

## [Regular Paper]

Effects of Co Addition on the Surface Structure and the Activity of Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for the Hydrogenation of OlefinsHideyuki ITOU, Naoto KOIZUMI, Naoko SAKAMOTO, Takehide HONMA,  
Katsuya OGAWA, 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 Co addition on the surface structure and activity of Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the hydrogenation of C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> olefins. CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Co/Mo atomic ratio: 0.56) had lower activity for the hydrogenation of 1-hexene, 1-octene and 1-decene than Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, whereas CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> had higher activity for the hydrogenation of 2-octene, 2,4,4-trimethyl-2-pentene and cyclohexene. Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> showed no activity for the hydrogenation of 1-octene and 2,4,4-trimethyl-2-pentene. NO uptake measurements over Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suggested that the coordinatively unsaturated sites of Mo atoms located at the edges of MoS<sub>2</sub> clusters were active for the hydrogenation of both 1-octene and 2,4,4-trimethyl-2-pentene. Diffuse reflectance FTIR measurements of NO adsorbed on CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Co/Mo atomic ratio: 0.56) indicated that Co atoms blocked Mo atoms located at the edges of MoS<sub>2</sub> clusters almost completely, *i.e.* formation of the Co-Mo-S structure. Therefore, formation of the Co-Mo-S structure depressed the activity for hydrogenation of 1-octene. The addition of Co promoter also increased the stacking number of MoS<sub>2</sub> clusters. Presumably the increase in the stacking number of MoS<sub>2</sub> clusters facilitated the adsorption of bulky olefins and promoted the hydrogenation. This may be the main reason for the promoting effect of Co for the hydrogenation of 2,4,4-trimethyl-2-pentene.

**Keywords**

Olefin hydrogenation, Steric hindrance, Cobalt molybdenum catalyst, Catalytic cracked gasoline, Surface structure

**1. 緒 言**

接触分解ガソリン (CCG) は現在ガソリンの約半分を占める重要な基油となっている。CCGの組成上の特徴はオレフィンを含むことで、20~30 vol% に達すると言われており<sup>1)</sup>、これが CCG の高いオクタン価を支えている。一方、他のガソリン基油と比較して CCG はチオフェン類やベンゾチオフェン類等の硫黄化合物をかなり高濃度で含むため<sup>1)</sup>、ガソリンの低硫黄化のためには CCG の低硫黄化が不可欠である。しかし、通常の CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いて CCG の水素化脱硫 (HDS) 反応を行うと、脱硫率の増加に伴いオレフィンの水素化 (HGN) 反応も並発してしまい、結果的にオクタン価が著しく低下すると報告されている<sup>2)</sup>。したがって、オレフィンの HGN 反応を極力抑制しつつ、HDS 反応を効果的に行う選択的 HDS 触媒の開発が求められる。

このような CCG の選択的 HDS 反応を念頭に既往の研究を検討すると以下の例は興味深い。すなわち、Massoth と MuraliDhar<sup>3)</sup> は CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いてチオフェンの HDS 反応、1-ヘキセンの HGN 反応およびイソオクテンの水素化分解反応

を行い、触媒の前処理方法や添加物がそれぞれの反応に固有の影響を及ぼすと報告している。この報告から、CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の HDS 活性サイトと HGN 活性サイトが異なること、したがって、それぞれの活性を独立に制御できる可能性が示唆される。HDS 活性の向上によっても、オレフィン HGN 活性の抑制によっても、CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の CCG HDS 選択性は向上するので、この報告は重要である。CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の HDS 活性の向上は、この触媒の特徴でもある Co の助触媒効果に注目してこれまでに広く研究されており、この助触媒効果を説明するため、MoS<sub>2</sub> のエッジ部に Co が配位した Co-Mo-S 相モデルが提案されている<sup>4-7)</sup>。このモデルは現在広く受け入れられているだけでなく、このモデルに基づいた多くの触媒活性の改良研究がなされている。一方、CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上でのオレフィン HGN 活性の抑制に関してはこれまで知られていない。したがって、CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の CCG HDS 選択性の向上を図るためには、HDS 活性向上に直結する Co の助触媒効果とオレフィン水素化活性との関係を明らかにする必要があると考えられる。

このような観点から筆者らは、1-オクテン (1-Oc) あるいはジイソブチレンとチオフェンの混合溶液を原料として、Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の HDS 活性と HGN 活性に及ぼす Co 添加の影響を工業条件下で調べた<sup>8)</sup>。その結果、HDS 活性は Co/(Co + Mo) 原子比が 0.35 付近で最大となるのに対して、1-Oc HGN 活性は逆に最

\* To whom correspondence should be addressed.

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

小となることを見出した。一方、ジイソブチレン HGN 活性は Co/(Co+Mo) 原子比にほとんど依存しなかった。これらの結果は、Co の添加がオレフィン共存下で HDS 選択性を向上させることを示している。また、チオフェン共存下という条件付きながら直鎖オレフィンと分岐オレフィンとで Co 添加の影響が異なるという興味深い結果を初めて見出した。

これらの結果は、(Co)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上でのオレフィンの HGN 反応に関するこれまでの研究と必ずしも一致しない。すなわち、これまでは (Co)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上でのオレフィンの HGN 反応はチオフェンの HDS 反応で生成するブテンの HGN 反応<sup>9),10)</sup> やチオフェン共存下でのシクロヘキサンの HGN 反応<sup>11)</sup>、あるいはプロペン<sup>12)</sup> の HGN 反応を用いて行われてきており、Co 添加の影響について、HGN 活性が向上すると報告しているもの<sup>9),11)</sup>、低下すると報告しているもの<sup>10)</sup> があり、明らかに違いが見られる。これらの相違は反応条件、用いるオレフィンの種類あるいはチオフェンの共存・非共存などの違いなどに起因すると推定されるが詳細は明らかではない。

