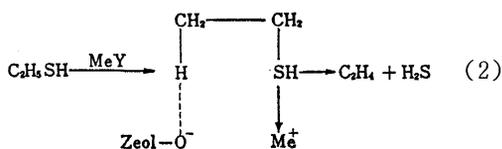
- a) Fe<sup>3+</sup>  
 b) Initial activity in the cracking of ethanethiol.  
 c) Initial activity in the cracking of cumene.

Fig. 3 Relationship between the electronegativity  $\chi_i$  of metal ions in MeY zeolites and the logarithms of the initial activity of MeY in the dehydrosulfurization of ethanethiol at 400°C.

アニオンに基づく塩基点が協同的に作用し、以下に示す協奏反応機構(スキーム II)で進行するものと考えられた。

ここで、Zeol.  $-O^-$ ,  $Me^+$  はそれぞれ MeY 中の骨格構造および金属イオンを表す。

このように、ゼオライト触媒によるエタンチオールの脱硫化水素反応では、ゼオライトの種類が異なると反応に有効な活性点と反応機構は異なることが明らかとなった。



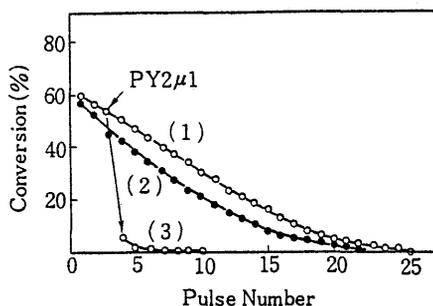
Scheme II Dehydrosulfurization of ethanethiol over MeY zeolite.

### 3. ゼオライト触媒上でのチオフェンの水素化脱硫触媒反応<sup>55~68)</sup>

前章において、ゼオライト触媒上での脂肪族チオールの脱硫化水素反応にはゼオライトの酸点が大きく関与しているが、酸点の種類が異なると反応機構も異なることが明らかとなった。そこで、つぎに石油の水素化脱硫反応のモデル反応として広く採用されているチオフェンの水素化脱硫反応に有効なゼオライト触媒の活性点と反応機構について詳細に検討した。

#### 3.1 HYゼオライト触媒上でのチオフェンの分解反応<sup>57)</sup>

著者らは、まず石油の水素化脱硫(HDS)反応のモデル化合物として広く採用されているチオフェンの分解反応に有効な触媒および活性点を検討した。すなわち、種々の固体酸触媒( $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , 固体リン酸, HY,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{MoS}_2$ など)によるチオフェンの分解反応をヘリウム気流中で400℃で行った。この結果、ヘリウム気流中において、チオフェンの分解に活性を示した触媒は脱カチオン型ゼオライトであるHYのみであり、HYゼオライトがチオフェンの分解反応に有効な触媒であることが明らかとなった。そこで、HY型ゼオライトによるチオフェンの分解反応におけるHYの活性点および分解反応機構を詳細に検討した。パルス反応器を用いてHYゼオライトによるチオフェンの分解反応を400℃で行った結果、図4に示すようにHY上でのチオフェンの分解率はパルス回数の増加とともに減少し、最終的にはゼロになる傾向にあることがわかった。なお、HY上でのチオフェンの分解反応の生成物は硫化水素と微量の未同定の高沸点物のみであった。一方、活性低下したHYゼオライトを500℃で酸素中で焼成すると活性は再び回復したので、パルス回数による活性低下の原因はHY表面上への炭素質の沈着によるものであることが明らかとなった。さらに、分解反応の途中でピリジン注入すると図4に示すように分解活性は著しく低下した。



Cat. wt. = 0.10g, Carrier gas(He) flow rate = 30 ml/min.

Fig. 4 Cracking of thiophene over HY zeolite at 400°C.

(1) Fresh HY, (2) HY regenerated by the calcination in  $\text{O}_2$  stream at 500°C, (3) HY poisoned by pyridine.

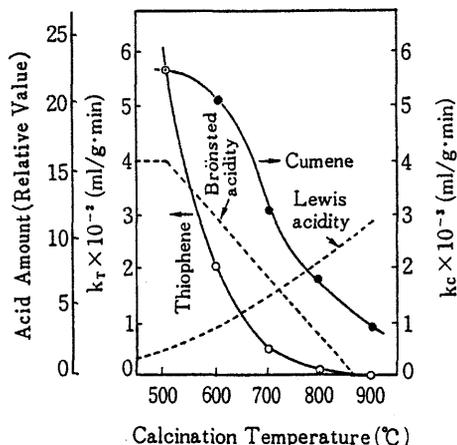
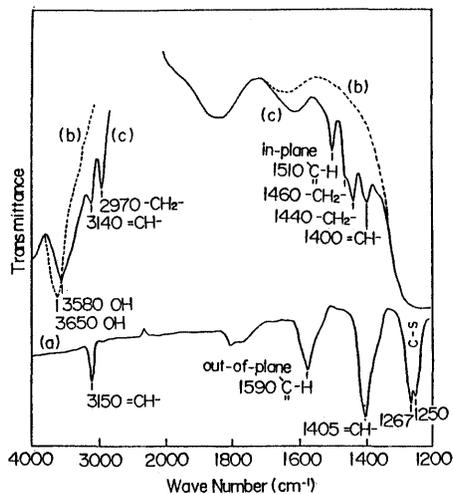


Fig. 5 Changes of activities of HY zeolite for the cracking of thiophene and cumene by the calcination temperature.

