

[Regular Paper]

Sulfur-tolerance of Al₂O₃- and TiO₂-supported Bimetallic Pt-Pd Catalysts for Naphthalene Hydrogenation

Koki ITO, Kaori SATOH, Tadahiro TOMINO, Masao MIYAKE, Masa-aki OHSHIMA, Hideki KUROKAWA, Kazuo SUGIYAMA, and Hiroshi MIURA*

Dept. of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University, Shimo-Okubo 255, Sakura-ku, Saitama 338-8570, JAPAN

(Received February 27, 2003)

Naphthalene hydrogenation was carried out over TiO₂- and Al₂O₃-supported bimetallic Pt-Pd catalysts at 0.95–2.45 MPa and 473 K with and without addition of dimethylsulfide. The bimetallic catalysts were characterized by infrared spectroscopy of the adsorbed CO. Compared with the Pt-supported catalysts, the Pd-supported catalysts had higher catalytic activity in the presence of sulfur. Pd catalysts had a higher sulfur-tolerance, because the catalytic activity of the Pt catalysts was higher than that of the Pd catalysts in the absence of sulfur. Coexistence of Pd with Pt induced significant synergy in the catalytic properties in the presence of sulfur. However, such synergy was not observed in the absence of sulfur. The optimum Pd/(Pt + Pd) molar ratio for the Al₂O₃- and TiO₂-supported catalysts was 0.8 and 0.5, respectively. The difference was an effect of metal particle size. Infrared spectroscopy of the adsorbed CO on the bimetallic catalysts showed the formation of Pt-Pd bimetallic particles. However, no electronic interaction between Pt and Pd was observed. Therefore, the synergy was due to the geometric effect.

Keywords

Naphthalene hydrogenation, Bimetallic catalyst, Platinum-palladium catalyst, Titanium oxide support, Aluminum oxide support, Sulfur tolerance

1. 緒 言

軽油燃料由来の黒煙，パティキュレート（PM: Particulate matter）の排出削減が求められている¹⁾。これらの有害物質の生成は軽油中の芳香族炭化水素に起因することから，水素化処理により飽和の炭化水素に転化するプロセスが提案されている^{2)–6)}。一般に，水素化反応が発熱反応であることから，高温，高水素分圧条件下では熱力学的平衡の制約を受ける²⁾³⁾。そのため，プロセスを稼働させるには，低温で高い水素化能を有する触媒が必須であり，担持貴金属触媒に注目が集まっている。しかし，担持貴金属触媒は軽油中に存在する硫黄成分により被毒を受ける。このような背景を受け，耐硫黄性を示す担持貴金属触媒の開発が盛んに行われている^{1)–6)}。それらの報告によると，Pt と Pd の複合化は硫黄成分存在下での触媒活性を大幅に向上させる。このような，貴金属成分の複合化による触媒活性の向上は，しばしば貴金属間での電子的な相互作用による電子欠損金属種の生成に帰属されている⁶⁾。電子密度の低い金属は，硫黄（貴金属に対し電子受容体として働く）との結合が弱いいため，反応中に活性サイトである金属表面が露出しやすいために起因する。しかしながら，Pawelec ら⁴⁾は，そのような電子的相互作用の可能性を，XPS（X-ray photoelectron spectroscopy）分析および触媒上に吸着した CO の赤外吸収スペクトルにより

否定している。このように，Pt と Pd の複合化による活性向上因子については，いまだ不明な点が多い。

そこで本研究では，硫黄化合物存在下での Al₂O₃，TiO₂ 担持 Pt-Pd バイメタリック触媒によるナフタレン水素化反応を行い，Pt と Pd の複合効果について検討した。さらに，CO をプローブとした赤外吸収スペクトルにより，その活性向上因子について調査を行った。

2. 実 験**2.1. 触媒調製**

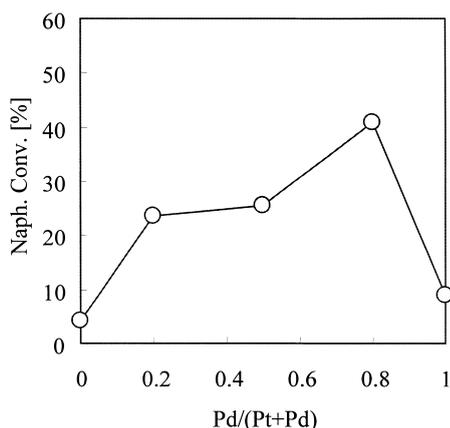
担持金属触媒は含浸法もしくは共含浸法により調製した。金属原料には，それぞれ PdCl₂（関東化学（株）製），H₂PtCl₆（関東化学（株）製）を用いた。TiO₂（日本アエロジル（株）製，P-25）もしくは Al₂O₃（水澤化学工業（株）製，Neobead-GB）に金属成分を担持後，403 K で一昼夜乾燥させた。続いて 773 K で 3 時間空気流通下焼成，673 K で 5 時間水素還元を行った。総金属担持量は 2 wt% とした。

2.2. CO の化学吸着量の測定

CO 化学吸着量はパルス式吸着法により測定した。触媒の前処理は，403 K で 0.5 時間真空排気の後，673 K で 1 時間水素還元を行った。その後，同温にて 1 時間，真空排気を行った。CO の定量は TCD（thermal conductivity detector）ガスクロマトグラフ（カラム: Active carbon）を用いた。測定した CO 化学吸着量を基に，CO/表面露出金属 = 1 を仮定し，触媒中の表

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: hmiura@apc.saitama-u.ac.jp



Reaction conditions:

Reaction temp. 473 K, initial H₂ pressure 0.95 MPa, feed (naphthalene)/solvent(tridecane) 0.195 mol/l, reaction time 2 h, catalysts weight 0.1 g.