そこで本研究では CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の CCG HDS 選択性の向上を念頭に、オレフィンの HGN 活性サイトに関する知見を得ることを目的として、Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いて分子構造の異なるオレフィンの HGN 反応を行い、Co 添加の影響を調べた。オレフィンには 1-Oc 等の直鎖オレフィン、2,4,4-トリメチル-2-ペンテン (244TM2P)、およびシクロヘキセンを用いた。さらに、金属硫化物の配位不飽和サイト (coordinatively unsaturated sites, 以下 CUS と略す) を調べるのに広く用いられてきた NO をプローブ分子に用いて、Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の CUS と 1-Oc あるいは 244TM2P HGN 活性との相関を調べた。

## 2. 実験

### 2.1. 触媒調製

担体には市販の  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (BET 表面積: 322 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) を 60~100 メッシュに整粒したものを使用した。 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O (和光純薬工業社製) 水溶液を incipient wetness 法にて含浸し、空气中で乾燥してから 673 K、12 時間焼成することによって Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を調製した。次いで、この Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (和光純薬工業社製) 水溶液を含浸し、Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 調製時と同様に乾燥、焼成を経て CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を調製した。MoO<sub>3</sub> 担持量を 5~25 mass% (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 重量基準)、Co/Mo 原子比を 0~1.2 とした。同様の方法で Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CoO 担持量: 5.1 mass%) も調製した。

### 2.2. オレフィンの 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装置を用いて行った<sup>13)</sup>。触媒に 5% H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> 気流を用いて 673 K、1.1 MPa で 2 時間硫化処理を施した後、H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> 気流を H<sub>2</sub> 気流に切り替えて所定の反応温度、圧力にて HGN 反応を行った。反応温度および H<sub>2</sub> 圧力をそれぞれ、0.5~1.3 MPa、413~453 K とした。反応基質には 1-Oc (和光純薬工業社製)、244TM2P (Aldrich 社製)、1-ヘキセン (和光純薬工業社製)、1-デセン (和光純薬工業社製)、2-オクテン (和光純薬工業社製)、シクロヘキセン (和光純薬工業社製) をデカリン (和光純薬工業社製、*cis*-, *trans*-混合物) に希釈してオレフィンの濃度を 5 mol% とした溶液を使用した。生成物の同定、定量にはキャピ

ラリーカラム (ジーエルサイエンス社製、TC-17, 60 m) を備えた GC/FID (gas chromatography/hydrogen-flame ionization detector) (島津製作所社製、GC-14B) 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

0.1 g の触媒に 5% H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> 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、H<sub>2</sub> 気流を用いて反応器内の H<sub>2</sub>S をバージした。次いで、H<sub>2</sub> 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. 吸着 NO の拡散反射 FT-IR (DRIFT) 測定

CaF<sub>2</sub> 窓材を備えた自製の高圧 *in-situ* セルに触媒を充填し、5% H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> 気流を用いて 673 K、1.1 MPa で 1 時間硫化処理を施した。その後、室温まで降温してから、He 気流中で 1 時間セル内をバージした。続いて、He 流通下で 5.2 ml の 10% NO/He をパルス状に導入し、気相の NO を He でバージしてから拡散反射スペクトルを FTS575C (Digilab 社製) を用いて測定した。スキャン速度および波数分解能をそれぞれ、20 kHz および 4 cm<sup>-1</sup> とした。吸着 NO の IR バンドの強度が一定となるまで NO のパルス状導入を繰り返した。

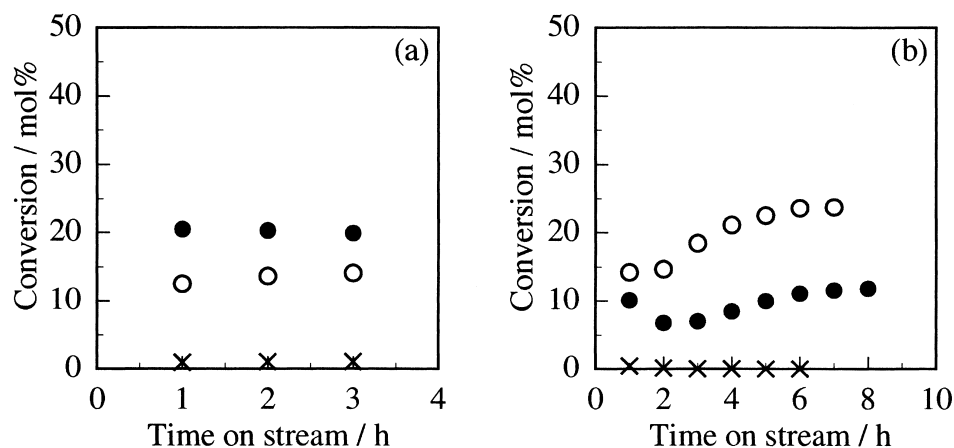
## 3. 結果と考察

### 3.1. (Co)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた 1-Oc と 244TM2P の HGN 反応

本研究ではまず、CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いて 1-Oc と 244TM2P の HGN 反応を行い、両者の活性を比較した。

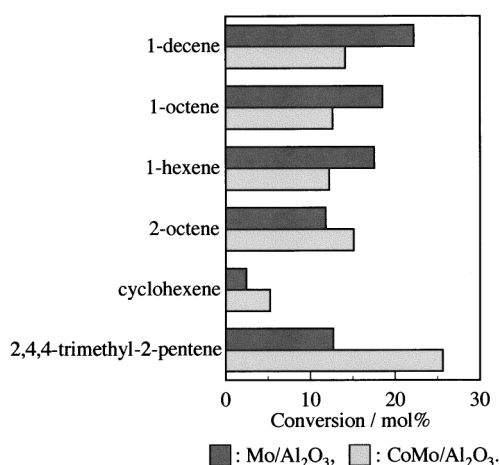
**Fig. 1(a)** は、CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いて 1-Oc の反応を行った時の HGN 転化率の経時変化を示したものである。比較のため、Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の転化率も示した。MoO<sub>3</sub> 担持量を 15.8 mass% (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 重量基準) とし、Co/Mo 原子比を 0.56 とした。CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた反応ではオクタンのほか *trans/cis*-2-オクテン等の異性化生成物が得られた。一方、Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた反応ではオクタンは生成せず、異性化生成物のみが得られた。Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の HGN 転化率は流通時間に依存せず、非常に安定している。また、本反応条件 (453 K、1.3 MPa) における HGN 転化率の平衡値は 95% 以上であり、これらの触媒の転化率は平衡値より明らかに低い。Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とでは前者の方が高い HGN 転化率を示すことが分かる。