また、種々の温度で焼成したHYによるチオフェン分解反応を行った結果、HYの触媒活性は焼成温度が上昇するにつれて減少し、図5に示すように触媒活性はB酸点量とよく対応した。したがって、チオフェンの分解反応に対するHY触媒の活性点はB酸点であると考えられた。さらに、HYに吸着したチオフェンの赤外吸収スペクトルを観察したところ、図6に示すようにチオフェンはHY表面上の酸性水酸基と優先的に相互作用して吸着することが明らかとなった。また、HYにチオフェンを室温で吸着させた場合でも炭化水素成分に基づく吸収が観察されたので、室温においても吸着したチオフェンのC-S結合の一部が開裂し、炭化水素フラグメントを生

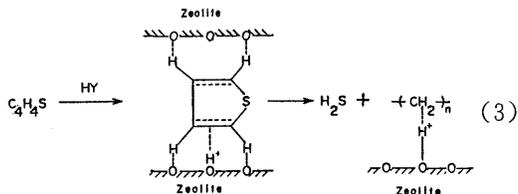


(a) Gas phase thiophene (b) Background of HY  
(c) Thiophene adsorbed on HY at room temperature.

Fig. 6 Infrared spectra of thiophene adsorbed on HY zeolite.

成ることがわかった。以上の結果より、チオフェン環の C-S 結合を切断する HY 表面上の活性点は強い酸性水酸基すなわちプロトンであることが明らかとなった。

そこで、HY 表面でのチオフェンの分解反応の機構(スキームⅢ)をつぎのように考えた。



Scheme III Cracking of thiophene over HY zeolite.

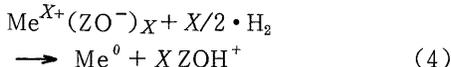
ここで、 $-(CH_2)_n$  はHY 表面に沈着する炭素質を表し、このものの一部が気相に脱離すると高沸点の生成物として観察される。

### 3.2 チオフェンの水素化脱硫反応に対する $Me^0Y$ ゼオライト触媒の活性<sup>58~61)</sup>

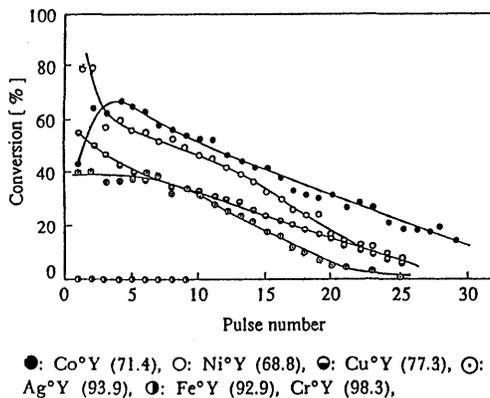
HY によるチオフェンの分解反応ではHY 表面上の酸性水酸基がチオフェン環の C-S 結合を開裂するが、チオフェンの分解で生じた炭素質がB 酸点を被覆するので活性は速やかに低下する。そこで、沈着した炭素質を速やかに水素化して気相に脱離させると、活性低下は抑制されるはずである。活性低下を抑制するためには、HY 表面上に水素化能を有す

る金属または金属硫化物を担持し、炭素質となる前駆体を水素化すればよい。また、HY に担持する金属または金属硫化物は極力高分散していることが望ましい。

これらの条件を満たす触媒として、著者らは水素還元した金属イオン交換ゼオライト ( $Me^0Y$ ) に注目した。すなわち、 $Me^0Y$  ゼオライトを水素還元すると、以下の反応式に従って酸性水酸基と高分散した金属微粒子が生成する。



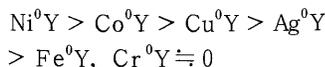
そこで、種々の金属イオンでイオン交換して調製した  $Me^0Y$  ゼオライトを 500℃ で焼成し、パルス反応器を用いて 450℃ で水素還元してチオフェンの HDS 反応を行った。結果を図 7 に示す。



Cat.wt. = 0.05g, Carrier gas( $H_2$ ) flow rate = 30 ml/min.

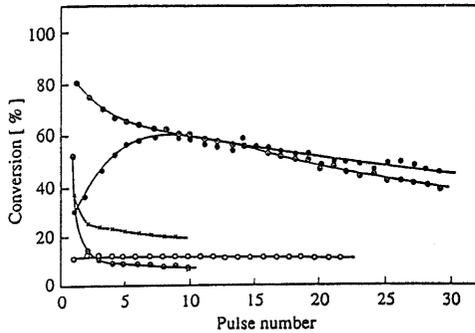
Fig. 7 Catalytic activities of  $Me^0Y$  zeolites for the hydrodesulfurization of thiophene at 400°C. Numbers in parentheses represent the percentage of ion-exchange of  $Me^0Y$ .

