

[Regular Paper]

Activity and Surface Structure of Sulfided NiW/Al₂O₃ Catalyst: Effects of Chelating Agents on the Catalytic Activity for the Hydrogenation of Tetralin and *o*-Xylene

Hideyuki ITOU, Naoto KOIZUMI, Naoko SAKAMOTO, Takehide HONMA,
Masahiro SHINGU, and Muneyoshi YAMADA*

Dept. of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tohoku University, 07 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, JAPAN

(Received August 18, 2003)

The present study investigated the effects of chelating agents on the aromatic hydrogenation activity and the surface fine structure of NiW/Al₂O₃ catalyst. NiW/Al₂O₃ catalyst was prepared from impregnating solution containing Ni, W and chelating agent (IDA, NTA, DTPA, EDTA, TTHA and/or CyDTA) and used for the hydrogenation of tetralin and *o*-xylene. NiW/Al₂O₃ prepared with chelating agents showed higher activities than NiW/Al₂O₃. CyDTA was the most effective additive for both reactions. NiW/Al₂O₃ prepared with CyDTA also showed higher activity than commercial NiW catalyst. NO pulse adsorption and XPS measurements indicated that the addition of chelating agents improved the dispersion of Ni species. W L_{III}-edge EXAFS measurements showed that the W-S coordination number of WS₂ was improved by the addition of CyDTA. These results suggest that the chelating agent enhances the formation of the Ni-W-S structure. Chelating agent forming a stable complex with Ni in the impregnating solution had a greater promoting effect on hydrogenation activity. Formation of the stable chelate-Ni complex affects the sulfidation process of Ni species during the sulfiding pretreatment, which enhances the formation of the active Ni-W-S structure.

Keywords

Tetralin hydrogenation, Xylene hydrogenation, Nickel tungsten catalyst, Chelating agent, Ni-W-S phase, Surface structure

1. 緒 言

軽油中に含まれる縮合多環芳香族炭化水素は、その濃度が高いとディーゼルエンジンからのSPM（浮遊粒子状物質）排出量が増加すると報告されている¹⁾。その排出量を下げするために多くの方法が提案されているが、石油精製の観点からは、SPMの有力な原因物質である縮合芳香環を除去するための軽油の水素化処理や、SPMの後処理装置であるDPFの性能を発揮させるための超深度脱硫などが主なものである。前者はその反応から考えて、その触媒には芳香族の水素化活性が要求されるが、後者の超深度脱硫にも芳香族の水素化活性が重要であることが推定される。たとえば、難脱硫性硫黄化合物である4,6-ジメチルジベンゾチオフェン（4,6-DMDBT）は、片側の芳香環が水素化されてメチル基による立体障害が緩和されると水素化脱硫（HDS）し易くなるとされている²⁾ので、触媒には高い芳香族水素化（HGN）活性を有するHDS触媒が有効と考えられる。

上に示したように、SPM対策のためには、HDS活性と芳香族HGN活性を併せ持つ触媒の開発が重要と考えられる。この

ような性能を持つ触媒としてこれまでにNiMo/Al₂O₃やNiW/Al₂O₃などが知られている。特に、NiW/Al₂O₃はその優れた芳香族HGN活性が特徴であるが、触媒調製について報告例が少ないので、調製法の工夫による活性向上も期待される。そこで、本研究ではNiW/Al₂O₃の芳香族HGN活性に注目して、種々の方法で調製した触媒の芳香族HGN活性・選択性と触媒微細構造との関係を明らかにすることを目的とした。

NiW/Al₂O₃の活性向上に関して、調製方法の報告例は少ないので、筆者らはまずNiW/Al₂O₃とCoMo/Al₂O₃の微細構造の類似性に注目した。すなわち、Louwersら³⁾はNiW/active-CのEXAFS（extended X-ray absorption fine structure）およびそのチオフェンのHDS活性から、WS₂のエッジ部にNiが配位したNi-W-S相を活性相と推定した。このNi-W-S相の構造は、Ni周囲の配位構造がtrigonal prismaticである点を除くと、Bouwensら⁴⁾がCoMo/Al₂O₃で提案したCo-Mo-S相の構造とほぼ同じである。この活性点構造の類似性に加えて、NiとCo、WとMoそれぞれの化学的類似性から、Co-Mo-S相を効果的に形成する調製法はNi-W-S相を効果的に形成できると期待される。言い換えると、CoMo/Al₂O₃の活性向上に効果的な調製法はNiW/Al₂O₃の活性向上にも効果的であると期待される。

このような観点から、筆者らはこれまで、CoMo/Al₂O₃の調

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: yamada@erec.che.tohoku.ac.jp

製時に添加して HDS 活性向上に効果的であったニトリロ三酢酸 (NTA), エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) およびシクロヘキサンジアミン四酢酸 (CyDTA)⁵⁾ などを用いて NiW/Al₂O₃ を調製し, 1-メチルナフタレンおよび比較的水素化の困難な *o*-キシレンの HGN 反応において活性が向上すること, CyDTA が最も大きな効果を示すことを見出している^{6,7)}。また, これらのキレート剤を添加することによってベンゾチオフェンやジベンゾチオフェン HDS 活性が向上することも明らかにした^{6,7)}。CyDTA のこのような高い活性向上効果は SiO₂ 担持 NiW 触媒を用いたチオフェンの HDS 反応においても現れることを Kishan ら^{8),9)} も報告している。

これまでにテトラリンからデカリンへの水素化はナフタレンからテトラリンへの水素化よりはるかに困難と報告されている¹⁰⁾。そこで, 本研究では *o*-キシレンだけでなくテトラリンの HGN 反応も用い, Ni や W との錯形成定数の異なる多くの種類のキレート剤が NiW/Al₂O₃ の活性に及ぼす影響を調べた。さらに, これらのキレート剤が NiW/Al₂O₃ の表面微細構造に及ぼす影響を明らかにするため, 高圧硫化処理を施した触媒の表面微細構造を一酸化窒素 (NO) パルス吸着法, XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) および EXAFS 測定により調べた。