同じ組成の触媒を用いて 244TM2P の反応を行った時の HGN 転化率の経時変化を **Fig. 1(b)** に示す。244TM2P は 1-Oc と比較して著しく反応性が低かったため、液空間速度を 36 h<sup>-1</sup> とした。Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた場合には 2,2,4-トリメチルペンタンと 2,4,4-トリメチル-1-ペンテンのほか少量のイソブテンとイソブタンが生成した。イソブテンとイソブタンは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> だけを用いた時にも生成したため、これらの分解生成物は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の Brønsted 酸点で生成すると推測される<sup>14)</sup>。一方、Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 1-Oc の反応と同様に HGN 活性を示さない。Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の HGN 転化率は通油開始後 6 時間以



Sulfiding pretreatment: 5% H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>, 673 K, 1.1 MPa.  
Reaction condition: 453 K, 1.3 MPa, 300 h<sup>-1</sup> (36 h<sup>-1</sup> for 2,4,4-trimethyl-2-pentene).

Fig. 1 Hydrogenation Activities of Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (●), CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (○) and Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (×) for 1-Octene (a) and 2,4,4-Trimethyl-2-pentene (b) as a Function of Time-on-stream



Sulfiding pretreatment: 5% H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>, 673 K, 1.1 MPa.  
Reaction condition: 453 K, 1.3 MPa, 300 h<sup>-1</sup> (36 h<sup>-1</sup> for 2,4,4-trimethyl-2-pentene).

Fig. 2 Effects of the Co Addition on the Hydrogenation Activity of Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

上経過してから定常値に達する。各々の触媒の定常値を比較すると、本反応では Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> より CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の方が高い HGN 転化率を示すことが分かる。

### 3.2. 種々のオレフィンの HGN 反応における Co 添加の影響

次いで、Co 添加の影響とオレフィンの分子構造との相関を詳しく検討するため、種々のオレフィンを経験に用いて HGN 反応を行い、Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (いずれも 3.1. 項で用いた触媒と同じ組成を有する) の HGN 転化率を比較した (Fig. 2)。この図に示した 244TM2P の HGN 転化率は 453 K, 1.3 MPa, 36 h<sup>-1</sup> で反応を行った時のものであり、他の基質の転化率は 453 K, 1.3 MPa, 300 h<sup>-1</sup> で反応を行った時のものである。

まず、Co の抑制作用に関して炭素数の影響を調べるため、1-Oc と同じ直鎖の末端オレフィンである 1-デセンおよび 1-ヘキセンを基質に用いて反応を行った。Fig. 2 に示したように、いずれの基質を用いた場合でも CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> より Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の方が高い HGN 転化率を示す。言い換えれば、炭素数が 6~10 の範囲では Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の方が直鎖の末端オレフィンの HGN 反応に対して高い活性を示す傾向がある。

一方、二重結合の位置に注目して 2-オクテンを用いて反応を行った場合には、末端オレフィンを用いた時とは逆に CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の方が高い HGN 転化率を示す。また、シクロヘキセンを基質に用いた場合にも CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の方が高い転化率を示すことが分かる。このように、直鎖の末端オレフィンの HGN 反応では Co の添加によって活性が低下するのに対して、直鎖の 2-オレフィン、シクロヘキセンあるいは 244TM2P の反応では逆に活性が向上する傾向があることが明らかとなった。

### 3.3. Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の HGN 活性サイトに関する検討

CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の HGN 活性サイトを明らかにするためには、まず Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の HGN 活性サイトを検討することが不可欠である。これまでに単結晶 MoS<sub>2</sub> や Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた研究から、低級オレフィンの HGN 反応は MoS<sub>2</sub> (クラスター) のエッジの CUS で進行すると推定されているが<sup>3),15)~18)</sup>、本研究で用いたようなガソリン留分のオレフィンの HGN 活性サイトに関する検討はほとんど行われていない。

γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上に Fig. 3 に示した hexagon の MoS<sub>2</sub> クラスターが形成すると仮定すると、1 クラスターあたりのエッジサイトの数はクラスターサイズの増大に伴い増加するが、コーナーサイトの数はクラスターサイズによらず 6 である。したがって、エッジサイトとコーナーサイトの割合はクラスターサイズに依存する。一方、Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上の MoS<sub>2</sub> クラスターのサイズは Mo 担持量を増やすと増大することが TEM を用いて観察されているため<sup>19)</sup>、種々の担持量の Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を調製することによって、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上にエッジサイトとコーナーサイトの割合が異なる

MoS<sub>2</sub> クラスタを形成できると期待される。

本研究では、Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の HGN 活性サイトを検討するため、まず HGN 活性の Mo 担持量依存性を調べた。前節では 1-Oc と 244TM2P とでは Co の添加に対する挙動が異なることを明らかにした。次節ではこれらの基質を用いて CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の HGN 活性サイトを検討するため、本節でも 1-Oc と 244TM2P を基質を用いて反応を行った。次いで、NO 吸着量の Mo 担持量依存性を調べ、Fig. 3 に示したクラスターモデルを用いてエッジサイトおよびコーナーサイトの数を計算した。HGN 活性と各サイトの数との相関を調べることにより、Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の HGN 活性サイトを検討した。

### 3.3.1. HGN 活性と NO 吸着量の Mo 担持量依存性

Fig. 4 に Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の 1-Oc および 244TM2P の HGN 転化率の MoO<sub>3</sub> 担持量依存性を示す。いずれの反応でも転化率は担持量の増加に伴い増加し、16 mass% 付近で最大となる。しかし、244TM2P の HGN 反応では転化率が最大値に至るまでの増加の

