

[Regular Paper]

Effects of *trans*-1,2-Cyclohexanediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetic Acid Addition on 1-Octene Hydrogenation Activity and Surface Structure of CoMo/Al₂O₃ Catalyst

Naoto KOIZUMI, Yuka MURATA, Naoko SAKAMOTO, Hideyuki ITOU, and Muneyoshi YAMADA*

Dept. of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Aoba 6-6-07, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, JAPAN

(Received September 3, 2004)

The present study investigated the effects of *trans*-1,2-cyclohexanediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetic acid (CyDTA) addition on the 1-octene hydrogenation activity and surface structure of CoMo/Al₂O₃ catalyst as a method to control the olefin hydrogenation activity. Irrespective of Co/Mo molar ratio, 1-octene hydrogenation activity at 453 K and 1.3 MPa decreased in the following order: Mo/Al₂O₃ > CoMo/Al₂O₃ > CyDTA-CoMo/Al₂O₃ > Co/Al₂O₃. Modification with CyDTA had little effect on the hydrogenation activity of Mo/Al₂O₃. Thus, modification with CyDTA facilitates the inhibiting effect of Co addition on the hydrogenation of 1-octene. Our previous study found that modification with CyDTA greatly improves the hydrodesulfurization (HDS) activity of CoMo/Al₂O₃. Therefore, we expect that modification with CyDTA will greatly improve the HDS selectivity of CoMo/Al₂O₃ in the presence of olefins. Furthermore, the present characterization of CoMo/Al₂O₃ modified with CyDTA by NO adsorption techniques suggested that modification of CoMo/Al₂O₃ with CyDTA facilitates the formation of the Co-Mo-S phase even at lower Co/Mo molar ratio, at which Co atoms block the edge sites of MoS₂ nanoclusters, leading to the improved HDS selectivity.

Keywords

1-Octene hydrogenation, *trans*-1,2-Cyclohexanediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetic acid, Co-Mo-S phase, FCC gasoline, Selective hydrodesulfurization

1. 緒 言

ガソリン車は一般にディーゼル車より低排出と言われるが、ガソリン車の排出ガスに対する規制も強化されており、排ガス浄化触媒（三元触媒）の被毒物質（SO_x）の成因であるガソリン中の硫黄分を低減することが求められている。一方、ガソリンの需要は過去30年間直線的に増加しており¹⁾、燃料油の需要はますます白油化の傾向を強めている。この需要の偏りに対応するため流動接触分解ガソリン（FCCガソリン）が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。FCCガソリンの組成上の特徴は20~30 vol% のオレフィンを含むことと言われており²⁾、これがFCCガソリンの高いオクタン価を支えている。一方、FCCガソリンはチオフェン類やベンゾチオフェン（BT）類等の硫黄化合物を他のガソリン基油と比較して高濃度（単体硫黄換算で50~200 massppm³⁾）で含むため、ガソリンの超低硫黄化のためにはFCCガソリンの超低硫黄化が不可欠である。しかし、通常のCoMo/Al₂O₃を用いてFCCガソリンの水素化脱硫（HDS）反応を行うと、脱硫率の増加に伴い主成分である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³⁾。したがって、オレフィンのHGN反応を極力抑制し、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。

これまでにCoMo/Al₂O₃を用いたFCCガソリンのHDS反応においてHDS選択性を向上させる方法として、筆者ら¹⁴⁾による触媒にコーキング処理を施す方法、あるいはHatanaka¹⁵⁾らによるKOHを添加する方法が見出されている。特に、後者の方法ではHDS活性はほとんど変化せずに、オレフィンのHGN活性のみが低下する。これは、CoMo/Al₂O₃のHDS活性とHGN活性をそれぞれ独立に制御できることを示唆している。しかし、いずれの方法でもHDS活性は少なくとも向上することはない。

CoMo/Al₂O₃のHDS活性の向上に関して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も広く研究されており、MoS₂のエッジ部にCoが配位したCo-Mo-S相の形成が高いHDS活性の発現に重要と提案されている^{4)~7)}。このCo-Mo-S相モデルは現在広く受け入れられているばかりではなく、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。したがって、CoMo/Al₂O₃の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）とチオ

* To whom correspondence should be addressed.