2. 実 験

2.1. 触媒調製

触媒は既報^{6,7)} と同様に, γ -Al₂O₃ (BET 表面積: 322 m²·g⁻¹) をキレート剤, Ni(NO₃)₂·6H₂O (和光純薬工業社製) (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀ (Fluka 社製) を所定量含む水溶液に incipient wetness 法で含浸した後, 空气中, 393 K で乾燥して触媒を調製した。本研究では特に断らない限り触媒は未焼成のまま反応あるいはキャラクタリゼーションに供し, 乾燥後に焼成 (空气中, 673 K, 12 時間) した触媒を用いる場合には “焼成” と記す。キレート剤として NTA (和光純薬工業社製), EDTA (和光純薬工業社製) および CyDTA (同仁堂化学社製) のほか, イミノ二酢酸 (IDA, 東京化成工業社製), トリエチレンテトラアンミン六酢酸 (TTHA, 東京化成工業社製), ジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA, 東京化成工業社製) を用いた。調製した触媒の W 担持量は WO₃ 換算で約 14 mass% とし, Ni/W 原子比を 0.32 とした。キレート剤の添加量は NTA, IDA を用いた場合にはキレート剤/W 原子比を 1.2 とし, それ以外のキレート剤を用いる場合にはキレート剤/W 原子比を 0.6 とした。以下, たとえば CyDTA を用いて調製した NiW/Al₂O₃ を CyDTA-NiW/Al₂O₃ と表記する。

2.2. *o*-キシレンおよびテトラリンの HGN 反応

触媒の硫化処理および HGN 反応を高圧固定床流通式反応装置を用いて行った¹¹⁾。触媒の硫化は 5% H₂S/H₂ 気流中, 673 K, 1.1 MPa で 2 時間行った。その後, 5% H₂S/H₂ 気流中で反応温度まで降温し, H₂S/H₂ 気流を 5.0 MPa の H₂ 気流に切り替えた。反応温度をテトラリンの水素化反応では 543 K, *o*-キシレンの水素化反応では 573 K とした。テトラリンの反応では 10 mol% のテトラリン (和光純薬工業社製) を含むドデカン (和光純薬工業社製) 溶液を, *o*-キシレンの反応では *o*-キシレン (和光純薬工業社製) を高圧ポンプを用いて触媒層に導入した。生成物の同定, 定量にはキャピラリーカラム (ジューエルサイエ

ンス社製, Neutra Bond-1) を備えた GC/FID (gas chromatography/hydrogen-flame ionization detector) (島津製作所社製, GC18A) および GC/MS (GC/mass spectroscopy) (島津製作所社製, QP-5000) を使用した。

2.3. NO 吸着量測定

まず, 0.1 g の触媒に 5% H₂S/H₂ 気流を用いて, 673 K, 1.1 MPa で 2 時間硫化処理を施した。その後, 室温まで降温してから H₂ 気流を用いて反応器内の H₂S をバージした。次いで, H₂ 気流を He 気流に切り替え, 3.2 ml の 10% NO/He をパルス状に導入した。触媒層を通過した NO を GC/TCD (GC/thermal conductivity detector) (島津製作所社製, GC-8A) を用いて定量し, 導入した量との差を吸着量とした。触媒層を通過した NO の量が一定となるまでパルス状導入を繰り返し, 各々の導入における吸着量の和を飽和吸着量とした。

2.4. W L_m-edge EXAFS 測定

高圧で硫化処理を施した触媒の EXAFS を, 触媒を空気にさらすことなく測定するため Be 窓を備えたステンレス製のセル^{12),13)} を使用した。まず, ペレットに成形した触媒をセルのサンプルホルダーに取り付けた後, 5% H₂S/H₂ 気流中, 673 K, 1.1 MPa で 2 時間硫化処理を行った。その後, 室温まで降温してから H₂ 気流を用いてセル内の H₂S をバージしてから X 線吸収スペクトルを測定した。

X 線吸収スペクトルの測定は理学電機社製の EXAFS 2000 を用いて, 室温, 透過法にて行った。EXAFS 振動の抽出およびそのフーリエ変換は REX 2000 プログラム (理学電機社製) を用いて常法により行った。また, WS₂ 粉末 (和光純薬工業社製) の測定から抽出した後方散乱振幅および位相シフトの値を用いて, W-S および W-W シェルの構造パラメーターをカーブフィッティング法により計算した。なお, カーブフィッティングの精度は Eq. (1) で定義される誤差因子 (R_f) を用いて評価した。ここで, $\chi_{\text{obs}}(k)$ と $\chi_{\text{calc}}(k)$ はそれぞれ, 実測および計算によって求めた EXAFS 振動である。

$$R_f^2 = \frac{\sum(k^3\chi_{\text{obs}}(k) - k^3\chi_{\text{calc}}(k))^2}{\sum(k^3\chi_{\text{obs}}(k))^2} \quad (1)$$