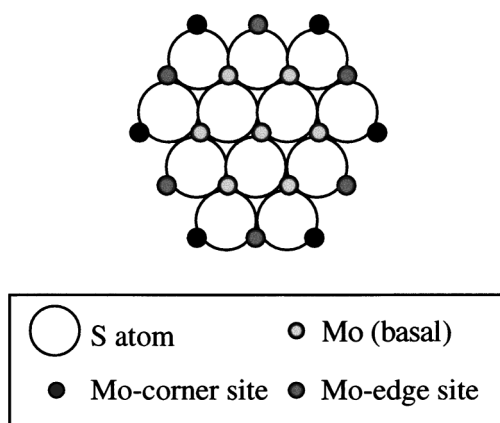
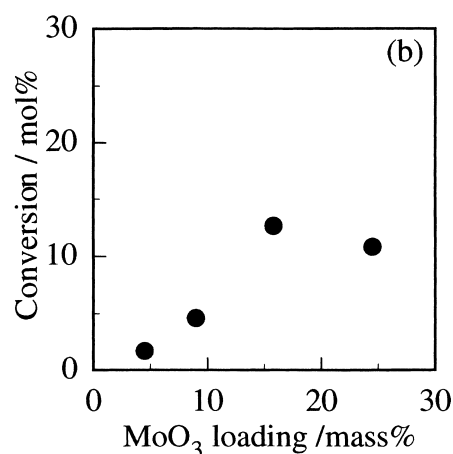
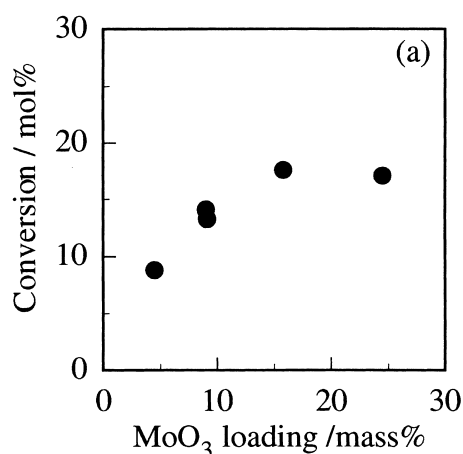


Fig. 3 Hexagonal MoS<sub>2</sub> Cluster

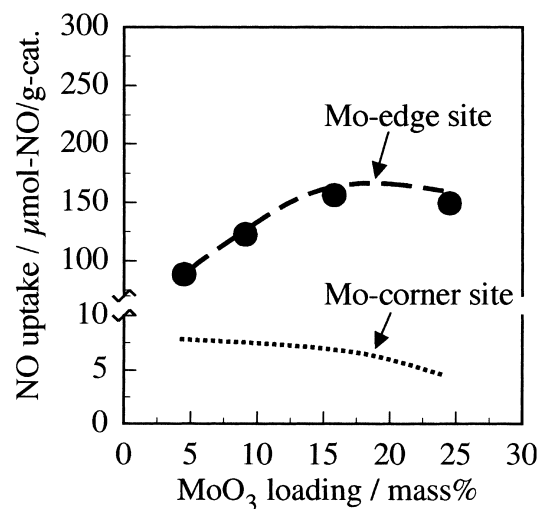


Sulfiding pretreatment: 5% H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>, 673 K, 1.1 MPa.  
Reaction condition: 453 K, 1.3 MPa, 300 h<sup>-1</sup> (36 h<sup>-1</sup> for 2,4,4-trimethyl-2-pentene).

Fig. 4 Relationship between the Hydrogenation Activities of Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for 1-Octene (a) and 2,4,4-Trimethyl-2-pentene (b) and MoO<sub>3</sub> Loading

割合が大きく、基質によって担持量依存性が微妙に異なる。

次に、これらの結果を CUS の観点から検討するため、Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の NO 吸着量を測定した。Fig. 5 に NO 吸着量の MoO<sub>3</sub> 担持量依存性を示す。NO 吸着量は Mo 担持量の増加に伴い緩やかに増加し、16 mass% 付近で最大となる。硫化 Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の CUS については既に Topsøe らの以下の研究がある。すなわち、Topsøe ら<sup>20)</sup> は常圧で硫化した Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に NO を吸着させると 2 本の IR バンドが現れることを見出し、Millman と Hall<sup>21)</sup> の還元 Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> についての報告を参考に、それら 2 本のバンドを Mo や Co 硫化物クラスターの CUS に吸



The amounts of NO adsorbed on Mo-edge sites and Mo-corner sites calculated from Fig. 3 are also shown. Sulfiding pretreatment: 5% H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>, 673 K, 1.1 MPa.

Fig. 5 Relationship between NO Uptake of Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MoO<sub>3</sub> Loading (●)



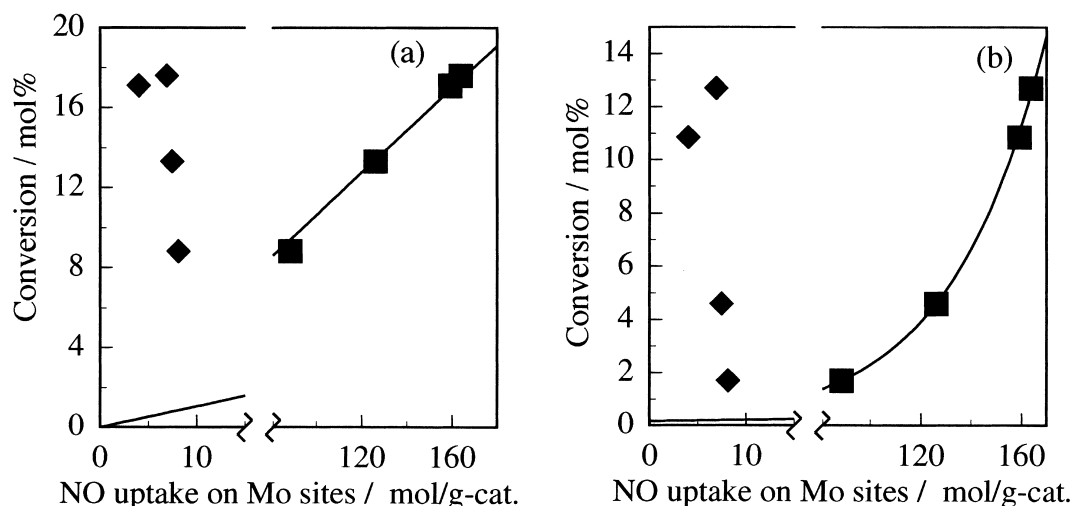


Fig. 6 Correlation between the Hydrogenation Activities of Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ((a) 1-octene, (b) 2,4,4-trimethyl-2-pentene) and the Amounts of NO Adsorbed on Mo-edge Sites (■) and Mo-corner Sites (◆)