この結果、チオフェンの HDS 反応に対する水素還元した  $Me^0Y$  ( $Me^0Y$ ) の活性の序列は、



の順であり、予想通り高い水素化能を有している Ni でイオン交換した  $Ni^0Y$  触媒が高い HDS 活性を示すことがわかった。

また、図 8 に  $Ni^0Y$  (700) 触媒(カッコ内の数値は焼成温度)によるチオフェンの水素化脱硫反応を示すが、 $Ni^0Y$  (700) は  $Co^0Y$  (600)、市販の  $CoMo/Al_2O_3$  系脱硫触媒、無定形のシリカ・アルミナに担持した Ni および Mo 触媒よりも高活性であること



○: Ni<sup>0</sup>Y(700) ●: Co<sup>0</sup>Y(600) ○: CoO-MoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 ○: Ni(5 wt%)-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ×: Mo(5 wt%)-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

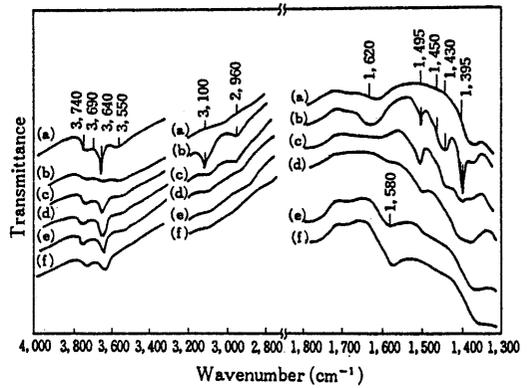
Cat. wt. = 0.05g, Carrier gas(H<sub>2</sub>) flow rate = 30 ml/min.

Fig. 8 Comparison of catalytic activity of Ni<sup>0</sup>Y zeolite with those of various kinds of catalysts for the hydrodesulfurization of thiophene at 400°C.

がわかった。また、反応の途中で塩基性物質であるピリジン<sub>2</sub>μ注入するとNi<sup>0</sup>Y触媒の脱硫活性は完全に消失した。このことより、Ni<sup>0</sup>Y触媒によるチオフェンの水素化脱硫反応には触媒の酸点が大きく関与していることが明らかとなった。また、Ni<sup>0</sup>Y触媒によるチオフェンの水素化脱硫反応では、パルス回数に対して活性が徐々に低下する傾向にある。しかし、NiYの焼成温度を上昇して酸性質を減少させるか、またはNi<sup>0</sup>YにCVD法によりMo(CO)<sub>6</sub>を用いてMoを少量担持して水素化能を向上させれば、活性低下をある程度抑制することが可能であることも明らかとなった<sup>58, 63)</sup>。

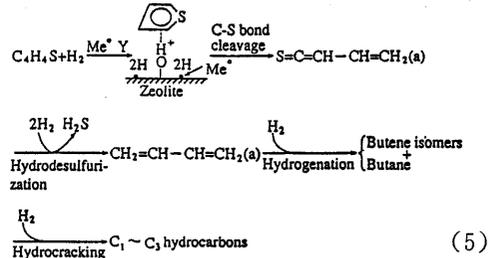
3.3 Me<sup>0</sup>Y触媒上でのチオフェンの水素化脱硫反応機構<sup>60)</sup>

Me<sup>0</sup>Y触媒上でのチオフェンのHDS反応の機構を明らかにするため、Ni<sup>0</sup>Y触媒上に吸着したチオフェンの赤外吸収スペクトルを観察した。結果を図9に示す。NiYゼオライトを水素還元すると(4)式に従ってNi<sup>0</sup>Y表面に酸性水酸基が生成することがわかる。還元処理したNi<sup>0</sup>Yにチオフェンを吸着させると、HYにチオフェンを吸着させた場合と同様に、酸性水酸基とチオフェンが強く相互作用し、チオフェン環のC-S結合の一部が開裂し、炭化水素種を生成することがわかった。また図9のスペクトルを詳細に解析すると、チオフェンはNi<sup>0</sup>Y表面に平面上で吸着し、反応中間体としてS=C=CH-CH=CH<sub>2</sub>なる化学種を生成することが明らかとなった。



(a) NiY reduced at 450°C for 2 h. Ni<sup>0</sup>Y after thiophene adsorption at room temperature followed by evacuation at (b) room temp., (c) 120°C, (d) 200°C, (e) 300°C, (f) 400°C

Fig. 9 Infrared spectra of thiophene adsorbed on Ni<sup>0</sup>Y zeolite.



Scheme IV Hydrodesulfurization of thiophene over Me<sup>0</sup>Y zeolite.

これらの結果を総合して、Me<sup>0</sup>Yゼオライト触媒上でのチオフェンのHDS反応機構をスキームⅣのように考えた。

この機構において、チオフェンはB酸点上に吸着し、水素は金属硫化物に吸着してHDS反応が進行する。すなわち、チオフェンのHDS反応に対してMe<sup>0</sup>Y触媒は二元機能触媒として作用する。また、

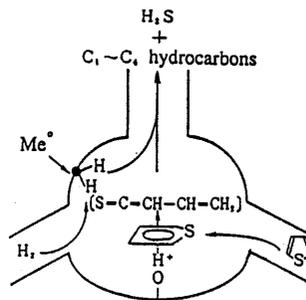


Fig. 10 A mechanistic model of hydrodesulfurization of thiophene by Me<sup>0</sup>Y zeolite.