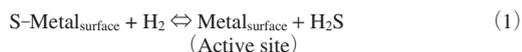
Fig. 1 Naphthalene Hydrogenation over Bimetallic Pt-Pd/Al₂O₃ Catalysts without Addition of DMDS

面金属数を算出した。

2.3. 活性試験

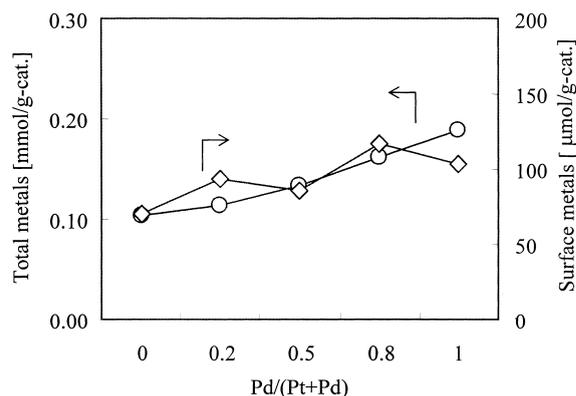
ナフタレン水素化反応は、ステンレス製バッチ式高圧反応装置（オートクレーブ）を用い、反応温度 473 K、初期水素圧 0.95~2.45 MPa で行った。原料のナフタレン（Merck 社製、ベンゾチオフェンとして 380 wt-ppm の硫黄を含有する。ベンゾチオフェン量は反応条件下では 10.6 wt-ppm に相当し、この量は後に添加するジメチルジスルフィドに比べて十分に少ない量である。）を、所定量のジメチルジスルフィドを含有した溶媒のトリデカンに溶解させ反応溶液とした。触媒は、反応前に 673 K で 1 時間、水素還元の後、空気に暴露させないように定量的にオートクレーブに移送した。その後、オートクレーブ内を水素で 3 回置換し、反応温度まで電気炉により昇温した。所定の温度（473 + 10 K）まで昇温した後、水素を充填し、かくはんを開始した。反応の停止は、かくはんを止め、オートクレーブを氷水に浸漬させることで行った。生成物の分析は FID-GC（hydrogen-flame ionization detector gas chromatography, カラム: DB-17, 30 m×0.25 mm）により行った。

なお、各触媒の耐硫黄性の評価には、反応中に速やかに分解し、H₂S を生成するジメチルジスルフィド（DMDS）を添加する硫黄化合物として選択した。本化合物は、反応中に以下に示す吸着平衡に速やかに達し、その吸着平衡が右辺によっている触媒がより耐硫黄性に優れていると評価した。



2.4. 触媒上に吸着した CO の赤外吸収スペクトル

赤外吸収スペクトルは、自作の横型赤外セルにより行い、スペクトルの記録はフーリエ変換赤外分光器 Jasco FT/IR-350（日本分光（株）製）を用いた。触媒は、φ10 mm のディスクに成形した後、赤外セル内で 673 K の水素還元を施した。続いて、同温で真空排気（< 10⁻⁴ Torr, 1 Torr = 133.322 Pa）を施した。CO の吸着は、室温、CO 分圧: 20 Torr, 0.5 時間の条件で行い、そ



◇ Amount of surface metals, ○ Amount of total metals.

Fig. 2 Amount of Surface Metals of Bimetallic Pt-Pd/Al₂O₃ Catalysts Determined by CO Chemisorption

の後、未吸着および物理吸着した CO を排気処理（< 10⁻⁴ Torr, 0.5 時間）により除去した。

スペクトルは、すべて分解能 2 cm⁻¹、積算回数 128 回で行った。

3. 結果

3.1. Al₂O₃ 担持 Pt-Pd バイメタリック触媒によるナフタレン水素化反応

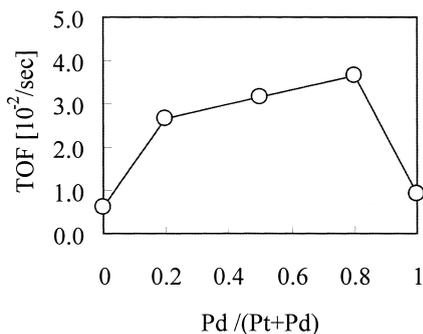
ナフタレン水素化反応は、一つの芳香環が水素化されたテトラヒドロナフタレンを経由し、さらにもう一つの芳香環が水素化されたデカヒドロナフタレンを生成する逐次反応である。しかし、本研究では速度論的解析のため、反応条件を調節し、生成物はテトラヒドロナフタレンのみとした。

Fig. 1 に、Pt-Pd/Al₂O₃ 触媒によるジメチルジスルフィド（DMDS）を添加しない場合での触媒活性を示した。試験したモノメタリック触媒を比較すると、Pt/Al₂O₃ 触媒より Pd/Al₂O₃ 触媒が高活性であった。一方、Pd/(Pt+Pd) モル比の異なるバイメタリック触媒は、担持 Pt 触媒もしくは担持 Pd 触媒よりも高活性であり、Pt と Pd の複合効果を示した。特に Pt-Pd(Pd: 0.8)/Al₂O₃ 触媒が大幅に高い触媒活性を示した。