着したジニトロシル種に帰属した。そこで、本研究でも NO がジニトロシル型で吸着すると仮定し、その吸着量から表面に露出している Mo 原子数を算出した。次いで、Mo が Fig. 3 に示すような hexagon の MoS<sub>2</sub> クラスタとして存在すると仮定し、MoO<sub>3</sub> 担持量と NO 吸着量からクラスタサイズ、MoS<sub>2</sub> hexagon の対角線の長さを計算した (クラスタサイズは担持量の増加に伴い 4~13 nm の範囲で単調に増加した)。このクラスタサイズからエッジおよびコーナーサイト上の NO 吸着量を計算した結果を同様に Fig. 5 に示す。エッジサイト上の吸着量は全吸着量とほぼ同じ担持量依存性を示すのに対して、コーナーサイト上の吸着量は担持量の増加に伴い緩やかに減少することが分かる。

### 3.3.2 HGN 活性と NO 吸着量との相関

Figs. 4 および 5 に示した結果を用いて、それぞれの反応における HGN 活性とエッジあるいはコーナーサイト上の NO 吸着量との相関を調べた。まず、1-Oc の HGN 転化率をエッジあるいはコーナーサイト上の吸着量に対してプロットしたものを Fig. 6(a) に示す。HGN 転化率はエッジサイト上の吸着量が増加すると直線的に増加するのに対して、コーナーサイト上の吸着量との間には明確な相関が見られない。したがって、1-Oc の HGN 反応は MoS<sub>2</sub> クラスタのエッジサイト上で進行すると推定される。これまでにいくつかの研究で低級オレフィンの HGN 反応がエッジサイトで進行すると提案されていたが<sup>3),15)~18)</sup>、ガソリン留分のオレフィンの HGN 反応において活性とエッジサイトとの間に明確な相関があることを示したのは本研究が初めてである。

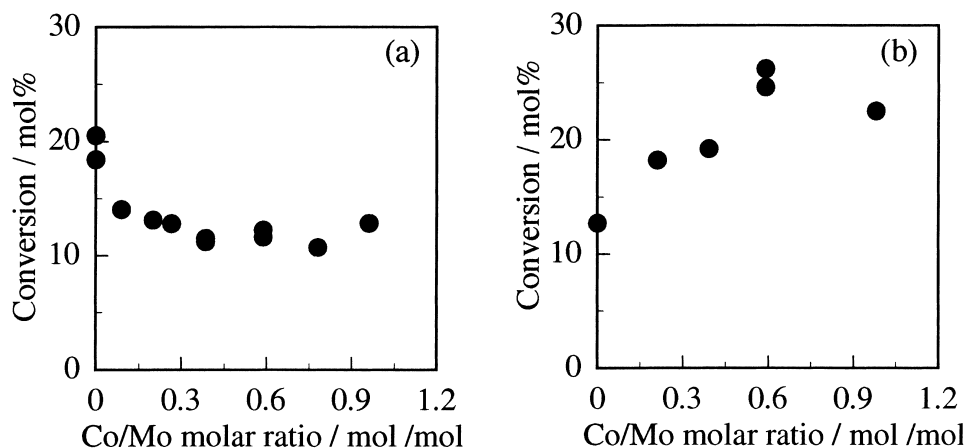
同様に、244TM2P の HGN 転化率と各サイト上の NO 吸着量との相関を Fig. 6(b) に示す。この場合にも HGN 転化率はエッジサイト上の吸着量の増加に伴い増加するため、エッジサイトが HGN 活性サイトと推定される。しかし、NO 吸着量の増加に伴い HGN 転化率は指数関数的に増加し、両者の関係は 1-Oc の HGN 反応で見られたような単純な比例関係ではない。Fig. 5 と Fig. 6(b) から、担持量が 13 mass% を超える付近から

エッジサイトあたりの活性が急激に増加することが分かる。担持量の増加に伴い MoS<sub>2</sub> クラスタのサイズは単調に増加するが、この担持量を境にクラスタサイズ以外にも何らかの構造変化が起きていると推定される。

MoS<sub>2</sub> クラスタの活性に影響を及ぼす因子として、積層数などのモフォロジーや Mo の化学状態を挙げることができるが、NO 吸着量測定からこれらに関する情報を得ることはできない。一方、TEM 観察や XPS 測定により、Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では MoO<sub>3</sub> 担持量の増加 (~20 mass%) に伴い積層数が 2~4 層に増加すること<sup>19)</sup> や、担持量に依存して MoS<sub>2</sub> クラスタのモフォロジーや化学状態が変化すること<sup>26),27)</sup> が見出されており、これらの結果は 244TM2P の HGN 反応においてエッジサイトあたりの活性が急激に増加する現象を考察する上での参考となる。すなわち、244TM2P はかさ高い分子であるため、MoS<sub>2</sub> クラスタの積層数の増加により、244TM2P が吸着する際の立体障害が緩和され、HGN 反応が促進されると予想される。したがって、MoO<sub>3</sub> 担持量が 13 mass% を超える付近からエッジサイトあたりの活性が急激に増加するのは、この担持量を境に MoS<sub>2</sub> クラスタの積層数が増加するためと考えられる。一方、1-Oc は 244TM2P ほどかさ高い分子ではないため、積層化の効果は顕著に現れず、エッジサイトあたりの活性は担持量によらず一定になると考えられる。

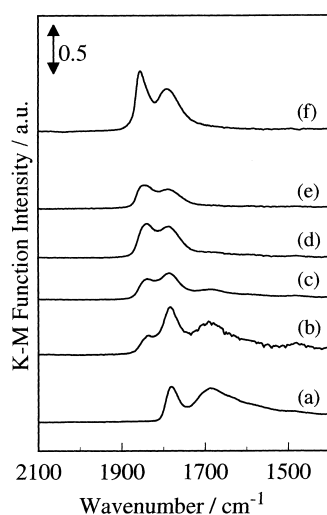
### 3.4. CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の HGN 活性サイトに関する検討