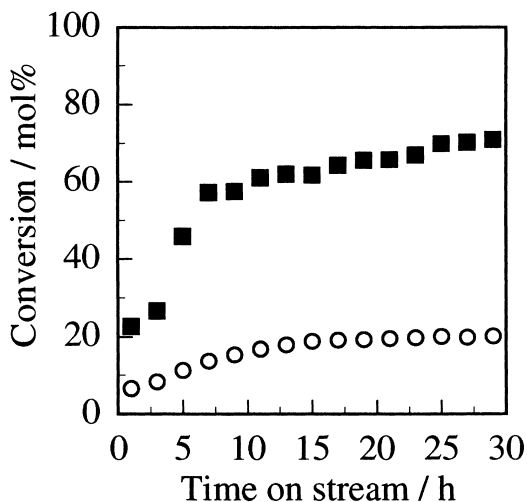
3. 結果と考察

3.1. キレート剤を添加して調製した NiW/Al₂O₃ の芳香族炭化水素 HGN 活性

3.1.1. テトラリンおよび *o*-キシレンの HGN 反応

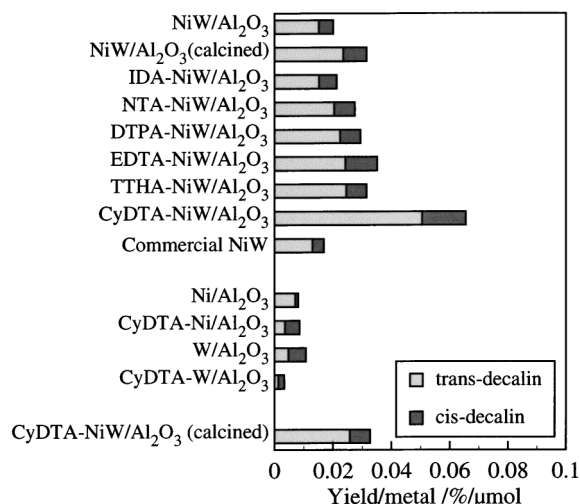
テトラリンの HGN 反応では, *trans*-デカリンと *cis*-デカリンが生成した。Fig. 1 に NiW/Al₂O₃ および CyDTA-NiW/Al₂O₃ を用いた時に得られるデカリン収率の通油時間依存性を示す。いずれの場合にも収率は通油時間に伴い増加するが, CyDTA-NiW/Al₂O₃ により得られる収率は通油時間によらず NiW/Al₂O₃ の約 3.5 倍高い。このように CyDTA の活性向上効果は通油時間にはほとんど依存しないため, 本研究では既報^{6,7)} と同様に通油開始後 1 時間目のデカリン収率を各触媒の HGN 活性とした。なお, 気相におけるテトラリンの平衡転化率は約 99% (543 K, 5.0 MPa) であり¹⁴⁾, いずれの触媒も平衡の制約を受けない領域で HGN 活性を比較している。

種々のキレート剤を添加した NiW/Al₂O₃ のテトラリン HGN 活性を Fig. 2 に示す。ここでは担持されている総金属量の違いをなくすため, 通油開始 1 時間目のデカリン収率を担持金属



Sulfiding pretreatment: 5% H₂S/H₂, 673 K, 1 MPa.
Reaction condition: 543 K, 5 MPa, 36 h⁻¹.

Fig. 1 Tetralin Conversion during Hydrogenation over CyDTA-NiW/Al₂O₃ (■) and NiW/Al₂O₃ (○) as a Function of Time-on-stream

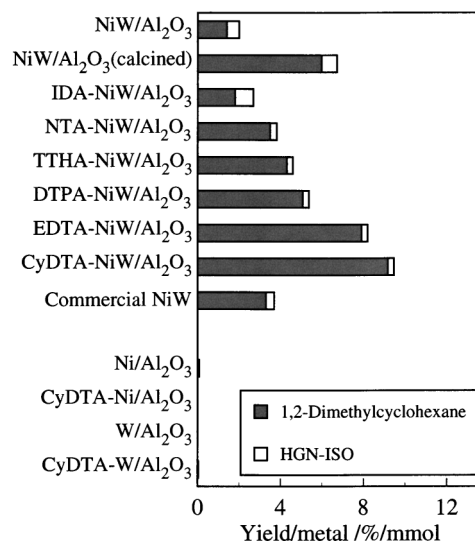


Sulfiding pretreatment: 5% H₂S/H₂, 673 K, 1 MPa.
Reaction condition: 543 K, 5 MPa, 36 h⁻¹.

Fig. 2 Tetralin Hydrogenation Activity of NiW/Al₂O₃ Catalyst Prepared with Various Chelating Agents

量で除したもので活性を比較した。NTA, EDTA および CyDTA のほか, TTHA や DTPA などのキレート剤を添加して調製した触媒は NiW/Al₂O₃ や NiW/Al₂O₃ (焼成), 市販触媒に比べて高い HGN 活性を示す。特に, CyDTA は大きな活性向上効果を示し, CyDTA-NiW/Al₂O₃ は NiW/Al₂O₃ の約 3 倍高い活性を示す。一方, 硫化前に焼成を施した CyDTA-NiW/Al₂O₃ (焼成) の HGN 活性は NiW/Al₂O₃ (焼成) と同等であり, 焼成すると CyDTA の効果は現れない。

ここで NiW/Al₂O₃ の活性を Ni/Al₂O₃ および W/Al₂O₃ の活性



Sulfiding pretreatment: 5% H₂S/H₂, 673 K, 1 MPa.
Reaction condition: 573 K, 5 MPa, 5.2 h⁻¹.

Fig. 3 *o*-Xylene Hydrogenation Activity of NiW/Al₂O₃ Catalyst Prepared with Various Chelating Agents

と比較すると, 前者の活性は Ni/Al₂O₃ と W/Al₂O₃ の活性の単純な和以上であり, Ni の助触媒効果が発現している。しかし, Ni/Al₂O₃ や W/Al₂O₃ にキレート剤を添加しても活性は向上せず, 結果的に CyDTA-NiW/Al₂O₃ では Ni の助触媒効果がより大きく現れている。

次いで, *o*-キシレンの HGN 反応を用いてキレート剤の効果を検討した。本反応では 1,2-ジメチルシクロヘキサン (1,2-DMCH) と, アルキルシクロペンタンやアルキルシクロヘキサンなど水素化と異性化の並発反応による生成物 (HGN-ISO) および微量の異性化生成物が生成した。Fig. 3 にはテトラリンの反応と同様に通油 1 時間目の 1,2-DMCH と HGN-ISO の収率を担持金属量で除したものを示した。テトラリンの反応と同様に CyDTA の添加効果が最も大きく, CyDTA-NiW/Al₂O₃ の活性は NiW/Al₂O₃ (焼成) や市販触媒と比較しても明らかに高い。さらに, *o*-キシレンの HGN 反応でも Ni/Al₂O₃ や W/Al₂O₃ に CyDTA を添加しても活性は向上しない。

3.1.2. キレート剤の添加効果に関する既往の研究との比較

NiW/Al₂O₃ の芳香族 HGN 活性に関して, Yoshimura ら¹⁵⁾ はクエン酸を添加することにより NiW/Al₂O₃ の 1-メチルナフタレン HGN 活性が約 1.3 倍向上することを見出している。また, 筆者らは NiW/Al₂O₃ に CyDTA を添加することによって 1-メチルナフタレンの反応では約 1.4 倍^{6,7)}, *o*-キシレンの反応では約 3 倍⁷⁾ 活性が向上することを見出し, 報告した。本研究では, さらに CyDTA の添加によってテトラリンの HGN 反応においても活性が約 3 倍向上することを見出された。これらの結果から, CyDTA は特に水素化の困難な単環の芳香族炭化水素の HGN 反応において大きな活性向上効果を示すことが分かる。