Fig. 2 に、Pt-Pd/Al₂O₃ 触媒の CO 化学吸着量から見積もった表面露出金属数を示した。3 種の Pt-Pd/Al₂O₃ 触媒の表面露出金属数は、複合化により金属粒子の分散性に影響を与えなかった。したがって、複合化による触媒活性の向上は、水素化の活性サイトである表面露出金属数の増加には起因しない。

Fig. 3 に、表面露出金属数を基に算出したターンオーバー頻度（Turnover Frequency; TOF）を示した。モノメタリック触媒では、Pt/Al₂O₃ 触媒より Pd/Al₂O₃ 触媒が高活性であった。また、バイメタリック触媒では、それぞれのモノメタリック触媒より高活性であり、特に Pt-Pd(Pd: 0.8)/Al₂O₃ 触媒が最も高い TOF を示した。よって、触媒活性の向上は活性点の質的向上に起因することが明らかである。

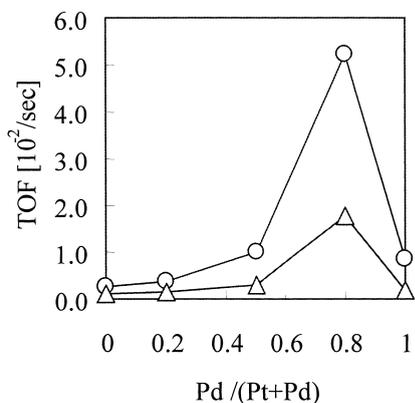
Fig. 4 に、硫黄化合物として反応系に添加した DMDS が Pt-Pd/Al₂O₃ 触媒の触媒活性へ与える影響について示した。添加した硫黄量は表面露出金属を十分に被覆する量である（ナフ



Reaction conditions:

Reaction temp. 473 K, initial H_2 pressure 0.95 MPa, feed (naphthalene)/solvent(tridecane) 0.195 mol/l, reaction time 2 h, catalysts weight 0.1 g.

Fig. 3 Turn over Frequency (TOF) of Naphthalene Hydrogenation over Pt-Pd/ Al_2O_3 Catalysts without Addition of DMDS



50 wt-ppm (○), 100 wt-ppm (△).

Reaction conditions:

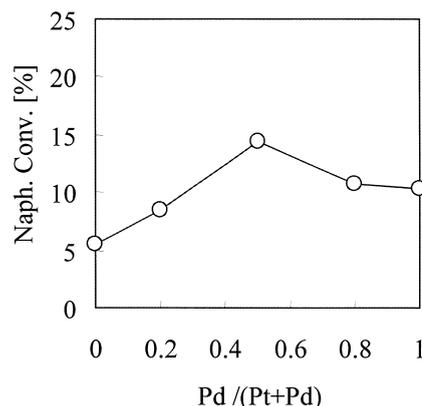
Reaction temp. 473 K, initial H_2 pressure 2.45 MPa, feed (naphthalene)/solvent(tridecane) 0.195 mol/l.

Fig. 4 Effect of Pd Content on Catalytic Activity of Pt-Pd/ Al_2O_3 Catalysts for Naphthalene Hydrogenation

タレン原料由来の硫黄（ベンゾチオフェン）量は反応条件下で 10.6 wt-ppm であり、0.2 g の Pd/ Al_2O_3 触媒を使用の場合、18.4 wt-ppm の硫黄で表面 Pd を被覆することが可能である）。DMDS の添加は Al_2O_3 担持触媒の活性を大幅に減少させた。Pt-Pd(Pd: 0.8)/ Al_2O_3 は、試験した触媒の中で最も高活性であり、硫黄に対する耐性に優れていた。また、硫黄濃度によらず最適 Pd/(Pt + Pd) モル比は変化しなかった。

3.2. TiO_2 担持 Pt-Pd バイメタリック触媒によるナフタレン水素化反応

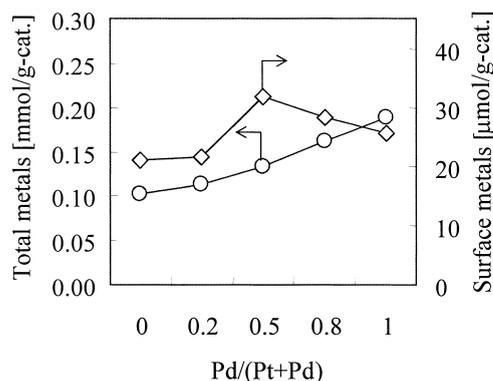
Fig. 5 に、ジメチルジスルフィド (DMDS) を添加しない場合の Pt-Pd/ TiO_2 触媒の活性を示した。試験したモノメタリック触媒を比較すると、 Al_2O_3 担持触媒と同様に、Pt/ TiO_2 触媒より Pd/ TiO_2 触媒が高活性であった。一方、バイメタリック触媒では、Pt-Pd(Pd: 0.5)/ TiO_2 が最も高活性であったが、Pd/(Pt + Pd)



Reaction conditions:

Reaction temp. 473 K, initial H_2 pressure 0.95 MPa, feed (naphthalene)/solvent(tridecane) 0.195 mol/l, reaction time 2 h, catalysts weight 0.1 g.