前節では 1-Oc および 244TM2P の HGN 反応がいずれも MoS<sub>2</sub> クラスタのエッジサイトで進行すると推定した。一方、Co-Mo-S 相モデル<sup>4)~7)</sup> によれば、Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に Co を添加すると MoS<sub>2</sub> クラスタのエッジサイトが Co にふさがれ、Co 側に CUS が形成する。さらに、Co の添加は MoS<sub>2</sub> クラスタの積層数の増加を引き起こすとの報告もある<sup>28),29)</sup>。このような CUS の分布の変化や MoS<sub>2</sub> クラスタのモフォロジーの変化は触媒の HGN 活性に大きな影響を及ぼすと考えられる。したがって、CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の HGN 活性サイトを明らかにするためには、Co の添加に伴う表面微細構造の変化をできるだけ反応条



Sulfiding pretreatment: 5% H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>, 673 K, 1.1 MPa.  
Reaction condition: 453 K, 1.3 MPa, 300 h<sup>-1</sup> (36 h<sup>-1</sup> for 2,4,4-trimethyl-2-pentene).

Fig. 7 Relationship between the Hydrogenation Activities of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for 1-Octene (a) and 2,4,4-Trimethyl-2-pentene (b) and Co/Mo Atomic Ratio



Sulfiding pretreatment: 5% H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>, 673 K, 1.1 MPa.

Fig. 8 DRIFT Spectra of NO Adsorbed on Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a), CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Various Co/Mo Atomic Ratios (b) 0.14, (c) 0.27, (d) 0.56, (e) 1.16 and Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (f)

件に近い条件で調べる必要がある。

これまで、Coの添加に伴うCUSの分布の変化は吸着NOのFTIR測定を用いて調べられてきたが<sup>20),22),23),30),31)</sup>、従来の研究は筆者らのものを除くとすべて常圧で硫化した触媒に関するものであった。一方、筆者らは高压で硫化したCoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に吸着したNOのDRIFT (diffuse reflectance infrared fourier transform) スペクトルを初めて測定し、硫化圧力が高いほど(1 MPa以上)、Co側に選択的にCUSが形成することを示唆する結果を報告している<sup>22),23)</sup>。そこで、本研究ではCoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のHGN活性サイトを検討するため、まずCo/Mo原子比を変えて調製したCoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のHGN活性を1-Octおよび244TM2Pの反応を用

いて調べた。次いで、各触媒に活性試験と同じく1.1 MPaで硫化を施した時のCUSの分布を吸着NOのDRIFT測定により調べ、活性との相関を検討した。

#### 3.4.1. HGN活性のCo/Mo原子比依存性

Coの抑制作用、Moのモフォロジーの影響をより明らかにするため、種々のCo/Mo原子比を有するCoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を調製し、それらの1-Oct、および244TM2P HGN活性を調べた。なお、本研究ではMoO<sub>3</sub>担持量を一定とし(15.8 mass% (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>重量基準))、Coの添加量を変えることによってCo/Mo原子比を変えた。453 K, 1.3 MPa, 300 h<sup>-1</sup>で反応を行った時の1-OctのHGN転化率のCo/Mo原子比依存性をFig. 7(a)に示す。HGN転化率はCo/Mo原子比が0.6付近まで減少傾向を示し、Co/Mo原子比が0.6以上ではほぼ一定である。同様に、244TM2PのHGN転化率のCo/Mo原子比依存性をFig. 7(b)に示す。1-Octの反応とは逆に、244TM2Pの反応ではCo/Mo原子比が0.6付近でHGN転化率が最大となる。

筆者らは<sup>8)</sup>既に種々のCo/Mo原子比を有するCoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いて、チオフェン共存下で1-OctあるいはイソブチレンのHGN反応を行うと、1-Oct HGN活性はCo/Mo比が0.6付近で最小となるのに対して、イソブチレン HGN活性はCo/Mo比にほとんど依存しないことを見出している。本研究で得られた結果は、硫黄化合物が共存していても1-OctのHGN反応においてCoの抑制作用が現れることを示している。また、1-Octと244TM2PのHGN反応でCo添加の影響がそれぞれ抑制と促進と逆に現れるという現象も本研究で初めて見出されたものである。チオフェン<sup>20)</sup>やベンゾチオフェン<sup>32),33)</sup>のHDS反応でもCo/Mo比が0.6付近で活性が最大となることを考慮すると、HGN反応におけるCoの抑制あるいは促進作用はCo-Mo-S相の形成と関連していると推測される。

#### 3.4.2. CUSの分布に及ぼすCo/Mo原子比の影響とHGN活性との相関

次いで、CUSのモフォロジーについてのCoの効果の詳細に

検討するために、Co/Mo 原子比を変えて調製した CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に吸着した NO の DRIFT スペクトルを測定した (Fig. 8)。Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のスペクトルには 1780 cm<sup>-1</sup> と 1700 cm<sup>-1</sup> に Mo の CUS に吸着したジニトロシル種に帰属されるダブルレットバンドが、また Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のスペクトルには 1850 cm<sup>-1</sup> と 1780 cm<sup>-1</sup> に Co の CUS に吸着したジニトロシル種に帰属されるダブルレットバンドがそれぞれ現れる。一方、CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のスペクトルには 3 本のバンドが現れ、Co と Mo それぞれの CUS に吸着した NO のダブルレットバンドが重畳していると考えられる。Co/Mo 原子比が 0.56 以下の触媒では、Co/Mo 原子比の増加に伴い Mo 側のバンド強度が急激に減少し、Co/Mo 原子比が 0.56 では Mo 側のバンドの強度は著しく弱い。これは、MoS<sub>2</sub> クラスターのエッジサイトの大部分が Co によってふさがれることを示唆しており、Co-Mo-S 相の形成を示唆するものである<sup>20),22),23)</sup>。一方、Co/Mo 原子比が 1.16 の触媒のスペクトルでは、Mo 側のバンドの強度が著しく弱い点は Co/Mo 原子比が 0.56 のものとはほぼ同じであるが、Co 側のバンドの相対強度がやや増加していることが分かる。このことから、Co/Mo 原子比が 0.56 以上では Co が Co 単独の硫化物、たとえば Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 類似の構造も形成すると推定される。