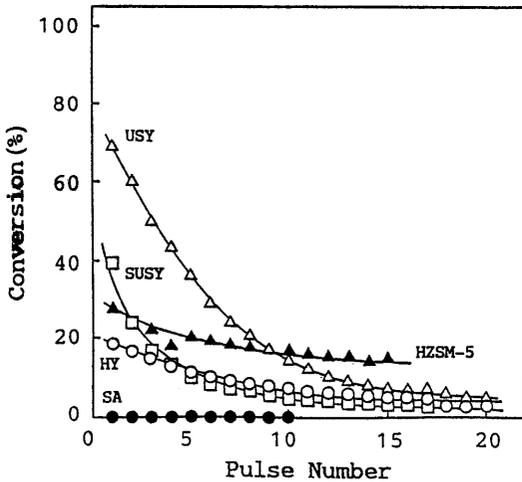
HDS反応中において、Me<sup>0</sup>Y中の金属は金属硫化物に変化し、スーパーケージ内に高分散しているものと考えられる。したがって、Me<sup>0</sup>Y触媒によるチオフェンのHDS反応は模式的に図10のように表現することができるものと考えられる。

4. 次世代型高活性ゼオライト系脱硫触媒の調製<sup>64~68)</sup>

Me<sup>0</sup>Y触媒によるチオフェンの水素化脱硫反応の研究から、チオフェンの水素化脱硫反応には高い酸性質と高い水素化能の両機能を有する触媒が有効であることが明らかとなった。すなわち、高活性なゼオライト系脱硫触媒を開発するためには、高い酸性質を有するゼオライトに高い水素化能を有する金属を高分散担持すればよい。そこで、Me<sup>0</sup>Yよりもより高活性な次世代型のゼオライト系脱硫触媒を開発するために、HY以外の種々のH型ゼオライトのチオフェンの分解活性を検討し、チオフェンの分解に有効なゼオライト系脱硫触媒の担体の探索を行った。

4.1 種々のプロトン型ゼオライトのチオフェン分解活性<sup>64)</sup>

次世代型の高活性ゼオライト系脱硫触媒に有効なゼオライト担体を開発するために、パルス反応器を用いて反応温度400℃で種々のH型ゼオライト(HY, USY, SUSY, HZSM-5, HMORなど)のチオフェン分解活性を検討した。結果を図11に示す。この結果、いずれのH型ゼオライトもチオフェンの分



Cat.wt. = 0.05g, Carrier gas(He) flow rate = 30 ml/min.

Fig.11 Catalytic activities of various H-zeolites for the cracking of thiophene at 400°C.

解反応に活性を示し、初期活性の序列は

$$USY > SUSY > HZSM-5 > HY > SiO_2 \cdot Al_2O_3 (S.A) = 0$$

であり、酸性質が高く細孔径の大きなUSYが最も高い分解活性を示した。なお無定形のアルミノシリケートであるシリカアルミナ(SiO<sub>2</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S.A)は活性を示さなかった。また、これらのH型ゼオライトによるチオフェンの分解反応の生成物はいずれも主として硫化水素であり、未知の高沸点物も微量生成した。

表3にこれらのH型ゼオライトによるチオフェンの分解とクメンの分解活性の結果を示すが、USYはチオフェンおよびクメンの分解に対して高い活性を示した。このことから、USYはチオフェンを分解するのに十分な酸性質を有しており、次世代型の高活性ゼオライト系脱硫触媒の担体としてはUSYが最も適していると考えられた。

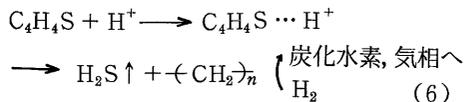
Table 3 Catalytic activities of various H-zeolites for the cracking of thiophene and cumene at 400°C.

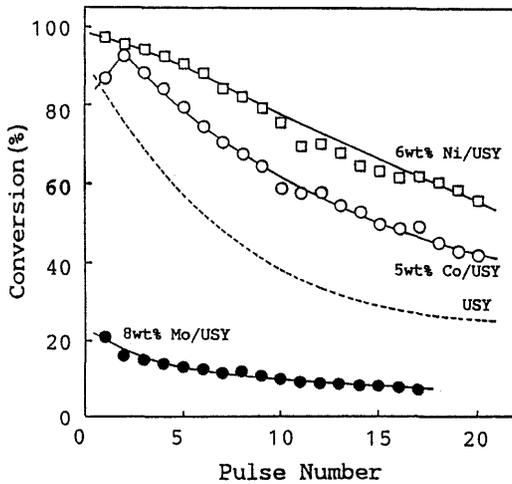
Cat.wt. = 0.05g, Carrier gas(He) flow rate = 30 ml/min. Thiophene injection = 2 μl

Catalyst	Conversion (%)	
	Thiophene	Cumene
USY	82.0	100.0
SUSY	53.7	100.0
HY	19.6	95.4
H-Mordenite	11.6	64.3
HZSM-5	9.8	94.8
SiO <sub>2</sub> ・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.6	51.9

4.2 遷移金属 / USY触媒のHDS活性

USYによるチオフェンの分解反応では、USY表面上のB酸点がチオフェン環のC-S結合を開裂する活性点として作用する。しかし、チオフェンの分解で生じた炭素質がB酸点を被覆するので、活性はパルス回数の増加とともに速やかに低下する。そこで、Me<sup>0</sup>Yの場合と同様に、沈着した炭素質を速やかに水素化して炭化水素として気相に脱離させると活性低下は抑制されるはずである。活性低下を抑制するためにはUSY表面上に水素化能を有する金属または金属硫化物を担持し、炭素質となる前駆体(←CH<sub>2</sub>→<sub>n</sub>)を水素化すればよい。





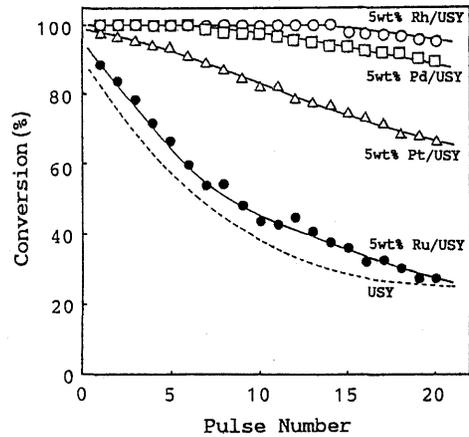
Cat. wt. = 0.05g, Carrier gas( $H_2$ ) flow rate = 30 ml/min.