Fig. 5 Naphthalene Hydrogenation over Bimetallic Pt-Pd/ TiO_2 Catalysts without Addition of DMDS



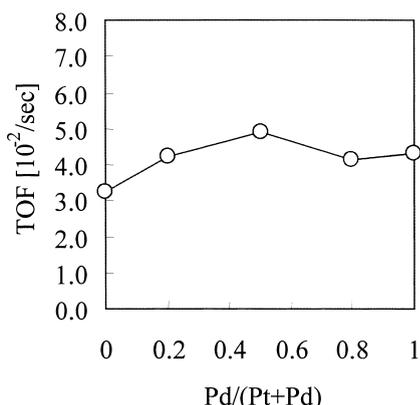
◇ Amount of surface metals, ○ Amount of total metals.

Fig. 6 Amount of Surface Metals of Bimetallic Pt-Pd/ TiO_2 Catalysts Determined by CO Chemisorption

が触媒活性に与える影響は Al_2O_3 担持触媒より小さかった。つまり、 TiO_2 担体上より Al_2O_3 担体上で、Pt と Pd の複合効果がより顕著に発現した。

Fig. 6 に、Pt-Pd/ TiO_2 触媒の CO 化学吸着量より見積もった表面露出金属数を示した。最も高活性を示した Pt-Pd(Pd: 0.5)/ TiO_2 の表面露出金属数は Pt, Pd のそれぞれのモノメタリック触媒より明らかに多かった。つまり、 TiO_2 担持 Pt-Pd 触媒の触媒活性の向上は水素化の活性サイト数の増加がその一因である。この傾向は、前述の Pt-Pd/ Al_2O_3 触媒の場合とは異なっている。これは、 Al_2O_3 担体上では貴金属が既に高分散化していることから、このような Pt と Pd の複合効果は発現し難いためと推察される。

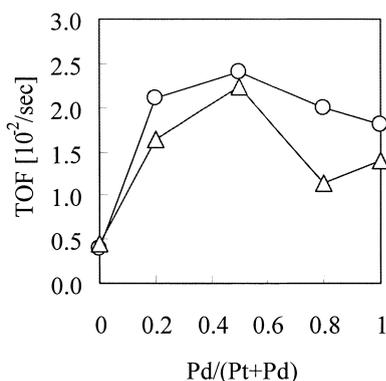
Fig. 7 に、表面露出金属数を基に算出したターンオーバー頻度 (TOF) を示した。モノメタリック触媒を比較すると、Pt/ TiO_2 触媒より Pd/ TiO_2 触媒が高活性であった。また、Pt-Pd(Pd:



Reaction conditions:

Reaction temp. 473 K, initial H_2 pressure 0.95 MPa, feed (naphthalene)/solvent(tridecane) 0.195 mol/l, reaction time 2 h, catalysts weight 0.1 g.

Fig. 7 Turn over Frequency (TOF) of Naphthalene Hydrogenation over Pt-Pd/TiO₂ Catalysts without Addition of DMDS



50 wt-ppm (○), 100 wt-ppm (△).

Reaction conditions:

Reaction temp. 473 K, initial H_2 pressure 2.45 MPa, feed (naphthalene)/solvent(tridecane) 0.195 mol/l.

Fig. 8 Effect of Pd Content on Catalytic Activity of Pt-Pd/TiO₂ Catalysts for Naphthalene Hydrogenation

0.5)/TiO₂が最も高い TOF を示したものの、Pt-Pd/Al₂O₃のような顕著な複合効果は示さなかった。これらの結果は、Pt-Pd/TiO₂触媒の触媒活性の向上は、前述の活性サイト数の増加に加え、活性点の質的向上を示している。

Fig. 8 に、硫黄化合物として反応系に添加した DMDS が Pt-Pd/TiO₂触媒の触媒活性へ与える影響について示した。モノメタリック触媒を比較すると、Al₂O₃担持触媒と同様に、Pd 触媒が Pt 触媒よりも高かった。また、バイメタリック触媒では、モノメタリック触媒より TOF が高く、Pt-Pd(Pd: 0.5)TiO₂触媒が最も高活性であった。さらに、高い硫黄濃度では Pt と Pd の複合効果が顕著に発現した。

以上の結果により、担体によらず Pd 触媒は Pt 触媒よりも高活性であり、さらに Pt と Pd の複合化は大幅に触媒活性を向上

させることが分かった。また、Al₂O₃担持触媒では、その触媒活性の向上は活性点の質的向上に起因し、TiO₂担持触媒では活性サイト数の増加および活性点の質的向上に起因することが明らかとなった。このような Pt と Pd の複合効果は TiO₂担体上より Al₂O₃担体上で顕著に発現した。