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

フェン,あるいはジイソブチレン(2,4,4-トリメチル-1-ペンテンと2,4,4-トリメチル-2-ペンテンを主成分とする混合物)とチオフェンの混合溶液を原料として,Mo/Al₂O₃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⁸⁾。その結果,Coの添加によりHDS活性は著しく向上するのに対して,1-OcのHGN活性は逆に低下することを見出した。これは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。一方,ジイソブチレンのHGN活性はCo添加の影響をほとんど受けなかった。筆者らはさらに,1-Ocあるいは2,4,4-トリメチル-2-ペンテン(244TM2P)を原料とするHGN反応を行い,Coの添加が1-OcのHGN反応を抑制するのに対して,244TM2PのHGN反応を逆に促進するという興味深い結果を見出している⁹⁾。Coの添加によるHDS選択性向上の原因を検討するため,一酸化窒素(NO)をプローブを用いて触媒の表面構造を検討した結果,Mo/Al₂O₃を用いた1-OcのHGN反応ではMoS₂クラスターのエッジサイトの数とHGN活性との間に直線関係があることを見出した。さらに,吸着NOの拡散反射FTIR(DRIFT)を用いてCoの添加に伴う表面構造の変化を調べ,Mo/Al₂O₃にCoを添加するとCoがMoS₂クラスターのエッジをふさぐことによって1-OcのHGN反応が抑制されると推定した⁹⁾。

以上に述べた筆者らの成果はCo-Mo-S相が形成することによってHDS活性が飛躍的に向上し,逆に1-Oc HGN活性が低下する,すなわちHDS選択性が著しく向上することを示唆している。このため,Al₂O₃上にCo-Mo-S相を効率良く形成することができれば従来のCoMo/Al₂O₃触媒より高いHDS選択性が期待できる。この点に関して筆者らは既にCoMo/Al₂O₃調製時の含浸溶液にニトリロ三酢酸(NTA),エチレンジアミン四酢酸(EDTA)あるいは*trans*-1,2-シクロヘキサジアン-N,N',N'-四酢酸(CyDTA)等のキレート剤を添加することによって,BTやジベンゾチオフェン(DBT)に対するHDS活性が向上することを見出している^{10)~13)}。中でもCyDTAの添加が最も大きな効果を示した。これらの結果はキレート剤の添加によってCo-Mo-S相の形成が促進される可能性を示すものであり,特にCyDTAの添加がオレフィンHGN活性に及ぼす影響に興味もたれる。

そのため,本研究ではCoMo/Al₂O₃のオレフィンHGN活性を抑制しつつ,HDS活性を向上させることを目的として,CyDTAを添加したCoMo/Al₂O₃触媒を調製し,CoMo/Al₂O₃を用いた1-OcのHGN活性ならびに表面構造に及ぼすCyDTA添加の影響を検討した。

2. 実 験

2.1. 触媒調製

触媒は既報^{12),13)~16)}と同様に, γ -Al₂O₃(BET表面積322 m²·g⁻¹)をCyDTA(同人堂社製),Co(NO₃)₂·6H₂O(和光純薬工業社製),(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O(和光純薬工業社製)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。調製した触媒のMo担持量はMoO₃換算で9あ

るいは15 mass%(Al₂O₃重量基準),Co/Moモル比を0~1とした。なお,CyDTAの添加量はCyDTA/Moモル比が0.6となるようにした。以下,CyDTAを添加して調製したCoMo/Al₂O₃を単にCyDTA-CoMo/Al₂O₃と表記する。

2.2. オレフィンのHGN反応

触媒の硫化前処理およびHGN反応を高圧固定床流通式装置を用いて行った⁹⁾。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後,H₂S/H₂気流をH₂気流に切り替えてHGN反応を行った。反応温度およびH₂圧力をそれぞれ,453 K,1.3 MPaとした。反応基質には1-Oc(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,1-Oc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(島津製作所社製,GC-14B)およびGC/MS(島津製作所社製,QP-5000)を使用した。

2.3. 一酸化窒素(NO)吸着量測定

既報^{9),16)}と同様に,0.1 gの触媒に5% H₂S/H₂気流を用いて673 K,1.1 MPaで2時間硫化前処理を施した。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をパージした。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(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。