Fig. 12 Catalytic activities of transition metal/USY for the hydrodesulfurization of thiophene at 400°C.

そこで、USYにNi, Co, Moなどの遷移金属を含ま法で5~8 wt%担持した触媒を調製し、それらの触媒のHDS活性を検討した。結果を図12に示す。これより、Co, Niを担持したUSYではUSY単独よりもHDS活性は向上するが、Moを担持したものはUSY単独よりも活性は低下した。Mo/USYではUSYよりも低活性なのは、Moの氧化物重合体がUSYの酸点を覆ってしまうためであると考えられる。Ni/USY, Co/USYではUSYよりもHDS活性は向上するが、パルス回数に対する活性低下を十分に抑制することができなかった。この原因は、Ni/USY, Co/USYでは担体であるUSYの酸点は十分に強く、チオフェン環は速やかに分解するが、分解で生じた炭素質を速やかに水素化するための活性が十分でないためと考えられる。したがって、USYに担持する金属の水素化活性が十分に高ければ、高い初期活性を維持することができるものと考えられる。

#### 4.3 貴金属/USY系触媒のHDS活性

そこで、つぎに遷移金属よりも水素化能の高い金属を担持する目的で、USYにPd, Pt, Rh, Ruなどの貴金属を5wt%担持した触

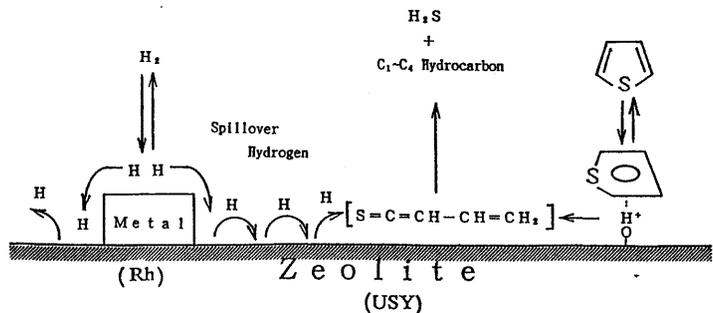


Cat. wt. = 0.05g, Carrier gas( $H_2$ ) flow rate = 30 ml/min.

Fig. 13 Catalytic activities of noble metal/USY for the hydrodesulfurization of thiophene at 400°C.

媒を調製し、そのHDS活性を検討した。この結果を図13に示す。これより、USYにRuを担持した触媒ではUSYよりもHDS活性は向上しなかったが、Pd, Pt, Rhを担持した触媒ではパルス回数に対する活性低下は著しく抑制された。とくにRh/USY触媒が高い活性と比較的安定な活性を示した。この原因はUSY上でチオフェンが分解して生成した炭素質前駆体がRh上で解離した水素原子によって速やかに水素化され、炭化水素として気相に脱離するためと考えられる。すなわち、Rh/USY上でのチオフェンのHDS反応の機構は、先に示したNi<sup>0</sup>/Y上でのHDS反応と類似した以下の反応機構(スキームV)で進行するものと考えられる。

この機構において、チオフェンはUSYのB酸点

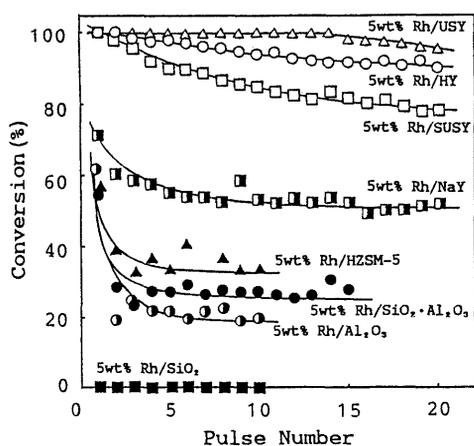


Scheme V Hydrodesulfurization of thiophene over Rh/USY catalyst.