3.3. 触媒上に吸着した CO の赤外吸収スペクトル

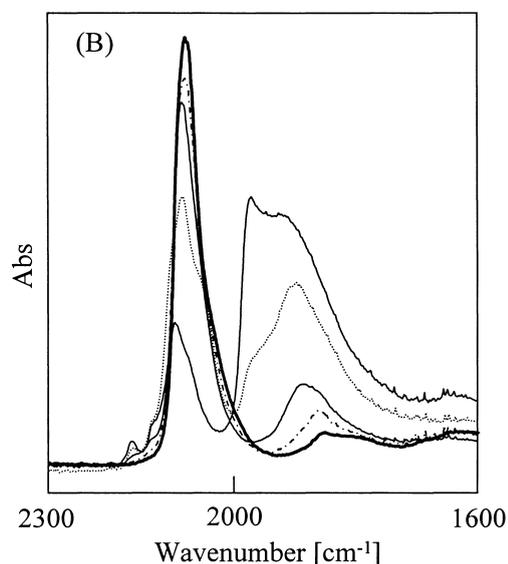
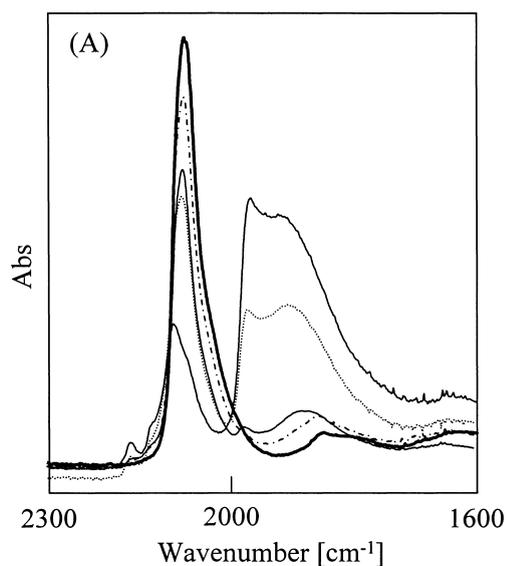
Pt と Pd の複合化により効果を発現させるには、同一金属粒子内に Pt と Pd がともに存在する必要がある。さらに、それらの成分間で電子的な相互作用が発現するには、それぞれの成分が直接、化学結合を形成しなければならない。そこで、顕著な Pt と Pd の複合効果が発現した Pt-Pd/Al₂O₃触媒について、CO をプローブとして吸着させ、その赤外スペクトルにより金属粒子表面の観察および Pt と Pd の相互作用について調査した。

Fig. 9 に、Pt-Pd/Al₂O₃上に吸着した CO の赤外スペクトルを示す。なお、リファレンスとしてそれぞれモノメタリック触媒での測定結果、および物理混合サンプルについての測定結果も示した。物理混合サンプルについては、CO 化学吸着量より算出された表面露出金属数を基に表面露出率がそれぞれのモル比となるよう (バルクの組成のまま表面に露出したと仮定) に調節した。

Pt/Al₂O₃触媒では、直線型吸着種に帰属される 2075 cm⁻¹の吸収帯が観測され、架橋型吸着種に帰属される吸収帯はほとんど観測されなかった。この結果は、Pt が高分散化されたことを示し、CO 化学吸着量測定の結果と一致した。Pd/Al₂O₃触媒では直線型、架橋型吸着種がともに観測され、それぞれ数種の吸着種からなる吸収帯であることがわかる。これまでに報告されている Pd 上に吸着した CO の帰属は以下のとおりである⁷⁻⁹⁾: 2095 cm⁻¹…低配位数サイト (コーナー、エッジ) 上の直線型吸着種、2080 cm⁻¹…Pd(100)面上の直線型吸着種、1983 cm⁻¹…Pd(100)面上の架橋型吸着種、1963 cm⁻¹および 1923 cm⁻¹は Pd(111)面上の架橋型吸着種。さらに、2135、2162 cm⁻¹の吸収帯は、Al₂O₃表面上のオクタヘドラル空孔で安定化された Pd⁺および Pd²⁺上に吸着した CO にそれぞれ帰属される¹⁰⁾。

一方、Pt-Pd/Al₂O₃触媒は直線型および架橋型吸着種がともに観測され、架橋型吸着種の吸収帯は Pd/(Pt + Pd) モル比の変化に伴い特徴的な挙動を示した。すなわち、Pd/(Pt + Pd) モル比の増加に伴い、それぞれ架橋型吸着種の吸収帯の強度は増加したものの、Pd/(Pt + Pd) モル比=0.8の触媒では、Pd(111)面上に架橋型で吸着した CO に帰属される 1960 cm⁻¹付近の吸収帯の強度が、物理混合サンプルと比較し、大幅に弱かった。Pt/Al₂O₃触媒では、架橋型吸着種の CO がほとんど存在しないことと合わせて考えると、Pt の幾何学的効果により金属粒子表面での架橋型吸着種の形成が抑制されたためと考えられる。これらの結果は、Pt-Pd/Al₂O₃触媒で Pt-Pd 結合が形成されたことを示している。

Figs. 10 および 11 には、直線型吸着種の赤外吸収領域 (2000~2200 cm⁻¹) において波形分離を行った結果を示した。さらに波形分離された各吸収帯の波数を Table 1 にまとめた。Pt/Al₂O₃および Pd/Al₂O₃触媒の赤外吸収スペクトルは、それぞれ三および四つの吸収帯に波形分離可能であった。また、Pt-Pd(Pd: 0.8)/Al₂O₃触媒では五つの吸収帯に波形分離可能であ



(A) Physical mixture of Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃.
 (B) Bimetallic Pt-Pd/Al₂O₃ prepared by co-impregnation method.
 — Pd/Al₂O₃, - - - Pt-Pd(Pd: 0.2)/Al₂O₃, — Pt-Pd(Pd: 0.5)/Al₂O₃, ····· Pt-Pd(Pd: 0.8)/Al₂O₃, — Pt/Al₂O₃.

