

[Letter]

Hydrogenation of Naphthalene over Pd/TiO₂-SiO₂ Catalysts

Koki Ito, Junichi Tamura, Masa-aki Ohshima, Hideki Kurokawa, Kazuo Sugiyama, and Hiroshi Miura*
Dept. of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University
Shimo-Okubo 255, Saitama-shi, Saitama 338-8570, JAPAN

TiO₂-SiO₂ supports were prepared by impregnation of Ti(OCH(CH₃)₂)₄ on SiO₂. These supports were characterized by use of BET surface area and XRD. Pd catalysts supported on TiO₂-SiO₂ binary oxides showed the higher catalytic activity for naphthalene hydrogenation as compared with that supported on SiO₂ or TiO₂, and the optimum TiO₂ content was 20%.

Keywords

Naphthalene hydrogenation, Supported palladium catalyst, Hydrogenation catalyst, Titania silica support

1. 緒言

近年、ディーゼルエンジン排ガス中に含有される PM (Particulate Matters: 粒子状物質) 等の有害物質を削減することに強い関心が持たれている。PM は燃料 (軽油) 中に含まれる芳香族炭化水素により生成するため、芳香族炭化水素の含有量削減が効果的な方法と考えられている¹⁾。一方、担持貴金属触媒は、芳香族炭化水素の水素化反応に高い活性を示すことから、この水素化反応に有効であるが、軽油中の硫黄成分により容易に被毒を受けて失活してしまう。そのため、高い耐硫黄性を示す担持貴金属触媒の開発が活発に行われ、主に酸性担体の使用²⁾および金属成分のパイメタリック化^{2), 3)}が報告されている。しかし、ゼオライト等の強い酸性を持つ担体を用いると、水素化分解、コーキング等の副反応を併発し、軽油収率を減少させてしまうことがわかってきた¹⁾。近年、これらの副反応を抑制する目的で、比較的マイルドな酸点を有する SiO₂-Al₂O₃⁴⁾、Al₂O₃-B₂O₃⁵⁾ 等の使用が試みられ良好な結果が得られている。

本研究では、芳香族炭化水素の水素化に高い活性を示す触媒の開発を目的として、TiO₂-SiO₂ 担持 Pd 触媒を調製し、ナフタレン水素化反応を行った。

2. 実験

TiO₂-SiO₂ 担体は、Ti(OCH(CH₃)₂)₄ のイソプロパノール溶液を SiO₂ (水澤化学(株)製、Silbead) に含浸させ、一晚乾燥後、空气中 1027K で 3 時間焼成することで調製した。担持 Pd 触媒は、PdCl₂ の 0.1N 塩酸水溶液を担体に含浸後、空気流通下 773K で 3 時間焼成、続いて 673K で 5 時間水素還元して調製した。

ナフタレン水素化反応は、バッチ式高圧反応装置を用い、初期水素圧 0.95MPa、反応温度 473K、原料(ナフタレン)/溶媒(トリデカン)=1g/40mL (0.195mol/L) で行った。なお、用いたナフタレン (Merck 社製) は、380 wt-ppm のベンゾチオフェン含有していた。生成物の分析は FID ガスクロマトグラフ (カラム: DB-17 30m × 0.25mm) にて行った。

キャラクタリゼーションは、BET 比表面積測定、XRD 測定、パルス式 CO 吸着量測定により行った。

3. 結果と考察

Table 1 に調製した TiO₂-SiO₂ 担体の BET 比表面積、XRD 測定結果、および担持 Pd 触媒の CO 吸着量を示した。Ti(OCH(CH₃)₂)₄ の加水分解により調製した TiO₂ 担体の BET 比表面積は、773K 焼成では 70m²/g であったが、1027K 焼成すると 2m²/g へ大きく減少した。一方、TiO₂-SiO₂ 担体の BET 比表面積は、TiO₂ 含有量の増加とともに減少したものの、TiO₂ 含有量 40% においても 216m²/g と TiO₂ 担体の 100 倍以上の表面積を有していた。さらに XRD 測定では、TiO₂ 担体の場合は 773K 焼成でアナターゼ構造のみが観測され、1027K 焼成では高温安定型のルチル構造のみが観測された。この結果はアナターゼからルチルへの相転移温度⁶⁾と一致した。一方 TiO₂-SiO₂ 担体では、TiO₂ 含有量 10% の時、TiO₂ に由来する回折ピークは

“Pd/TiO₂-SiO₂ 触媒によるナフタレン水素化反応”

伊藤耕輝, 田村純一, 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, 338-0857 埼玉県さいたま市大久保 255
*連絡先, E-mail: hmiura@apc.saitama-u.ac.jp

Table 1 Physical and Chemical Properties of Pd/TiO₂-SiO₂

Catalysts ¹⁾	Support				Phase determined by XRD		CO uptake [$\mu\text{mol/g-cat}$]	CO/Pd ¹⁾
	TiO ₂ /SiO ₂ × 100 (weight ratio)	Calcination Temp. [K]	BET surface area [m ² /g-cat]					
				SiO ₂	TiO ₂			
Pd/SiO ₂ ²⁾	0	-	284	amorphous	-	105.0	0.57	
Pd/TiO ₂ -SiO ₂	10	1027	265	amorphous	not determined	46.4	0.25	
Pd/TiO ₂ -SiO ₂	20	1027	250	amorphous	anatase and rutile	59.6	0.32	
Pd/TiO ₂ -SiO ₂	30	1027	246	amorphous	anatase and rutile	58.4	0.31	
Pd/TiO ₂ -SiO ₂	40	1027	216	amorphous	anatase and rutile	55.8	0.30	
Pd/TiO ₂ ³⁾	∞	773 (1027)	70 (2)	-	anatase (rutile)	21.6 (-)	0.12 (-)	

1) total metal loading: 2wt%

2) SiO₂ (Silbead) supplied from Mizusawa Chem. Co.