上に吸着して中間体を形成する。一方、水素はRh上で解離し、スピルオーバー水素となり中間体を攻撃してHDS反応が進行する。すなわち、Rh/USY触媒はチオフェンのHDS反応に対して、Ni<sup>0</sup>Yの場合と同様に二元機能触媒として作用しているものと考えられる。したがって、強い固体酸性をもつゼオライトと強い水素化能をもつ金属の組み合わせが高いHDS活性を示すことが確かめられた。

#### 4.4 Rh/USY触媒のHDS活性

図14に種々のゼオライトにRhを担持した触媒のHDS活性を示すが、予想通り高い酸性質をもつUSYに高い水素化能をもつRhを担持したRh/



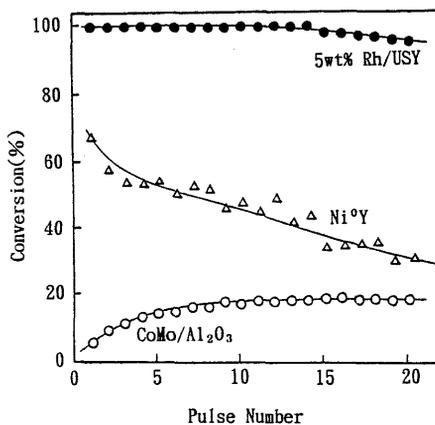
Cat.wt. = 0.05g, Carrier gas(H<sub>2</sub>) flow rate = 30 ml/min.

Fig. 14 Catalytic activities of Rh supported on zeolites and metal oxides for the hydrodesulfurization at 400°C.

USY触媒がチオフェンのHDS反応に対して最も高い活性を示すことが明らかとなった。

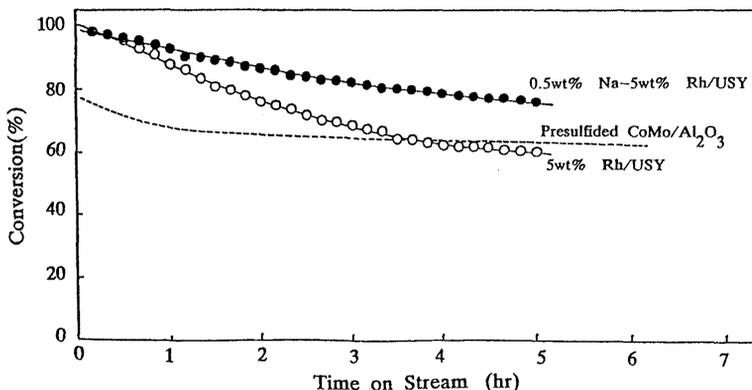
このように、これまでに調製したゼオライト担持金属触媒のうちでRh/USY触媒がチオフェンのHDS反応に対して最も高い活性と持続性を示すことが明らかとなった。そこで、Rh/USY触媒の活性を市販のCoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系脱硫触媒と比較した。この結果、図15に示すようにRh/USYはNi<sup>0</sup>YおよびCoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系脱硫触媒よりも著しく高いHDS活性を示すことが明らかとなった。

さらに、流通式反応装置を用いてRh/USYのHDS活性を硫化処理したCoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のHDS活性と比



Cat.wt. = 0.05g, Carrier gas(H<sub>2</sub>) flow rate = 30 ml/min.

Fig. 15 Comparison of catalytic activities of Rh/USY with Ni<sup>0</sup>Y and commercial CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the hydrodesulfurization of thiophene at 400°C (Pulse reactor).



W/F = 37.9 g. hr/mol, H<sub>2</sub> / Thiophene = 30

Fig. 16 Comparison of catalytic activities of Rh/USY and Na-Rh/USY zeolites with commercial CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the hydrodesulfurization of thiophene at 400°C (Flow reactor).

較した。この結果、図16に示すように流通式反応装置においてもRh/USYはCoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒よりも高い活性を示すことがわかった。しかしながら、Rh/USY触媒のHDS活性は反応時間とともに徐々に低下し、約5時間後にはCoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒と同程度の活性となった。この原因はRh/USY触媒の酸点がチオフェンのHDS反応には必要であるが、その酸点は必要以上に強すぎて炭素質の沈着も促進するためと考えられた。そこでRh/USYの酸性質をある程度低下させる目的で、Rh/USY触媒にアルカリ(NaOH)を0.5 wt%添加した触媒を調製した。その結果、図16に示すように、アルカリを添加したRh/USY触媒のHDS活性はアルカリ未添加のものと同初期活性は同じであるが、未添加の触媒よりもHDS活性の持続性は大きく改善されることが明らかになった。

このように、アルカリの添加によってRh/USYの高い活性を保ったまま触媒の寿命を改善することをできることが明らかとなった。したがって、Rh/USY触媒の酸性質と水素化能をさらに精密に制御することによって、より高活性、高寿命の脱硫触媒を調製することができるものと考えられる。

これらのことより、アルカリを添加したRh/USY触媒は、次世代型の高活性脱硫触媒として大きな可能性を有しているものと考えられる。

## 5. おわりに

ゼオライト触媒上での脂肪族チオールの脱硫化水素反応とチオフェンの分解反応に有効な活性点と反応機構について検討したところ、いずれの反応に対してもゼオライトの酸点が活性点として作用していることが明らかとなった。また、Me<sup>0</sup>Y上でのチオフェンの水素化脱硫反応には、ゼオライトのB酸点とゼオライト上に高分散担持された金属とが協同的に作用することが明らかになった。すなわち、チオフェンの水素化脱硫反応に対してMe<sup>0</sup>Yは、二元機能触媒として作用する。この基本的考え方をさらに進め、高い酸性質を有するプロトン型ゼオライト(USY)に水素化能の高い貴金属(Rh)を高分散担持した触媒が高活性を示すことを明らかにし、高活性なRh/USY系脱硫触媒を開発することができた。

このように、ゼオライトを素材とする脱硫触媒の開発では、分子・原子レベルでの触媒調製が可能であり、高活性脱硫触媒の設計に対しても一つの指針を与えることができることを明らかにした。