次いで、Co/Mo 原子比の増加に伴う CUS の分布の変化と 1-Oc HGN 活性との相関を検討する。Co/Mo 原子比が 0.6 以下の領域では Co/Mo 比の増加に伴い活性は単調に減少し、その後ほぼ一定となる。この変化は、MoS<sub>2</sub> クラスターのエッジサイトが Co によってふさがれる変化と類似している。Co/Mo 原子比が 0.56 の触媒の DRIFT スペクトルでは Mo 側のバンドの強度が著しく弱いことを考慮すると、Co/Mo 原子比が 0.56 以上の触媒では Co-Mo-S 相の Co サイトが 1-Oc HGN 活性サイトとして働くことと推定される。また、CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Co/Mo 原子比: 0.56) と Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の NO 吸着量はほぼ同じであった。したがって、Co-Mo-S 相の Co サイトは MoS<sub>2</sub> クラスターのエッジサイトよりもサイトあたりの 1-Oc HGN 活性が低い。言い換えれば、Co の添加により Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の HGN 活性が低下するのは、MoS<sub>2</sub> クラスターのエッジが低活性な Co によってふさがれるためと推定される。

同様に、Co-Mo-S 相の Co サイトは 244TM2P の HGN 活性サイトとしても働くと推定される。一方、244TM2P HGN 活性は 1-Oc HGN 活性とは逆に Co/Mo 原子比が 0.6 付近で最大となる。3. 4. 項では Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた 244TM2P の HGN 反応において、エッジサイトあたりの活性が MoS<sub>2</sub> クラスターの積層数の増加によって増加すると述べた。Co の添加は Co-Mo-S 相の土台となる MoS<sub>2</sub> クラスターの積層数の増加を引き起こすと報告されている<sup>28),29)</sup> ことを考慮すると、Co の添加による活性の向上は、Co が MoS<sub>2</sub> クラスターのエッジサイトをふさぐことによる活性低下の影響よりも、MoS<sub>2</sub> クラスターの積層化による活性向上効果が強く現れたためと考えられる。これは 2-オクテンやシクロヘキセンなど二重結合周囲の立体障害が直鎖の末端オレフィンより大きいオレフィンの HGN 反応において、Co の添加により活性が向上すること (Fig. 2) から支持される。

## 4. 結 言

炭素数 6~10 のオレフィンの水素化 (HGN) 反応における CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の活性サイトに関する知見を得るため、Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のオレフィン HGN 活性および表面構造に及ぼす Co 添加の影響を調べた。本研究で得られた重要な知見を以下にまとめる。

(1) Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MoO<sub>3</sub> 担持量: 15.8 mass%) と CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MoO<sub>3</sub> 担持量: 15.8 mass%, Co/Mo 原子比: 0.56) を用いて種々のオレフィンの反応を 453 K, 1.3 MPa で行い、1-ヘキセン、1-Oc、1-デセンの反応では Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の方が、2-オクテン、シクロヘキセン、244TM2P の反応では CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の方が高い HGN 活性を示すことを見出した。一方、Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 1-Oc と 244TM2P の反応に対して HGN 活性を示さなかった。

(2) MoO<sub>3</sub> 担持量を 5~25 mass% の範囲で変えた Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を調製し、その HGN 活性 (1-Oc, 244TM2P) と NO 吸着量を調べ、いずれの反応でも MoS<sub>2</sub> クラスターのエッジサイトの増加に伴い HGN 活性が増加することを明らかにした。

(3) MoO<sub>3</sub> 担持量を一定とし (15.8 mass%), Co/Mo 原子比を 0~1.2 の範囲で変えて調製した触媒を用いて 1-Oc および 244TM2P の HGN 反応を行い、1-Oc HGN 活性は Co/Mo 原子比が 0.6 付近まで減少し、その後一定となるのに対して、244TM2P の HGN 活性は逆に Co/Mo 原子比 0.6 付近で最大となることを見出した。

(4) (3) で用いた触媒の CUS の分布を吸着 NO の DRIFT を用いて調べた結果、Co/Mo 原子比の増加に伴い Mo 側のバンド強度が急激に減少し、Co/Mo 原子比が 0.56 以上の触媒では Mo 側のバンドの強度は著しく弱いことを明らかにした。

(5) 1-Oc の HGN 反応において、Co/Mo 原子比の増加に伴い活性が低下するのは、低活性な Co が MoS<sub>2</sub> クラスターのエッジをふさぐためと推定される。一方、Co の添加は Co-Mo-S 相の土台となる MoS<sub>2</sub> クラスターの積層数の増加を引き起こすと報告されている。積層数の増加はかさ高いオレフィンの吸着を容易にし、HGN 反応を促進すると予想されることから、244TM2P の反応では積層化による活性向上効果の方が強く現れるため、結果的に活性が向上すると考えられる。

## 謝 辞

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) Hatanaka, S., Yamada, M., Sadakane, O., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, (5), 1519 (1997).
- 2) Desai, P. H., Lee, S. I., Jonker, R. J., de Boer, M., Vrieling, J., Sarli, M. S., *Fuel reformulation*, Nov/Dec, 43 (1994).
- 3) Massoth, F. E., Muralidhar, G., "Proceedings of the Climax Fourth International Conference on Chemistry and Uses of Molybdenum," eds. by Barry, H. F., Mitchell, P. C. H., Climax Molybdenum, Golden, CO (1982), p. 343.
- 4) Clausen, B. S., Topsøe, H., Candia, R., Villadsen, J., Lengeler, B., Als-Nielsen, J., Christensen, F., *J. Phys. Chem.*, **85**, 3868 (1981).
- 5) Topsøe, H., Clausen, B. S., Candia, R., Wiel, C., Mørup, S., *J. Catal.*, **68**, 433 (1981).
- 6) Wiel, C., Candia, R., Clausen, B. S., Mørup, S., Topsøe, H., *J.*