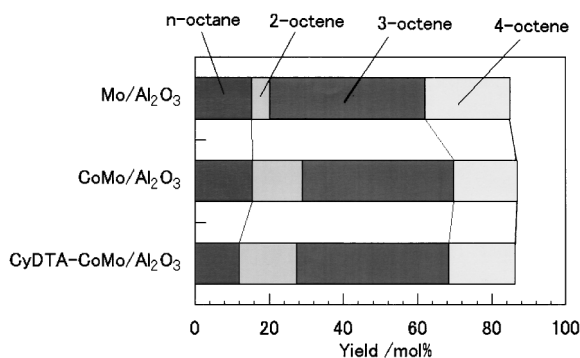
2.4. 吸着NOの拡散反射FT-IR(DRIFT)測定

筆者らが独自に開発した高圧*in-situ*セル^{17)~21)}に触媒を充填し,5% H₂S/H₂気流を用いて673 K,1.1 MPaで1時間硫化前処理を施した。その後,室温まで降温してから,He気流中で1時間セル内をパージした。さらに,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でパージしてから拡散反射スペクトルをFTS6000(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⁻¹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

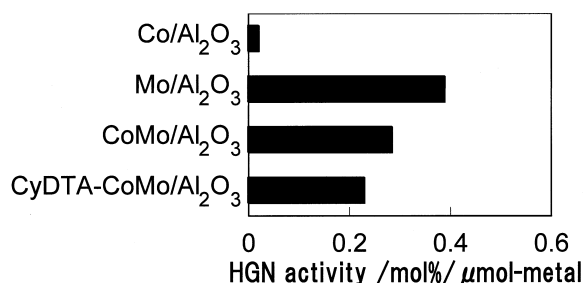
3.1. Mo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃およびCyDTA-CoMo/Al₂O₃を用いた1-OcのHGN反応

本研究ではまず,Mo/Al₂O₃,CoMo/Al₂O₃およびCyDTA-CoMo/Al₂O₃(MoO₃担持量:9 mass%(Al₂O₃重量基準),Co/Moモル比:0.32)を用いて1-Ocの反応を行い,各々の触媒のHGN活性を比較した。1-Ocの反応を453 K,1.3 MPaで行った結果,いずれの触媒を用いた場合にも水素化生成物として*n*-オクタンのみが得られた。また,*n*-オクタンのほかに異性化生成物として2-オクテン,3-オクテンおよび4-オクテンが得られた。本研究では原料の通油を始めてから1時間ごとに4時間まで生成物をサンプリングしたが,いずれの触媒を用いた場合にも*n*-オクタンの収率は通油時間にほとんど依存せず20%以下であり,453 K,1.3 MPaにおける*n*-オクタン収率の平衡値(95%以上²²⁾)より著しく低かった。Fig. 1にMo/Al₂O₃,CoMo/Al₂O₃および



Sulfiding: 673 K, 1 MPa. Reaction: 453 K, 1.3 MPa (H₂).

Fig. 1 Yields of Products Obtained with Mo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃ and CyDTA-CoMo/Al₂O₃ from the Hydrogenation of 1-Octene

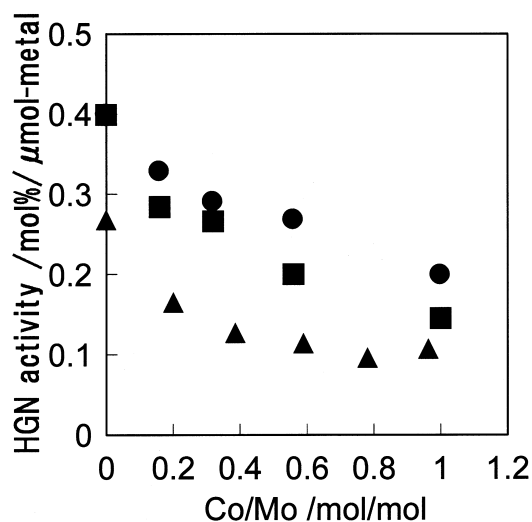


Sulfiding: 673 K, 1 MPa. Reaction: 453 K, 1.3 MPa (H₂).