今後は、ゼオライト系脱硫触媒の研究で得られた知見を基礎にして、より高活性・高機能性の脱硫触媒を精密設計することが重要であろう。

## 文 献

- 1) J. B. Mckinley, *Catalysis* (P. H. Emmett, ed), **5**, 405 (1957).
- 2) S. C. Schuman, H. Shalt, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **4**, 245 (1970).
- 3) G. C. A. Schuit, B. C. Gates, *AIChE J.*, **19**, 417 (1973).
- 4) R. Prins, V. H. J. de Beer, G. A. Somorjai, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **31**, 1 (1989).
- 5) 加部利明, 触媒, **31**, 171 (1989).
- 6) 西嶋昭生, 触媒, **31**, 177 (1989).
- 7) 山田宗慶, 触媒, **31**, 519 (1989).
- 8) 高塚 透, 和田幸隆, 触媒, **33**, 306 (1991).
- 9) 瀬川幸一, 触媒, **34**, 33 (1992).
- 10) 杉岡正敏, 表面, **30**, 972 (1992).
- 11) E. J. Markel, J. W. Van Zee, *J. Catal.*, **126**, 643 (1990).
- 12) 永井正敏, 宮尾敏広, 触媒シンポジウム“新時代を迎えた脱硫技術”要旨集, p. 33 (1991).
- 13) 穴戸康行, 杉岡正敏, 石油学会第36回研究発表会要旨集, p. 1 (1991).
- 14) 佐藤康之, 石 玉林, 山田宗慶, 石油学会第35回研究発表会要旨集, p. 188 (1990).
- 15) G. L. Schrader, M. E. Ekman, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **50**, 41 (1989).
- 16) A. Spojakina, S. Damayanova, N. Kostova, T. Yurieva, T. Shochreava, *Abst. of TOCAT-1*, p. 195 (1991).
- 17) P. B. Wells, *J. Catal.*, **19**, 372 (1970).
- 18) 永井正敏, 瓜本英雄, 崎川範行, 日本化学会誌, No. **2**, 356 (1975).
- 19) 永井正敏, 小幡真雄, 山田 翠, 崎川範行, 日本化学会誌, No. **6**, 956 (1976).
- 20) A. N. Vysotskii, N. A. Chuikova, V. G. Lipvich, *Kinet. & Catal.*, **18**, 1345 (1977).
- 21) M. L. Vrint, C. G. Gachet, L. de Mourgues, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **5**, 219 (1980).
- 22) C. S. Brooks, *Surf. Technol.*, **10**, 397 (1980).
- 23) K. E. Givens, J. G. Dillard, *J. Catal.*, **86**, 108 (1984).
- 24) N. Davidova, P. Kovacheva, D. Shopov, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **24**, 659 (1985).
- 25) T. G. Harvey, T. W. Matheson, *J. Catal.*, **101**, 253 (1986).
- 26) R. Cid, F. Orellana, A. L. Agudo, *Appl. Catal.*, **32**, 327 (1987).
- 27) A. Corma, M. I. Vazquez, A. Bianconi, A. Clozza, J. Garcia, O. Pallota, J. M. Cruz, *Zeolites*, **8**, 464 (1988).
- 28) Y. Okamoto, A. Maezawa, H. Kane, T. Imanaka, *J. Mol. Catal.*, **52**, 337 (1989).
- 29) A. Ezzamarty, E. Catherine, D. Cornet, J. F. Hemidy, A. Janin, J. C. Lavalley, J. Leglise, P. Meriaudeau, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **49**, 1025 (1989).