- Catal.*, **68**, 453 (1981).
- 7) Topsøe, H., Clausen, B. S., *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **26**, (3 & 4), 395 (1984).
  - 8) Hatanaka, S., Yamada, M., Sadakane, O., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 5110 (1997).
  - 9) Topsøe, H., Clausen, B. S., Topsøe, N. Y., Pedersen, E., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**, 25 (1986).
  - 10) Inamura, K., Prins, R., *J. Catal.*, **147**, 515 (1994).
  - 11) Ahuja, S. P. A., Derrien, M. L., Le Page, J. F., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **9**, 272 (1970).
  - 12) Zhang, F., Vasudevan, P. T., *J. Catal.*, **157**, 536 (1995).
  - 13) Shimizu, T., Hiroshima, K., Honma, T., Mochizuki, T., Yamada, M., *Catal. Today*, **45**, 271 (1998).
  - 14) Breyse, M., Frety, R., Vrinat, M., *Appl. Catal.*, **12**, 165 (1984).
  - 15) Okamoto, Y., Tomioka, H., Imanaka, T., Teranishi, S., *J. Phys. Chem.*, **84**, 1833 (1980).
  - 16) Tanaka, K., *Adv. in Catal.*, **33**, 99 (1985).
  - 17) Tanaka, K., Okuhara, T., *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **15**, 249 (1977).
  - 18) Wambeke, A., Jalowiecki, L., Kasztelan, S., Grimblot, J., Bonnelle, J. P., *J. Catal.*, **109**, 328 (1988).
  - 19) Nishijima, A., Shimada, H., Sato, T., Yoshimura, Y., Matsubayashi, N., Kameoka, T., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **32**, (1), 35 (1989).
  - 20) Topsøe, N., Topsøe, H., *J. Catal.*, **84**, 386 (1983).
  - 21) Millman, W. S., Hall, W. K., *J. Phys. Chem.*, **83**, 427 (1979).
  - 22) Koizumi, N., Iijima, M., Kasahara, S., Yamada, M., *Chem. Lett.*, 815 (1996).
  - 23) Koizumi, N., Iijima, M., Mochizuki, T., Yamada, M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **106**, 293 (1997).
  - 24) Lombardo, E. A., Jacono, M. L., Hall, W. K., *J. Catal.*, **64**, 150 (1980).
  - 25) Jung, H. J., Schmitt, J. L., Ando, H., "Proceedings of the Climax Fourth International Conference on Chemistry and Uses of Molybdenum," Golden, CO (1982), p. 31.
  - 26) Arnoldy, P., van den Heijkant, J. A. M., de Bok, G. D., Moulajn, J. A., *J. Catal.*, **92**, 35 (1985).
  - 27) Sakashita, Y., *Surf. Sci.*, **489**, 45 (2001).
  - 28) Kameoka, T., Sato, T., Yoshimura, Y., Shimada, H., Matsubayashi, N., Nishijima, A., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **37**, (5), 497 (1994).
  - 29) Payen, E., Hubaut, R., Kasztelan, S., Poulet, O., Grimblot, J., *J. Catal.*, **147**, 123 (1994).
  - 30) Ramírez, J., Castillo, P., Cedeño, L., Cuevas, R., Castillo, M., Palacios, J., López-Agudo, A., *Appl. Catal. A: General*, **132**, 317 (1995).
  - 31) Okamoto, Y., Kubota, T., *Catal. Today*, **83**, 31 (2003).
  - 32) Kasahara, S., Koizumi, N., Iwahashi, J., Yamada, M., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **38**, (5), 345 (1995).
  - 33) Kasahara, S., Koizumi, N., Yamada, M., Udagawa, Y., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **38**, (6), 439 (1995).

## 要 旨

### Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒のオレフィン水素化活性および表面構造に及ぼす Co 添加の影響

伊藤秀幸, 小泉直人, 坂本尚子, 本間剛秀, 小川勝也, 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

炭素数 6~10 のオレフィンの水素化 (HGN) 反応における CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の活性サイトに関する知見を得るため, Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のオレフィン HGN 活性および表面構造に及ぼす Co 添加の影響を調べた。Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MoO<sub>3</sub> 担持量: 15.8 mass%) と CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MoO<sub>3</sub> 担持量: 15.8 mass%, Co/Mo 原子比: 0.56) を用いて種々のオレフィンの反応を 453 K, 1.3 MPa で行ったところ, 1-ヘキセン, 1-オクテン (1-Oc) および 1-デセンの反応では Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の方が, 2-オクテン, シクロヘキセンおよび 2,4,4-トリメチル-2-ペンテン (244TM2P) の反応では CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の方が高い HGN 活性を示すことを見出した。一方, Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 1-Oc と 244TM2P の反応に対して HGN 活性を示さなかった。次いで, MoO<sub>3</sub> 担持量を 5~25 mass% の範囲で変えた Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を調製し, その HGN 活性 (1-Oc, 244TM2P) と NO 吸着量を調べた。その結果, HGN 活性と MoS<sub>2</sub> クラスターのエッジの

配位不飽和サイト (CUS) 数との間に正の相関があることを明らかにした。一方, Co/Mo 原子比が 0~1.2 の触媒 (MoO<sub>3</sub> 担持量: 15.8 mass%) の CUS を吸着 NO の拡散反射 FTIR を用いて調べた結果, Mo の CUS に吸着した NO のバンドの強度は Co/Mo 原子比の増加に従い急激に減少し, Co/Mo 原子比が 0.56 以上の触媒では Co の CUS に吸着した NO のバンドのみが現れることを明らかにした。これらの結果から Co の添加により Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の 1-Oc HGN 活性が低下するのは, 低活性な Co が MoS<sub>2</sub> クラスターのエッジをふさぐためと推定される。一方, Co の添加は MoS<sub>2</sub> クラスターの積層数の増加も引き起こすと報告されている。積層数の増加はかさ高いオレフィンの吸着を容易にし, HGN 反応を促進すると予想されることから, 244TM2P の HGN 反応では積層化による活性向上効果の方が強く現れるため, 結果的に活性が向上すると考えられる。