Fig. 2 Effect of CyDTA Addition on 1-Octene Hydrogenation Activity of CoMo/Al₂O₃

CyDTA-CoMo/Al₂O₃により得られる *n*-オクタンおよび異性化生成物の収率 (いずれも通油開始後1時間経過した時点でのもの) を比較したものを示す。Fig. 1 ではいずれの触媒を用いた場合にも全生成物の収率が90 mol% に満たないが、その他はすべて未反応の1-Octである。Fig. 1 から分かるように、Mo/Al₂O₃ と CoMo/Al₂O₃ によって得られる *n*-オクタン収率はほぼ同じであるのに対して、CyDTA-CoMo/Al₂O₃ によって得られる収率は他のものより低い。

本研究で調製した触媒の Co および Mo の担持量は Al₂O₃ 重量基準で同じとなるようにしたため、触媒重量基準で比較すると活性金属の担持量が異なる。そこで、Co や CyDTA の添加効果をより詳しく検討するために、Co と Mo の総モル数あたりの *n*-オクタン収率 (通油開始後1時間目のもの) を 1-Oct HGN 活性とし、それを触媒間で比較した (Fig. 2)。比較のため、Fig. 2 に Co/Al₂O₃ の HGN 活性も示した。HGN 活性の序列は Mo/Al₂O₃ > CoMo/Al₂O₃ > CyDTA-CoMo/Al₂O₃ > Co/Al₂O₃ であり、Mo/Al₂O₃ が最も高い HGN 活性を示す。Mo/Al₂O₃ に Co を添加すると HGN 活性が約20% 低下し、含浸溶液に CyDTA を添加して CoMo/Al₂O₃ を調製すると活性がさらに低下することが分かる。一方、Co 単独の触媒 (Co/Al₂O₃) は 1-Oct の HGN 反応に対してほとんど活性を示さない。



Sulfiding: 673 K, 1 MPa. Reaction: 453 K, 1.3 MPa (H₂).

Fig. 3 Dependency of 1-Octene Hydrogenation Activity of CoMo/Al₂O₃ (●), CyDTA-CoMo/Al₂O₃ (■) and CoMo(15)/Al₂O₃ (calcined) (▲) on Co/Mo Molar Ratio

3.2. CoMo/Al₂O₃ および CyDTA-CoMo/Al₂O₃ の 1-Oct HGN 活性に及ぼす Co/Mo モル比の影響

1-Oct の HGN 反応における CyDTA の抑制作用をさらに詳しく検討するため、Co の添加量を変えた CoMo/Al₂O₃ および CyDTA-CoMo/Al₂O₃ の 1-Oct HGN 活性を比較した。いずれの触媒も MoO₃ 担持量を一定とし (9 mass% (Al₂O₃ 重量基準)), Co の添加量を変えることで Co/Mo モル比を 0~1.0 の範囲で変えた。また、CyDTA を添加する場合には CyDTA の添加量を Co/Mo モル比によらず一定 (CyDTA/Mo モル比: 0.6) とした。Fig. 3 は CoMo/Al₂O₃ と CyDTA-CoMo/Al₂O₃ によって得られる Co および Mo の総モル数あたりの *n*-オクタン収率 (1-Oct HGN 活性) を比較したものである。比較のため、Fig. 3 に前報⁹⁾ で使用した CoMo/Al₂O₃ (以下、CoMo(15)/Al₂O₃ (焼成)) の HGN 活性も示した。CoMo(15)/Al₂O₃ (焼成) を用いた 1-Oct の反応では、Co/Mo モル比の増加に伴い HGN 活性が単調に減少する。同様に CoMo/Al₂O₃ の HGN 活性も Co/Mo モル比の増加に伴い単調に減少することが分かる。CoMo/Al₂O₃ は CoMo(15)/Al₂O₃ (焼成) より Co と Mo の担持量が少ない上に、前者は Co と Mo を同時含浸して調製しているのに対して、後者は逐次含浸して調製したものである。このように触媒の調製法は異なるが、いずれの触媒を用いた場合にも Co の抑制作用が明確に現れている。一方、CoMo/Al₂O₃ は CoMo(15)/Al₂O₃ (焼成) より高い活性を示すが、これは前者の触媒の方が Co と Mo の担持量が少ないため、それらが高分散していることに起因すると考えられる。