さらに, 本研究では Ni/Al₂O₃ や W/Al₂O₃ に対して CyDTA が添加効果を示さないことも見出された。すなわち, CyDTA の効果は Ni, W 単独の HGN 活性を向上させるわけではなく,

Niの助触媒効果を強調することが明らかとなった。このように単一成分の触媒に対してキレート剤が添加効果を示さないという現象はHDS反応において既に筆者ら⁹⁾あるいはMediciら¹⁶⁾によって見出されている。MediciらはNTAの役割について、MoやNiの分散度ではなく、硫化処理段階でのMoとNiの相互作用と関連しており、これが活性相(Ni-Mo-S相)の形成につながると推定している。これらの結果を考慮すると、キレート剤(CyDTA)の添加によるNiW/Al₂O₃の芳香族HGN活性の向上はNiとWの相互作用種が効率良く形成したためと推測される。

3.2. NiW/Al₂O₃の配位不飽和度に及ぼすキレート剤の影響

Al₂O₃上の硫化物クラスターの硫黄欠陥サイト(配位不飽和サイト、以下CUSと記す)はHDSやHGN反応の活性サイトと考えられている。本研究ではキレート剤による活性向上の理由を明らかにするため、まずNiW/Al₂O₃のCUSに及ぼすキレート剤の影響を調べた。NOは硫化物クラスターのCUSに選択的に吸着するため、NOをプローブ分子に用いてCUSを定量した。得られた吸着量をTable 1に示す。NiW/Al₂O₃の金属モル数あたりのNO吸着量は0.094 mol-NO/mol-metalであるのに対し、いずれのキレート剤を添加してもNO吸着量が増加し、CyDTAの添加により0.15 mol-NO/mol-metalと未添加NiW/

Al₂O₃の1.5倍以上の値を示すことが明らかとなった。筆者らは既報⁹⁾において、キレート剤を添加したCoMo/Al₂O₃のNO吸着量は未添加触媒より少ないことを見出している。したがって、キレート剤はCoMo/Al₂O₃とNiW/Al₂O₃とは異なる働きをすることが示唆される。次いで、NO吸着量とHGN活性との関連を調べるために、各触媒のNO吸着量基準のテトラリンHGN活性を比較した(Table 1)。NTA、TTHAおよびCyDTAを添加した触媒のNO吸着量基準の活性はキレート剤を添加していない触媒のものより高く、中でもCyDTAを添加した触媒はNO吸着量基準でキレート剤未添加触媒の約2倍の活性を示す。このことから、CyDTAの添加はCUSの増加のみならず、CUSあたりのHGN活性の向上をもたらすことが示唆される。

3.3. XPS測定

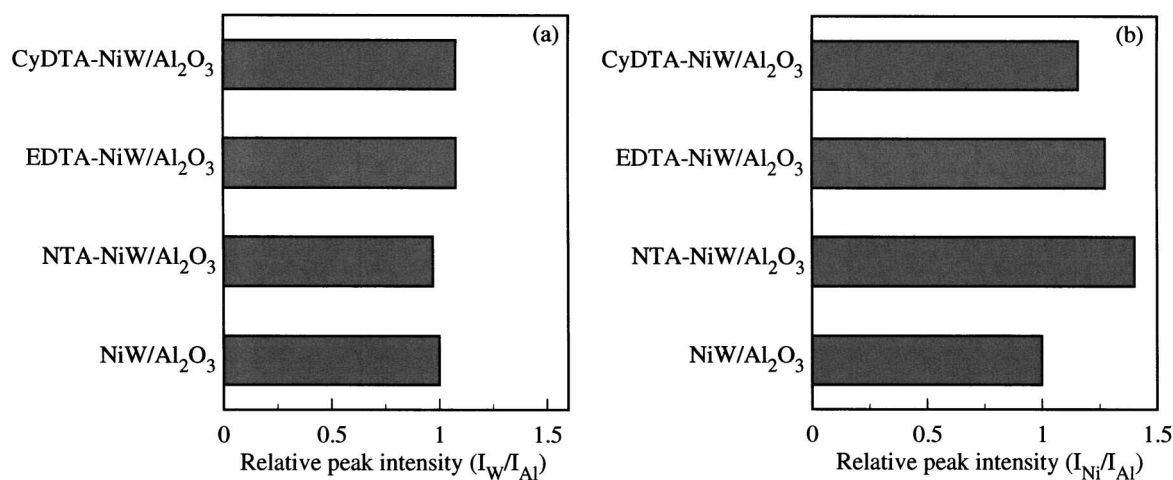
硫化物クラスターのCUSの数はクラスターのサイズ(NiやWの分散度)およびCUS周囲の硫黄の配位数に依存する。そこで、キレート剤を添加したNiW/Al₂O₃のNiおよびWの分散度をXPS測定により検討し、キレート剤未添加触媒のものと比較した。本研究ではNTA、EDTAあるいはCyDTAを添加したNiW/Al₂O₃に活性試験と同様に高压で硫化処理を施し、それらのXPスペクトルを*ex-situ*で測定した。Ni 2p_{3/2}領域もしくはW 4f領域に現れるピークの積分強度とAl 2p領域に現れるピークの積分強度の比(I_{Ni}/I_{Al} , I_W/I_{Al})からWとNiの分散度を評価した(Fig. 4)。この図から、NTA、EDTA、CyDTAそれぞれの添加により I_{Ni}/I_{Al} が増加するのに対して、W 4fとAl 2pのピークの積分強度比はキレート剤の添加によらずほぼ一定であることが分かる。したがって、キレート剤の添加により、Niの分散度は向上するものの、Wの分散度はほとんど変化しないことが示唆される。