3) hydrolysis of Ti(OCH(CH₃))₂

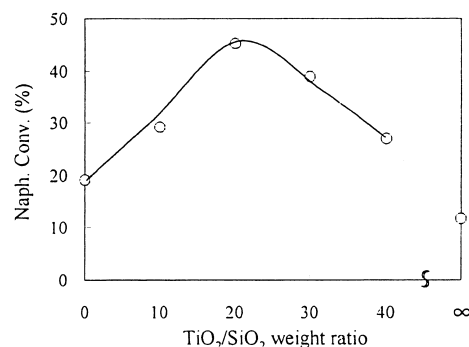
観測されず、低角度側 (20° 付近) にブロードな回折ピークのみが観測された。TiO₂ 含有量 20~40% においては、アナターゼ構造およびルチル構造の回折ピークが観測された。これらの結果より、TiO₂ と SiO₂ を複合化することで、TiO₂ の相転移が抑制されていることがわかった。Yang らは Sol-Gel 法により調製した TiO₂-SiO₂ 複合酸化物において同様の挙動を報告しており、TiO₂ と SiO₂ の固溶体形成のためであると報告している⁷⁾。これらの担体を用いて Pd 触媒を調製し、CO 吸着量を測定した。まず、Pd/TiO₂ および Pd/SiO₂ を見ると、各々 21.6、105.0 $\mu\text{mol/g-cat}$ であり SiO₂ に担持した Pd の方が高分散になりやすいことがわかった。Pd/TiO₂-SiO₂ では、CO 吸着量は TiO₂ 含有量によらずほぼ 50 $\mu\text{mol/g-cat}$ と、Pd/TiO₂ より Pd 分散度が高かった。

Fig. 1 に Pd/TiO₂-SiO₂ によるナフタレン水素化反応の結果を示す。Pd/TiO₂ は、Pd/SiO₂ より触媒活性は低いものの、CO 吸着量を基に算出したターンオーバー数 (TOF) は 4.53 (Pd/TiO₂) となり、Pd/SiO₂ の 1.60 よりも高かった。Pd/TiO₂-SiO₂ の触媒活性は、TiO₂ 含有量 20% までは増加し、それ以上の含有量では減少した。用いた触媒の中では TiO₂ 含有量 20% の Pd/TiO₂-SiO₂ が最も高い活性を示し、Pd/SiO₂ の約 2.5 倍、Pd/TiO₂ の約 4.5 であった。この触媒の CO/Pd は Pd/SiO₂ の約 1/2 であることより、その TOF は Pd/SiO₂ の約 5 倍、Pd/TiO₂ の約 1.5 倍と見積もれる。この結果は、TiO₂ と SiO₂ を複合化することによって Pd/TiO₂ の持つ高い TOF を損なうことなしに、Pd 分散度を向上させ、触媒活性を大きく向上させることが可能であることを示している。

担持金属触媒による芳香族炭化水素の水素化反応で酸性担体を用いることによる触媒活性の向上が報告されており、この活性向上因子は以下の 2 点が考えられている⁸⁾。i) 酸点上に吸着した芳香族炭化水素分子とスピルオーバー水素の反応 (付加的な寄与) ii) 酸点との相互作用による電子欠損金属の生成。

TiO₂ と SiO₂ の複合化による大幅な活性の向上は、おそらく担体の酸性質の向上による i) および ii) の協奏的な効果のためと考えられる。

本研究は、経済産業省「産油国石油精製技術等対策事業」を持って(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。



Reaction Conditions; catalyst weight = 0.1g, initial H₂ pressure = 0.95MPa, reaction temperature = 473K, reaction time = 2h, reactant (Naphthalene)/solvent (tridecane) = 1g/40mL (0.195mol/L).

Fig. 1 Effect of TiO₂/SiO₂ Weight Ratio on Catalytic Activity for Naphthalene Hydrogenation

References

- 1) Cooper, B. H., Donnis, B. B. L., *Appl. Catal. A: General*, **137**, 203 (1996).
- 2) Yasuda, H., Sato, T., Yoshimura, Y., *Catal. Today*, **50**, 63 (1999).
- 3) Guillon, E., Lynch, J., Uzio, D., Didillon, B., *Catal. Today*, **65**, 201 (2001).
- 4) Navarro, R. M., Pawelec, B., Trejo, J. M., Mariscal, R., Fierro, J. L. G., *J. Catal.*, **189**, 184 (2000).
- 5) Fujikawa, T., Idei, K., Usui, K., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **42**, (4), 271 (1999).
- 6) Yang, J., Huang, Y. X., Ferreira, J. M. F., *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**, 1977 (1997).
- 7) Yang, J., Ferreira, J. M. F., *Mater. Lett.*, **36**, 320 (1998).
- 8) Pawelec, B., Mariscal, R., Navarro, R. M., Bokhorst, S. V., Rojas, S., Fierro, J. L. G., *Appl. Catal. A: General*, **225**, 223 (2002).