次いで、CyDTA-CoMo/Al₂O₃ を用いた 1-Oct の HGN 活性に注目すると、本研究で調べた範囲では Co/Mo モル比によらず CyDTA-CoMo/Al₂O₃ の方が CoMo/Al₂O₃ より HGN 活性が低い。つまり、CyDTA は Co/Mo モル比によらず CoMo/Al₂O₃ の活性を抑制することが見出された。さらに、Co/Mo モル比が 0 の時の

活性, すなわち CyDTA-Mo/Al₂O₃ と Mo/Al₂O₃ の活性には違いが見られない。これは, CyDTA が CoMo/Al₂O₃ の活性を抑制するが, Mo/Al₂O₃ の活性には影響を及ぼさないこと, 言い換えれば CyDTA が Co の抑制作用を助長することを示唆している。筆者らはこれまでに CoMo/Al₂O₃ や NiW/Al₂O₃ を用いた BT^{12),13)}, DBT^{12),13)} の HDS 反応, あるいは 1-メチルナフタレン^{12),13)}, *o*-キシレン^{12),13)}, テトラリン¹⁶⁾ の HGN 反応において CyDTA が活性向上効果を示すこと, CyDTA は Co や Ni の助触媒効果を助長することを見出している。したがって, 反応によって活性の向上, 抑制の違いはあるが, いずれの反応においても CyDTA は Co の効果 (作用) を助長していると言える。筆者らの既報⁹⁾ の結果と併せて考えると, CoMo/Al₂O₃ を調製する際に CyDTA を用いることによって Co-Mo-S 相が効率よく形成し, 結果的に 1-Oc HGN 活性が低下した可能性を指摘できる。

3.3. CoMo/Al₂O₃ の HDS 選択性に及ぼす CyDTA の添加効果

本研究では, CoMo/Al₂O₃ 調製時の含浸溶液に CyDTA を添加することにより, BT や DBT HDS 活性は向上し, 1-Oc HGN 活性は低下することが見出された。一方, これまでにも添加物の有無や前処理方法に依存して Mo 触媒あるいは CoMo 触媒の HDS 活性と HGN 活性が変化すると報告されている。たとえば, Bouwens ら²³⁾ あるいは Artega ら²⁴⁾ は, それぞれリン酸の添加効果および水蒸気処理の効果を調べ, いずれの場合もチオフェンの HDS 反応に対して相対的にオレフィンの HGN 反応を促進すると報告している。つまり, HDS 選択性が低下すると報告している。

一方, 筆者ら¹⁴⁾ は, これまでに CoMo/Al₂O₃ を用いた FCC ガソリンの HDS 反応において触媒にコーキング処理を施すことにより, HDS 選択性が著しく向上することを見出している。ジソブチレン共存下でチオフェンの HDS 反応を行い, コーキングの効果を調べた結果, コーキング処理により HDS 活性とジソブチレン HGN 活性はいずれも低下するが, 特に HGN 活性の低下が著しいため, 結果的に HDS 選択性が向上すると推定された。一方, Hatanaka¹⁵⁾ は, 触媒に KOH を添加することによっても HDS 選択性が向上することを見出している。KOH の作用機構は明らかではないが, 本法では HDS 活性がほとんど低下することなく, ジソブチレンおよび 1-Oc の HGN 活性が低下すると報告されている。

以上に述べたように, CoMo/Al₂O₃ の HDS 選択性を向上させる前処理方法あるいは添加物は既に報告されているものの, CyDTA のように CoMo/Al₂O₃ のオレフィン HGN 活性を抑制しつつ, HDS 活性を向上させる方法は知られていない。したがって, 触媒調製時に CyDTA を用いることによりオレフィン共存下での CoMo/Al₂O₃ の HDS 選択性を著しく向上させると期待される。

3.4. CoMo/Al₂O₃ の表面構造に及ぼす CyDTA の添加効果

CyDTA が CoMo/Al₂O₃ および NiW/Al₂O₃ の表面構造に及ぼす影響に関して, 筆者らは既に以下のことを報告している^{12),16)}。すなわち, CyDTA-NiW/Al₂O₃ および NiW/Al₂O₃ の表面構造を NO 吸着法, XP 分光法および EXAFS を用いて調べ, CyDTA を添加することにより WS₂ クラスターのエッジを Ni が効率良くふさぐため, Ni の分散度が向上すると推定した¹⁶⁾。一方, CyDTA-CoMo/Al₂O₃ と CoMo/Al₂O₃ に関しては, 両者で NO 吸