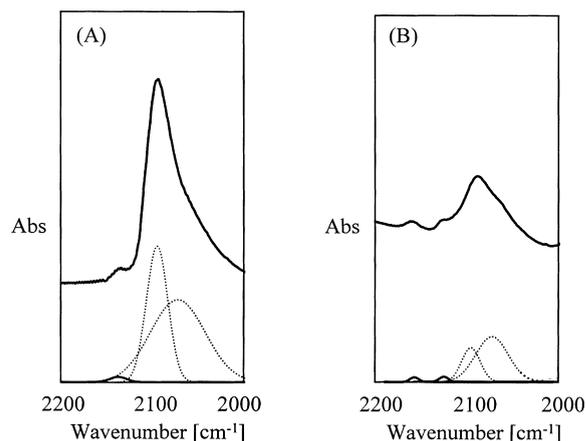
Fig. 9 Infrared Spectra of Adsorbed CO on Bimetallic Pt-Pd/Al₂O₃ Catalyst

った。Pt-Pd(Pd: 0.8)/Al₂O₃触媒の各吸収帯の帰属は、COがPtとPdともに吸着することから困難であるが、2051 cm⁻¹の吸収帯はPd/Al₂O₃触媒では見られないことより、Pt上に吸着したCOに帰属される。さらに、その波数は、Pt/Al₂O₃触媒の2052 cm⁻¹とほぼ同様であり、PtとPd間での電子的相互作用は存在しないことを示している。

4. 考 察

4.1. TiO₂ および Al₂O₃ 担持触媒の比較

Pt触媒とPd触媒を比較すると、担体によらずPd触媒が触



(A) Pt/Al₂O₃, (B) Pd/Al₂O₃.

Fig. 10 Infrared Spectra of CO Linearly Adsorbed on Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ in the Range of 2000 to 2200 cm⁻¹

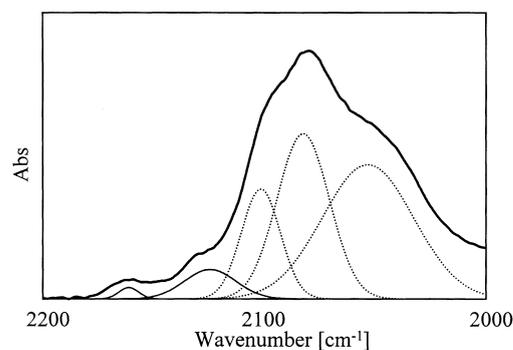


Fig. 11 Infrared Spectra of CO Linearly Adsorbed on Pt-Pd (Pd: 0.8)/Al₂O₃ in the Range of 2000 to 2200 cm⁻¹

Table 1 Infrared Spectroscopic Characteristics of Linearly Adsorbed CO Species on Al₂O₃-supported Catalysts (2000 to 2200 cm⁻¹)

Catalyst	Peak [cm ⁻¹]
Pt/Al ₂ O ₃	2127
	2079
	2052
Pd/Al ₂ O ₃	2162
	2135
	2095
Pt-Pd(Pd: 0.8)/Al ₂ O ₃	1983
	2162
	2126
	2101
	2081
	2051

媒活性、TOFともに高かった。しかしながら、Table 2に示すように、原料ナフタレンに含有するベンゾチオフェンを脱硫操作により除去する(<2 wt-ppm)と、Pt触媒がPd触媒よりも

Table 2 Effect of Feed Refining on Catalytic Activity for Naphthalene Hydrogenation

Catalyst	Feed (naphthalene)		Reaction temp. [K]	Reaction time [h]	Naph. conv. [%]	TOF [10 ⁻² /sec]
	Desulfidation	Sulfur concentration [wt-ppm]				
Pd/Al ₂ O ₃	No	10 ²)	473	2	8.9	0.91
	Yes	< 2 ²)	323	1	13.0	2.90
Pt/Al ₂ O ₃	No	10 ²)	473	2	4.2	0.62
	Yes	< 2 ²)	323	1	27.1	8.3

Reaction conditions; initial H₂ pressure = 0.95 MPa reactant, (naphthalene)/solvent (tridecane) = 1g/40 ml (0.195 mol/l).

1) TOF = turn over frequency.

2) Sulfur as benzothiophene determined by FID-GC.

触媒活性、TOFともに大幅に向上する。同様なPt触媒の優位性はプロペンの水素化分解反応においても観測される¹¹⁾。これらの結果は、Pd触媒はPt触媒よりも耐硫黄性に優れていることを示している。

TiO₂担持触媒とAl₂O₃担持触媒を比較すると、Pt、PdともにTiO₂担持触媒がAl₂O₃担持触媒よりも高いTOFを示した。さらに、金属をPdに固定し、担体の種類による硫黄濃度の影響(TOF(50 wt-ppm)/TOF(100 wt-ppm))を見積もると、それぞれPd/TiO₂触媒で1.2、Pd/Al₂O₃触媒で4.3であり、TiO₂担持触媒がAl₂O₃担持触媒よりも硫黄の影響を受け難く、耐硫黄性が高いことが明らかである。