3.4. EXAFS測定

キレート剤の添加がNi-W-S相の形成に及ぼす影響についてW側から検討するため、硫化処理後の各触媒のW L_{III}-edge

Table 1 Effects of Chelating Agents on NO Uptake and Hydrogenation Yield per NO Uptake

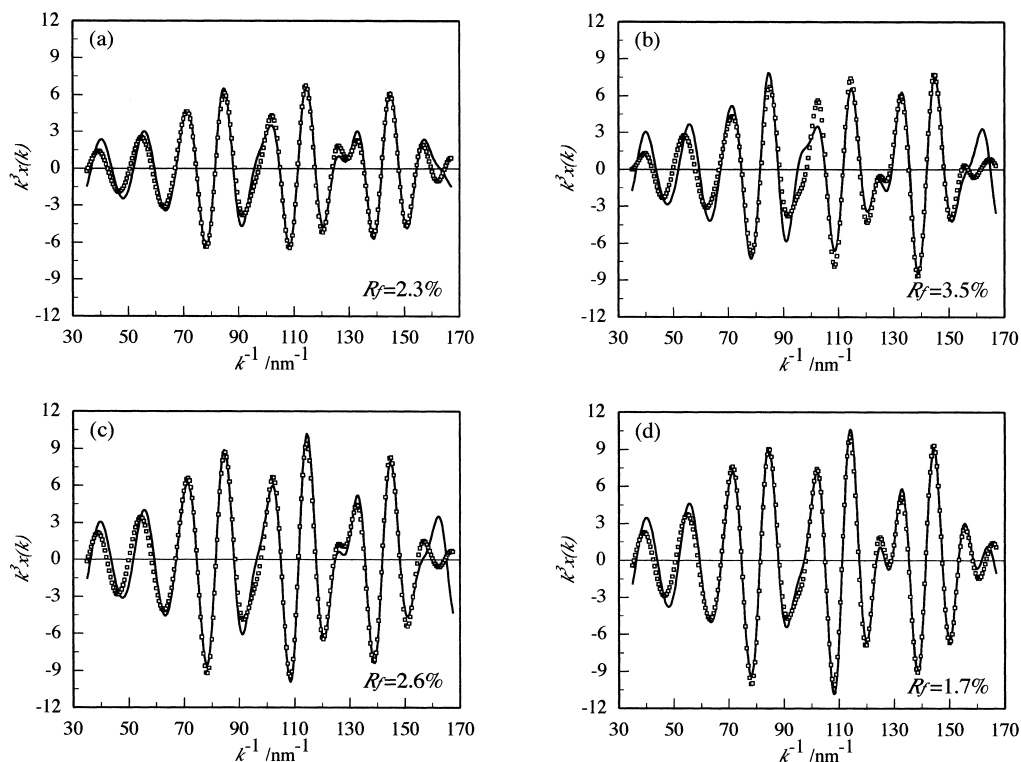
Chelating agent	NO uptake [mol-NO/mol-metal]	Yield per NO uptake [mol%/μmol-NO]
none	0.094	0.213
NTA	0.107	0.256
TTHA	0.118	0.267
EDTA	0.134	0.134
Metyle-EDTA	0.126	0.168
CyDTA	0.150	0.461



(a) I_W/I_{Al} , (b) I_{Ni}/I_{Al} .

Sulfiding pretreatment: 5% H₂S/H₂, 673 K, 1 MPa.

Fig. 4 Relative Integrated Peak Intensities of XP Spectra of NiW/Al₂O₃ Catalyst Prepared with or without Chelating Agents



Sulfiding pretreatment: 5% H₂S/H₂, 673 K, 1 MPa.

Fig. 5 Curve Fitting Results of W L_{III}-edge EXAFS of W/Al₂O₃ (a), CyDTA-W/Al₂O₃ (b), NiW/Al₂O₃ (c) and CyDTA-NiW/Al₂O₃ (d) (—; observed, □; calculated)

Table 2 Structural Parameters for the Catalysts and Reference Compound Determined by W L_{III}-edge EXAFS^{a)}

	Absorber-scatter pair	R [nm]	CN	E ₀ [eV]	σ [nm]
Catalyst					
	W/Al ₂ O ₃	W-S	0.243	2.2	2.6
	W-W	0.315	2.4	2.3	0.0063
CyDTA-W/Al ₂ O ₃	W-S	0.240	2.0	-2.3	0.0024
	W-W	0.318	3.0	9.1	0.0063
NiW/Al ₂ O ₃	W-S	0.242	3.0	0.6	0.0037
	W-W	0.316	4.4	2.9	0.0071
CyDTA-NiW/Al ₂ O ₃	W-S	0.243	3.6	3.4	0.0046
	W-W	0.316	4.3	2.5	0.0064
Reference compound					
	WS ₂ powder	W-S	0.241	6.0	0.0
	W-W	0.316	6.0	0.0	0.0060

a) R: distance, CN: coordination number, E₀: inner potential, σ: Debye-Waller factor.

EXAFS を測定し、W 周囲の微細構造を検討した。これまで常圧で硫化を施した NiW 触媒の *in-situ* EXAFS については報告があるが、高圧で硫化を施した NiW 触媒の EXAFS 測定はこれが初めてである。キレート剤としては最も添加効果の大きい CyDTA を用いた。

W/Al₂O₃, CyDTA-W/Al₂O₃, NiW/Al₂O₃ および CyDTA-NiW/Al₂O₃ それぞれについて、カーブフィッティングの結果と誤差因子 (R_f) を Fig. 5 に示す。なお、フィッティングは W-S シ

ェルと W-W シェルについて両方同時に行った。R_f は 1.7~3.5% であり、CyDTA-W/Al₂O₃ ではフィッティングの精度がやや低い。カーブフィッティングから求めた原子間距離と配位数、内部ポテンシャルおよび Debye-Waller 因子を Table 2 に示す。W-W, W-S 原子間距離はそれぞれ約 0.32 nm, 0.24 nm となり、いずれの触媒でもほぼ同じ値が得られた。さらに、W-W 配位数が WS₂ 粉末よりも明らかに小さいことから、W は WS₂ クラスタとして存在していることが示される。一方、