- 30) S. Gobolos, M. Breysse, M. Cattenot, T. Decamp, M. Lacroix, J. L. Portefaix, M. Vrint, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **50**, 243 (1989).
- 31) A. V. Vysotskii, V. I. Kistinev, Y. G. Khaibulin, K. E. Khva, V. V. Chenets, F. K. Shmidt, L. D. Konoval'chikov, *Neftkhimiya*, **30**, 78 (1990).
- 32) R. Cid, J. L. G. Fierro, A. L. Agudo, *Zeolites*, **10**, 95 (1991).
- 33) M. Laniecki, W. Zmierczak, *Zeolites*, **11**, 18 (1991).
- 34) P. Kovacheva, N. Davidova, J. Novakova, *Zeolites*, **11**, 54 (1991).
- 35) S. M. Kranopolskaya, A. V. Vysotskii, M. A. Lure, A. O. Turakulova, *Kinet. & Catal.*, **32**, 1267 (1991).
- 36) C. L. Garcia, J. A. Lercher, *J. Phys. Chem.*, **96**, 2669 (1992).
- 37) C. Pereira, D. J. Parrillo, G. Kokotailo, R. J. Gorte, Extended Abst, 9 IZC., A14 (1992).
- 38) A. Spojakina, N. Kostova, *Collect. Czech. Chem. Comm.*, **57**, 2509 (1992).
- 39) 杉岡正敏, 四ツ柳隆夫, 青村和夫, 工業化学雑誌, **73**, 2172 (1970).
- 40) 杉岡正敏, 平野稔幸, 四ツ柳隆夫, 青村和夫, 工業化学雑誌, **73**, 2176 (1970).
- 41) 杉岡正敏, 平野稔幸, 四ツ柳隆夫, 青村和夫, 工業化学雑誌, **74**, 129 (1971).
- 42) 杉岡正敏, 平野稔幸, 青村和夫, 日本化学会誌, No. **9**, 1597 (1972).
- 43) 杉岡正敏, 青村和夫, 日本化学会誌, No. **3**, 471 (1973).
- 44) M. Sugioka, K. Aomura, *Intern. Chem. Eng.*, **13**, 755 (1973).
- 45) M. Sugioka, K. Aomura, *Bull. Japan. Petrol. Inst.*, **15**, 136 (1973).
- 46) M. Sugioka, K. Aomura, *Bull. Japan. Petrol. Inst.*, **17**, 51 (1975).
- 47) 鎌中隆義, 杉岡正敏, 青村和夫, 日本化学会誌, No. **7**, 1156 (1976).
- 48) T. Kamanaka, M. Sugioka, K. Aomura, *Bull. Japan. Petrol. Inst.*, **19**, 41 (1977).
- 49) M. Sugioka, T. Kamanaka, K. Aomura, *J. Catal.*, **52**, 531 (1978).
- 50) 杉岡正敏, 青村和夫, 日本化学会誌, No. **8**, 1153 (1978).
- 51) 杉岡正敏, 青村和夫, 日本化学会誌, No. **3**, 471 (1973).
- 52) 杉岡正敏, 青村和夫, 日本化学会誌, No. **7**, 1279 (1973).
- 53) M. Sugioka, T. Kamanaka, K. Aomura, *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **18**, 14 (1976).
- 54) T. Kamanaka, M. Sugioka, K. Aomura, *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **19**, 41 (1977).
- 55) M. Sugioka, T. Kamanaka, K. Aomura, *Prepri. Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.*, **24**, 740 (1979).
- 56) M. Sugioka, K. Aomura, *Prepri. Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.*, **25**, 245 (1980).
- 57) M. Sugioka, K. Aomura, *Bull. Fac. Eng., Hokkaido Univ.*, No. **99**, 79 (1980).
- 58) M. Sugioka, K. Aomura, *Sekiyu Gakkaishi*, **26**, 216 (1983).
- 59) M. Sugioka, M. Sasaki, K. Aomura, *Sekiyu Gakkai-shi*, **26**, 221 (1983).
- 60) M. Sugioka, M. Sasaki, K. Aomura, *Sekiyu Gakkai-shi*, **26**, 362 (1983).
- 61) 杉岡正敏, 佐々木光祐, 青村和夫, 石油学会誌, **26**, 477 (1983).
- 62) M. Sugioka, *Sekiyu Gakkaishi*, **33**, 280 (1990).
- 63) M. Sugioka, Y. Takase, K. Takahashi, *Proc. of JECAT '91*, p. 224 (1991).
- 64) 前崎直人, 栃山千賀, 杉岡正敏, 第10回環境触媒フォーラム予稿集, p. 23 (1992).
- 65) 前崎直人, 栃山千賀, 杉岡正敏, 第39回研究発表会予稿集, p. 44 (1992).
- 66) 前崎直人, 栃山千賀, 杉岡正敏, 石油学会第40回研究発表会予稿集, p. 54 (1993).
- 67) M. Sugioka, C. Tochiyama, F. Sado, and N. Maesaki, Abstract of 4th Japan-Korea Catalyst Symposium, p. 53 (1993).
- 68) M. Sugioka, C. Tochiyama, F. Sado, and N. Maesaki, *Proc. of 3rd IUMRS Intern. Conf. on Advanced Materials* (1993).

## Development of Highly Active Zeolite-Based Hydrodesulfurization Catalysts

Masatoshi SUGIOKA

Department of Applied Chemistry, Muroran Institute of Technology,  
27-1 Mizumoto-cho, Muroran 050.

Zeolites are aluminosilicate crystallines and their crystal structure, surface nature and catalytic properties, etc. are well defined in comparison with other solid materials. By these reasons, the catalyst design based on molecular or atomic levels is possible for the development of zeolite-based highly active catalysts. On the other hand, the investigation of catalytic desulfurization is an important subject for the development of highly active hydrodesulfurization catalysts to produce environmental friendly super clean fuels.

The authors have systematically investigated the active sites and reaction mechanisms in the dehydrosulfurization of aliphatic thiols and hydrodesulfurization of thiophene over various zeolites in order to develop highly active zeolite-based hydrodesulfurization catalysts. We revealed that the acid sites of HY and MeY zeolites act as the active site for the dehydrosulfurization of aliphatic thiols. In the hydrodesulfurization of thiophene over zeolites, the reduced MeY zeolites (Me<sup>0</sup>Y) were effective for the hydrodesulfurization of thiophene and both Brönsted acid sites and metal particles on Me<sup>0</sup>Y zeolites act as active sites for the hydrodesulfurization of thiophene. From our systematic studies concerning these catalytic desulfurization reactions over zeolites, a general rule was derived that the combination of strong Brönsted acid sites and highly dispersed metal particles with high ability for hydrogenation on zeolites provide high catalytic activity for the hydrodesulfurization of organic sulfur compounds. On the basis of this rule for the development of highly active hydrodesulfurization catalysts, we could develop much more active Rh/USY catalyst than commercial CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst as second generation highly active zeolite-based hydrodesulfurization catalysts.

Key words: Catalyst development, Zeolites, High activity, Hydrodesulfurization, Thiol, Thiophene.