TiO₂およびAl₂O₃担持Pt-Pdバイメタリック触媒では、PtとPdの複合化により、両担体上でも大幅な触媒活性の向上が見られ、TiO₂担持触媒と比較してAl₂O₃担持触媒で複合効果がより大きかった。さらに、Al₂O₃担体上での最適Pd/(Pt+Pd)モル比は0.8であり、TiO₂担持触媒では0.5であった。Yasudaら⁵⁾は、Pt-Pd/USY触媒では最適Pd/(Pt+Pd)モル比を0.8と報告しており、同様の結果はB₂O₃-Al₂O₃²⁾、SiO₂-Al₂O₃³⁾等の酸性酸化物担持触媒でも得られる。これらの報告では、いずれも最適Pd/(Pt+Pd)モル比は0.8付近であり、本研究で得られたTiO₂担持触媒の0.5とは異なる。ところで、PtとPdのバイメタリック粒子の表面組成については、表面分析や計算化学的シミュレーションにより種々の検討が行われている。Roussetら¹²⁾は、モンテカルロ法による計算化学的アプローチにより、Pt-Pdバイメタリック粒子ではPdの表面偏析が起こることを報告している。その報告によれば、総原子数586の金属粒子でPd/(Pt+Pd)モル比=0.15の粒子の場合、表面の26.8%がPdで覆われ、Pd/(Pt+Pd)モル比=0.5の粒子で73.9%がPdで覆われる。さらに、総原子数2406の金属粒子では、Pd/(Pt+Pd)モル比=0.15の粒子の場合、表面の43.5%がPdで覆われ、Pd/(Pt+Pd)モル比=0.5の粒子で89.0%がPdで覆われる。同様な結論はDengら¹³⁾も報告しており、彼らは表面でのPdの偏析および第二層付近でのPtの濃縮を報告している。一方、このような計算化学的なアプローチに加え、Fiermansら¹⁴⁾によるXPS分析、Guillonら¹⁵⁾によるLEIS (ion microprobe mass analysis) 分析などによる表面分析によっても、バイメタリック粒子表面でのPdの偏析は確認されている。これらの知見に基づくと、担体の違いによる最適Pd/(Pt+Pd)モル比の違いを金属粒子径の違いに帰属することができる。すなわち、本研究で調製したPt-Pd/Al₂O₃、Pt-Pd/TiO₂触媒の金属分散度は、それ

ぞれ65~83%、18~24%であった。Pt-Pd/TiO₂触媒では明らかに金属粒子径が大きく、金属粒子表面を少量のPdで被覆することが可能である。つまり、耐硫黄性の高いPdが表面に露出することで硫黄存在下での触媒活性が向上したと考えられる。この結論はYasudaら⁵⁾が報告しているPt-Pd/USY触媒(最適Pd/(Pt+Pd)モル比=0.8)の金属分散性が43~59%と、より小さな金属粒子が形成されていることから支持される。

4.2. PtとPdの複合化による活性向上因子

種々の担体上(Al₂O₃、SiO₂-Al₂O₃、B₂O₃-Al₂O₃、USYゼオライト等)でのPtとPdの複合化は、硫黄成分存在下での触媒活性を大幅に向上させることが知られている^{1)-6),16)}。Matsubayashiら¹⁷⁾はPt-Pd/USY触媒のEXAFS (extended X-ray absorption fine structure) 測定を行い、PtとPdの電子的相互作用により電子欠損状態のPt種が生成(Pt^{δ+}-xPd^{δ-})し、硫化条件下で金属相を保持するためとしている。同様な電子的相互作用をNavarroら⁶⁾も報告しており、彼らはそのような電子密度の低い貴金属は電子受容体(アクセプター)である硫黄との結合が弱いことに起因すると考察している。一方、Loussetら¹⁸⁾は、Pt-Pd合金ロットのレーザー蒸発法により調製したバイメタリックPt-Pd触媒ではそのような電子的相互作用は発現しないと報告している。さらに、Fujikawa¹⁹⁾らは、Pt-Pd/SiO₂-Al₂O₃触媒のEXAFS測定により、その複合効果をPt粒子上に分散したPd種に帰属している。以上のように、PtとPdの複合効果については、いまだ電子論的效果なのか幾何学的効果なのか明らかにされていない。

Fig. 9では、架橋型吸着種の吸収強度の違いにより、PtとPdのバイメタリック粒子の形成が明らかであった。さらにFig. 11では、PtとPdの複合効果を示したPt-Pd(Pd: 0.8)/Al₂O₃触媒上に吸着したCOの赤外吸収スペクトルにより、PtとPd間での電子的相互作用は起こらないと結論した。これらの知見に基づくと、PtとPdの複合効果は幾何学的効果によると推察される。すなわち、Pt触媒とPd触媒を耐硫黄性の観点から比較すると、Pd触媒がより有効であった。さらに、最適Pd/(Pt+Pd)モル比の違いは、金属粒子径の違いに帰属され、表面でのPdの偏析が起こることより説明された。つまり、PtとPdの複合効果は、耐硫黄性の高いPd金属の表面露出率を高めることに起因すると考えられる。

5. 結 言

TiO₂、Al₂O₃担持Pt-Pdバイメタリック触媒による硫黄成分

存在下でのナフタレン水素化反応を行った。それぞれの担体上での Pt と Pd の複合化により大幅な触媒活性の向上が見られた。最適 Pd/(Pt+Pd) モル比は、TiO₂ 担持触媒では 0.5、Al₂O₃ 担持触媒では 0.8 であった。担体の違いによる最適 Pd/(Pt+Pd) モル比の違いは、金属粒子径の違いに起因する Pt-Pd バイメタリック粒子表面の Pd 露出率の違いに帰属された。さらに、触媒上に吸着した CO の赤外スペクトルにより、Pt-Pd バイメタリック粒子の形成が確認されたが、Pt と Pd 間での電子的な相互作用は見られなかった。よって、Pt と Pd の複合効果は幾何学的効果によると推察した。