配位数には触媒間で違いが見られる。すなわち、NiW/Al₂O₃とW/Al₂O₃を比較すると、W-S配位数とW-W配位数いずれもNiW/Al₂O₃の方が大きい。さらに、NiW/Al₂O₃とCyDTA-NiW/Al₂O₃とでは、CyDTA-NiW/Al₂O₃の方がW-S配位数がさらに大きいことが分かる。また、W/Al₂O₃とCyDTA-W/Al₂O₃との比較では、W-S配位数に違いはないものの、CyDTA-W/Al₂O₃の方がW-W配位数が若干大きい。これらの結果は、W/Al₂O₃へのNiあるいはCyDTA(-Ni)の添加によりWS₂クラスターの微細構造が変化することを示唆している。これに対して、各シェルのゆがみと関連するDebye-Waller因子については触媒間で明確な違いは見られない。

ここでW-Sシェルの配位数の増加は既往の研究等から以下のように考えることができる。すなわち、Louwersら³⁾は常圧で硫化したW/active-CにNiを添加することによりW-W配位数、W-S配位数が増加することを見出している。彼らはNiの添加がWS₂クラスターの成長、すなわちスラブサイズの増大もしくは結晶性の向上を引き起こすと考察している。さらに、WS₂クラスターのエッジ部にNiが配位する場合には、新たなS原子が加わってW-S-Ni結合が形成されるため、W-S配位数が増加するとしている。本研究においても、W/Al₂O₃にNiを添加することによってW-W、W-S配位数が増加するという結果が得られた。Louwersらの結果を参考にするとW-S配位数の増加はWS₂クラスターのエッジに新しく挿入されたS原子を介してNiが配位したためと推測される。さらに、CyDTAとNiを同時に添加するとW-S配位数がさらに増加することから、CyDTAの添加によりNiが効率良くWS₂のエッジ部に配位すると考えられる。これはCyDTAをW/Al₂O₃に添加してもW-S配位数が変化しないことと矛盾しない。つまり、NiW/Al₂O₃にCyDTAを添加した時のW-S配位数の増加にはW-S-Ni結合を介したW-S配位数の増加も寄与していると推定される。

3.5. CyDTAを用いて調製したNiW/Al₂O₃の活性相

NO吸着量あたりの活性の比較(Table 1)から、CyDTA-NiW/Al₂O₃はNiW/Al₂O₃よりNO吸着量基準でも高いHGN活性を示すことを明らかとした。これは、NiW/Al₂O₃にCyDTAを添加することによって、CUSあたりの活性が著しく向上することを示唆している。一方、XPS測定の結果(Fig. 4)およびEXAFS測定の結果(Table 2)から、CyDTAの添加はWS₂クラスターのエッジ部へのNiの配位を促進させることによって、Niの分散度を向上させると推定される。NiW/Al₂O₃のCUSは少なくともNi-W-S相、WS₂クラスター、およびNi硫化物上にそれぞれ形成されると推定される。CyDTAの添加によりNi-W-S相の形成が促進されることにより、吸着量基準の活性が向上すると考えられる。

一方、CyDTAの添加によりNO吸着量基準のHGN活性が向上することから、CyDTAの添加により活性点あたりの活性が高いNi-W-S相が形成される可能性もある。すなわち、CoMo/Al₂O₃ではCoあたりのHDS活性の異なるCo-Mo-S type IとCo-Mo-S type IIが存在すると報告されており¹⁷⁾、Co-Mo-S相とNi-W-S相の構造の類似性を考慮すると、CyDTAの添加によりNi-W-S type IIといった、より高活性なNi-W-S相が形成する可能性がある。この可能性を検討するため、NiW/Al₂O₃

とCyDTA-NiW/Al₂O₃のDebye-Waller因子を比較してみると(Table 2)、W-SシェルとW-WシェルいずれのDebye-Waller因子も両者の触媒で明確な違いは見られない。したがって、両者の触媒で各シェルのゆがみには大きな違いはないと推定される。Al₂O₃担体とNi-W-S相の土台であるWS₂クラスターとの相互作用の違いは各シェルのゆがみに影響を及ぼすと予想されることから、CyDTAの添加はNi-W-S相の質の向上(Ni-W-S type IIの形成)よりはむしろNi-W-S相の効率的な形成に寄与すると考えられる。

3.6. 活性相の形成におけるキレート剤の役割

活性相形成におけるキレート剤の役割を検討するために、筆者らは既に以下の諸点を明らかにしている⁷⁾。

(1) 含浸溶液中でNTAとEDTAはWともNiとも錯体を形成するのに対して、CyDTAはWと錯体を形成しないが、Niと最も安定な錯体を形成する

(2) CyDTA-NiW/Al₂O₃のHGN活性の硫化温度依存性を調べ、573 K、673 Kでの硫化ではCyDTAの添加が顕著な活性向上をもたらすのに対して、低温(473 K)で硫化した場合にはCyDTAの添加が逆に活性を抑制する

これらの結果から含浸溶液中で形成したNi-キレート錯体が含浸、乾燥の過程でもγ-Al₂O₃上に安定に存在しており、低温硫化ではNiはキレートと安定な錯体を形成したままなので、Ni-W-S相は形成されず、低活性を示す。一方、高温硫化ではNi-キレート錯体の安定性ゆえにNiの硫化が抑制され、W側が適度に硫化されてからNi-キレート錯体が分解して効果的にNi-W-S相を形成し、高活性を示すと推定される。これは、NTAがCoとMoの両方と錯体を形成することが高活性の要因であると推測したvan Veenら¹⁸⁾の見解とは異なる。一方、Cattaneoら¹⁹⁾はNiMo/SiO₂の硫化過程に及ぼすNTAの影響をQuick-EXAFSを用いて調べ、NTAがNiと錯体を形成することにより低温でのNiの硫化を抑制し、活性相(Ni-Mo-S相)の効率的な形成に寄与すると推定した。この推定は上記の筆者らのものと類似しているが、彼らは活性の硫化温度依存性は調べていない。