付 記

本研究は、経済産業省「産油国石油精製技術等対策事業」をもって(財)国際石油交流センターが(社)石油学会に委託した研究事業として行われたものである。

References

- 1) Cooper, B. H., Donniss, B. B. L., *Appl. Catal. A: General*, **137**, 203 (1996).
- 2) Fujikawa, T., Idei, K., Usui, K., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **42**, (4), 271 (1999).
- 3) Fujikawa, T., Idei, T., Ebihara, T., Mizuguchi, H., Usui, K., *Appl. Catal. A: General*, **192**, 253 (2000).
- 4) Pawelec, B., Mariscal, R., Navarro, R. M., Bokhorst, S. V., Rojas, S., Fierro, J. L. G., *Appl. Catal. A: General*, **225**, 223 (2002).
- 5) Yasuda, H., Yoshimura, Y., *Catal. Lett.*, **46**, 43 (1997).
- 6) Navarro, R. M., Pawelec, B., Trejo, J. M., Mariscal, R., Fierro, J. L. G., *J. Catal.*, **189**, 184 (2000).
- 7) Giorgi, J. B., Schroeder, T., Bäumer, M., Freund, H.-J., *Surf. Sci.*, **498**, L71 (2002).
- 8) Liotta, L. F., Martin, G. A., Deganello, G., *J. Catal.*, **164**, 322 (1996).
- 9) Dulaurent, O., Chandes, K., Bouly, C., Bianchi, D., *J. Catal.*, **188**, 237 (1999).
- 10) Juszczak, W., Karpiński, Z., Ratajczykowa, I., Stanasiuk, Z., Zieliński, J., Sheu, L.-L., Sachler, W. M. H., *J. Catal.*, **120**, 68 (1989).
- 11) Miura, H., Hondou, H., Sugiyama, K., Matsuda, T., Gonzalez, R. D., Proceedings of the 9th International Congress on Catalysts, 1988, p. 1307.
- 12) Rousset, J. L., Khanra, B. C., Cadrot, A. M., Aires, F. J. C. S., Renouprez, A. J., Pallarin, M., *Surf. Sci.*, **352**, 583 (1996).
- 13) Deng, H., Hu, W., Shu, X., Zhao, L., Zhang, B., *Surf. Sci.*, **517**, 177 (2002).
- 14) Fiermans, L., Gryse, R. D., Doncker, G. D., Jacobs, P. A., Martens, J. A., *J. Catal.*, **193**, 108 (2000).
- 15) Guillon, E., Lynch, J., Uzio, D., Didillon, B., *Catal. Today*, **65**, 201 (2001).
- 16) Jan, C.-A., Lin, T.-B., Chang, J.-R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 3893 (1996).
- 17) Matsubayashi, N., Yasuda, H., Imamura, M., Yoshimura, Y., *Catal. Today*, **45**, 375 (1998).
- 18) Rousset, J. L., Stievano, L., Aires, F. J. C. S., Geantet, C., Renouprez, A. J., Pallarin, M., *J. Catal.*, **202**, 163 (2001).
- 19) Fujikawa, T., Tsuji, K., Mizuguchi, H., Goto, H., Idei, K., Usui, K., *Catal. Lett.*, **63**, 27 (1999).

要 旨

ナフタレン水素化反応における TiO₂ および Al₂O₃ 担持バイメタリック Pt-Pd 触媒の耐硫黄性

伊藤耕輝, 佐藤香織, 富能忠寛, 三宅昌夫, 大嶋正明, 黒川秀樹, 杉山和夫, 三浦 弘

埼玉大学工学部応用化学科, 338-8570 さいたま市桜区下大久保 255

TiO₂ および Al₂O₃ 担持バイメタリック Pt-Pd 触媒によるナフタレン水素化反応を、ジメチルジスルフィド (DMDS) を添加した場合および添加しない場合において、0.95~2.45 MPa, 473 K で行った。さらに、吸着した CO の赤外吸収スペクトルにより調製した触媒の物性評価を行った。担持 Pt 触媒と比較すると、担持 Pd 触媒は硫黄化合物が存在する条件下で高い触媒活性を示した。硫黄化合物が存在しない場合には、Pt 触媒は Pd 触媒よりも高活性であることから、Pd 触媒はより高い耐硫黄性を有していることを示していた。

Pt と Pd を共存させると、硫黄化合物存在下での触媒活性が

大幅に向上し、明らかな複合効果を示した。しかしながら、硫黄化合物が存在しない場合、顕著な複合効果は発現しなかった。さらに、Pd/(Pt+Pd) モル比は、それぞれ Al₂O₃ 担持触媒 0.8、TiO₂ 担持触媒で 0.5 であった。これらの最適値の違いは、金属粒子径の影響に帰属された。バイメタリック触媒に吸着した CO の赤外吸収スペクトルは Pt-Pd バイメタリック粒子の形成を示した。しかしながら、Pt と Pd 間での電子的な相互作用は見られなかった。よって、Pt と Pd の複合効果は幾何学的効果に帰属された。