本研究ではさらにNiやWとの錯形成定数の異なる種々のキレート剤の添加効果を調べ、芳香族HGN活性がキレート剤の種類によって敏感に変化することを見出した。そこで、これらのキレート剤とNiあるいはWとの錯形成定数とHGN活性の関係を調べ、キレート剤の役割を検討した。Figs. 6, 7に、298 Kにおけるキレート剤とNi(あるいはW)との錯形成定数²⁰⁾に対する、テトラリンおよび*o*-キシレンHGN活性の関係を示す。反応基質によらず、キレート剤とWとの錯形成定数とHGN活性の間には相関は見られない。一方、キレート剤とNiとの錯形成定数と活性の間には比較的良い相関が見られ、錯形成定数の大きなキレート剤を用いると高いHGN活性が得られる。また、NO吸着量を比較すると(Table 1)、Niとの錯形成定数が大きいキレート剤ほどNO吸着量の増加の度合いが大きいことが分かる。すなわち、含浸溶液中でのNiとの錯形成定数が大きいキレート剤ほど、HGN活性およびNO吸着量の増加が大きいことを見出された。これは、HGN活性の向上にはNi-キレート錯体の安定性が強く関係しているという筆者らのこれまでの仮説を補強するものである。

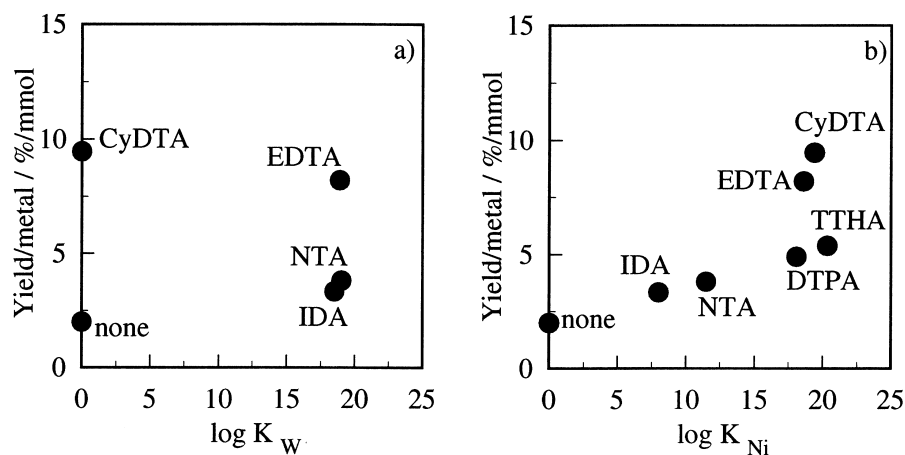


Fig. 6 *o*-Xylene Hydrogenation Activity vs. Complex Formation Constant between the Chelating Agent and W (a) or Ni (b) in Aqueous Solution

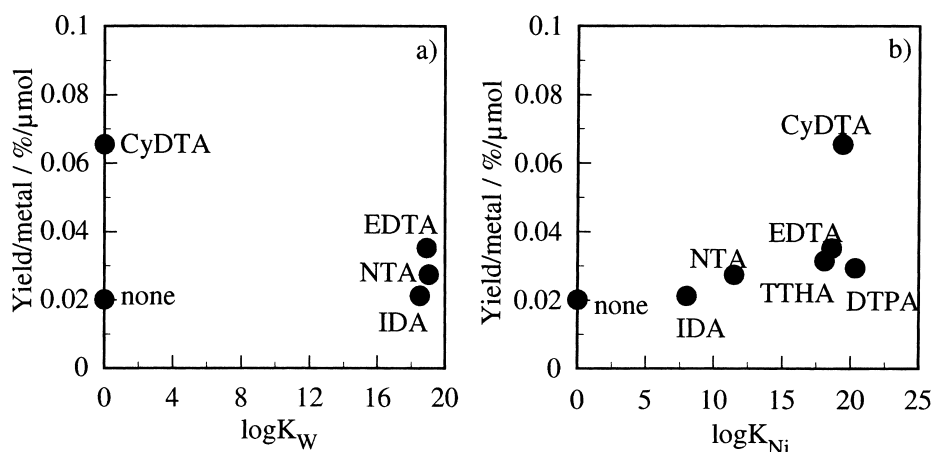


Fig. 7 Tetralin Hydrogenation Activity vs. Complex Formation Constant between the Chelating Agent and W (a) or Ni (b) in Aqueous Solution

一方、含浸溶液中でのキレート-Ni 錯体の形成が活性相の形成にどのような影響を及ぼすのかを明らかにするためには錯体の安定性についてさらに詳しい検討が必要である。特に、本研究で用いた触媒は 393 K での乾燥過程を経るため、筆者らは錯体の安定性の目安として錯形成定数の温度依存性を調べた。ここでは、CyDTA と Ni の錯形成反応における ΔH と ΔS (298 K の値を使用²⁰⁾) が温度に依存しないと仮定して、各温度での錯形成定数を計算した。その結果、373 K での錯形成定数は 19.3 であり、473 K まで外挿しても 18.7 であった (298 K では 20.1)。このように錯形成定数は温度に強く依存しないため、CyDTA-Ni 錯体はこの温度範囲ではかなり安定と予想される。したがって、含浸溶液中で形成した CyDTA-Ni 錯体はその後の含浸、乾燥過程でも γ - Al_2O_3 上に存在しており、この錯形成が Ni の硫化過程に影響を及ぼすことによって結果的に Ni-W-S 相の形成が促進されると推定される。

4. 結 論

本研究では Ni や W との錯形成定数が異なる種々のキレート剤を含浸溶液に添加して NiW/ Al_2O_3 を調製し、そのテトラリンおよび *o*-キシレン HGN 活性と表面微細構造を調べ、HGN 活性相および活性相形成におけるキレート剤の役割を検討した。本研究で得られた知見をまとめると、以下ようになる。

- (1) 本研究で用いたキレート剤は、テトラリンおよび *o*-キシレンいずれの反応においても NiW/ Al_2O_3 の HGN 活性を向上させる効果があり、活性が向上する度合いは 1.2~3 倍の範囲で変化した。
- (2) 本研究で用いたキレート剤の中ではいずれの反応においても CyDTA が最も大きな効果を示した。CyDTA が *o*-キシレン HGN 活性を向上させることは既に見出されていたが、テトラリンの HGN 反応においても未添加触媒の約 3 倍、市販触媒の 3.5 倍という非常に高い HGN 活性を示すことが見出された。
- (3) キレート剤の添加は Ni の分散度を向上させることが NO

バルス吸着法および XPS から示唆された。さらに、CyDTA の添加は WS₂ クラスターの W-S 配位数の増加を引き起こすことが示された。WS₂ クラスターのエッジに Ni が配位すると Ni-S-W 結合が形成し W-S 配位数が増加することを考慮すると、これらの結果から CyDTA などのキレート剤の添加は Ni-W-S 相の形成を促進させると推定される。

(4) 含浸溶液におけるキレート剤と活性金属種との錯形成定数を調べた結果、Ni との錯形成定数の大きなキレート剤ほど大きな活性向上効果を示すことが見出された。さらに、錯形成定数の温度依存性を考慮すると、含浸溶液中でキレート剤と Ni イオンが安定な錯体を形成し、それが担持、乾燥後も保持されると予想された。このような錯体の形成は Ni の硫化過程に影響を及ぼすと推測されるため、Ni-W-S 相の形成が促進されると考えられる。

謝 辞

本研究の一部は、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。

また、本研究の一部は文部科学省 21 世紀 COE プログラム「大分子複雑系未踏化学」の研究費で行われており、ここに感謝する。

References

- 1) Samejima, A., Ito, S., Yamaguchi, K., *J. Soc. Automotive Engineers Jpn.*, **55**, (5), 24 (2001).
- 2) Ma, X., Sakanishi, K., Isoda, T., Mochida, I., "Hydrotreating Technology for Pollution Control-Catalysts, Catalysis, and Processes," eds. by Occelli, M. L., Chianelli, R., Marcel Dekker, Inc., (1996), p. 183.
- 3) Louwers, S. P. A., Prins, R., *J. Catal.*, **139**, 525 (1993).
- 4) Bouwens, S. M. A. M., van Veen, J. A. R., Koningsberger, D. C., de Beer, V. H. J., Prins, R., *J. Phys. Chem.*, **95**, 123 (1991).
- 5) Hiroshima, K., Mochizuki, T., Honma, T., Shimizu, T., Yamada, M., *Appl. Surf. Sci.*, **121/122**, 433 (1997).
- 6) Shimizu, T., Hiroshima, K., Honma, T., Mochizuki, T., Yamada, M., *Catal. Today*, **45**, 271 (1998).
- 7) Ohta, Y., Shimizu, T., Honma, T., Yamada, M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **127**, 161 (1999).
- 8) Kishan, G., Coulier, L., de Beer, V. H. J., van Veen, J. A. R., Niemantsverdriet, J. W., *Chem. Commun.*, 1103 (2000).
- 9) Kishan, G., Coulier, L., de Beer, V. H. J., van Veen, J. A. R., Niemantsverdriet, J. W., *J. Catal.*, **196**, 180 (2000).
- 10) Sapre, A. V., Gates, B. C., *Ind. Eng. Chem., Process. Des. Dev.*, **20**, 68 (1981).
- 11) Shimizu, T., Kasahara, S., Kiyohara, T., Kawahara, K., Yamada, M., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **38**, (6), 384 (1995).
- 12) Koizumi, N., Iijima, M., Mochizuki, T., Yamada, M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **293**, 106 (1997).
- 13) Koizumi, N., Yamazaki, M., Hatanaka, S., Yamada, M., *Catal. Today*, **39**, 33 (1997).
- 14) Dean, J. A., "Lange's Handbook of Chemistry," (1978).
- 15) Yoshimura, Y., Sato, T., Shimada, H., Matsubayashi, N., Imamura, M., Nishijima, A., Higo, M., Yoshitomi, S., *Catal. Today*, **29**, 221 (1996).
- 16) Medici, L., Prins, R., *J. Catal.*, **163**, 28 (1996).
- 17) Topsøe, H., Clausen, B. S., *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **26**, (3 & 4), 395 (1984).
- 18) van Veen, J. A. R., Gerkema, E., van der Kraan, A. M., Konester, A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1684 (1987).
- 19) Cattaneo, R., Weber, T., Shido, T., Prins, R., *J. Catal.*, **191**, 225 (2000).
- 20) Silen, L. G., Martell, A. E., "Stability constants of Metal-complexes," Vol. 2, (1964), p. 692.

要 旨

硫化 NiW/Al₂O₃ 触媒のテトラリンおよび *o*-キシレン水素化活性と表面構造に及ぼすキレート剤の添加効果

伊藤秀幸, 小泉直人, 坂本尚子, 本間剛秀, 新宮正寛, 山田宗慶

東北大学大学院工学研究科応用化学専攻, 980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 07

本研究では, Ni や W との錯形成定数が異なるキレート剤を含浸溶液に添加して NiW/Al₂O₃ を調製し, そのテトラリンおよび *o*-キシレン水素化活性と表面微細構造を調べた。いずれの反応でもキレート剤の添加によって活性が 1.2~3 倍向上し, シクロヘキサンジアミン四酢酸 (CyDTA) が最も大きな効果を示すことを見出した。次いで, Ni と W の分散度を NO パルス吸着法および XP 分光法により調べ, キレート剤の添加により Ni の分散度の向上が示唆された。さらに, CyDTA の添加により WS₂ クラスターの W-S 配位数が増加することが EXAFS

から示された。WS₂ クラスターのエッジに Ni が配位すると Ni-S-W 結合が形成し W-S 配位数が増加することを考慮すると, キレート剤の添加により Ni-W-S 相の形成が促進されると推定される。また, キレート剤と Ni や W との錯形成定数を調べた結果, Ni との錯形成定数の大きなキレート剤ほど大きな活性向上効果を示すことを見出した。キレート剤が Ni と安定な錯体を形成し, それが担持, 乾燥後も残存することにより Ni の硫化過程に影響を及ぼし, Ni-W-S 相の形成が促進されると考えられる。

.....