着量がほぼ同じこと, また吸着 NO の DRIFT 測定の結果から CyDTA-CoMo/Al₂O₃ の方が Co 側に配位不飽和サイトが形成する割合が大きいことを明らかにしている¹²⁾。しかし, Co/Mo モル比を広い範囲で変えた時に NO 吸着量や吸着 NO の DRIFT スペクトルにどのような違いが現れるのかは明らかではない。

既に述べたように, 本研究では Co/Mo モル比を広い範囲で変えた触媒の 1-Oc HGN 活性を調べ, CyDTA が Co の抑制作用を助長することを明らかにした。そこで, 以下, これらの触媒について NO 吸着量および吸着 NO の DRIFT スペクトルを測定し, 1-Oc HGN 活性との相関を検討した。

3.4.1. NO 吸着量

Fig. 4(a) に種々の Co/Mo モル比を有する CyDTA-CoMo/Al₂O₃ と CoMo/Al₂O₃ の NO 吸着量を示す。これらの触媒はいずれも Fig. 3 で用いたものと同じである。NO 吸着量は Co と Mo の総モル数基準で示した。Fig. 4(a) に示したように, CoMo/Al₂O₃ の NO 吸着量は Co/Mo モル比にほとんど依存しない。また, Fig. 4(a) に CoMo (15)/Al₂O₃ (焼成) の NO 吸着量も示したが, CoMo/Al₂O₃ の方が CoMo (15)/Al₂O₃ (焼成) より明らかに吸着量が多い。これは, Co および Mo の担持量が少ない方が Co や Mo 硫化物が Al₂O₃ 上により高分散状態で担持できるためと考えられる。一方, CyDTA-CoMo/Al₂O₃ の NO 吸着量は Co/Mo モル比が 0.8~1.0 mol/mol にかけてやや増加傾向を示すが, いずれの Co/Mo モル比でも吸着量は 0.25~0.30 の範囲におさまっている。さらに, Co/Mo モル比が 1.0 のものを除けば, CyDTA-CoMo/Al₂O₃ の NO 吸着量は CoMo/Al₂O₃ のものとほぼ同じである。このように, 少なくとも Co/Mo モル比が 0.6 以下の場合には, CyDTA の添加は CoMo/Al₂O₃ の NO 吸着量にほとんど影響を及ぼさないことが明らかとなった。

そこで, Fig. 3 と Fig. 4(a) の結果を用い, 各触媒によって得られる NO 吸着量あたりの 1-Oc 収率を計算した。結果を Fig. 4(b) に示す。Fig. 4(b) から, いずれの触媒を用いた場合にも Co/Mo モル比の増加に伴い, 吸着量基準の 1-Oc 収率が低下し, 配位不飽和サイトあたりの HGN 活性が低下することが示唆される。さらに, いずれの Co/Mo モル比においても CyDTA-CoMo/Al₂O₃ の方が CoMo/Al₂O₃ より吸着量基準の収率が低い。両者の差は特に Co/Mo モル比が大きいものほど顕著となる傾向がある。以上の結果は, Co の添加によって引き起こされるサイトあたりの活性の低下が CyDTA の添加により強調されることを示唆している。

3.4.2. 吸着 NO の DRIFT スペクトル

筆者らは前報⁹⁾ において, Mo (15)/Al₂O₃ (焼成) を用いた 1-Oc の HGN 反応において NO 吸着量測定から推定した MoS₂ クラスターのエッジサイトの数と HGN 活性との間に直線関係があることを見出した。さらに, Mo (15)/Al₂O₃ (焼成) に Co を段階的に添加した時の吸着 NO の DRIFT スペクトルを測定し, Co の添加量が増加するに従い, Mo 側に吸着した NO のバンドの強度が著しく減少し, かわりに Co 側に吸着した NO のバンドが現れることを明らかにしている。このことから, Co が MoS₂ クラスターのエッジをふさぐことによって 1-Oc の HGN 反応が抑制されると推定した⁹⁾。一方, 本研究で用いた CoMo/Al₂O₃ でも Fig. 4(b) に示したように Co の添加に伴い吸着量あたりの活性が低下しており, 前報での推定と矛盾しない。また,

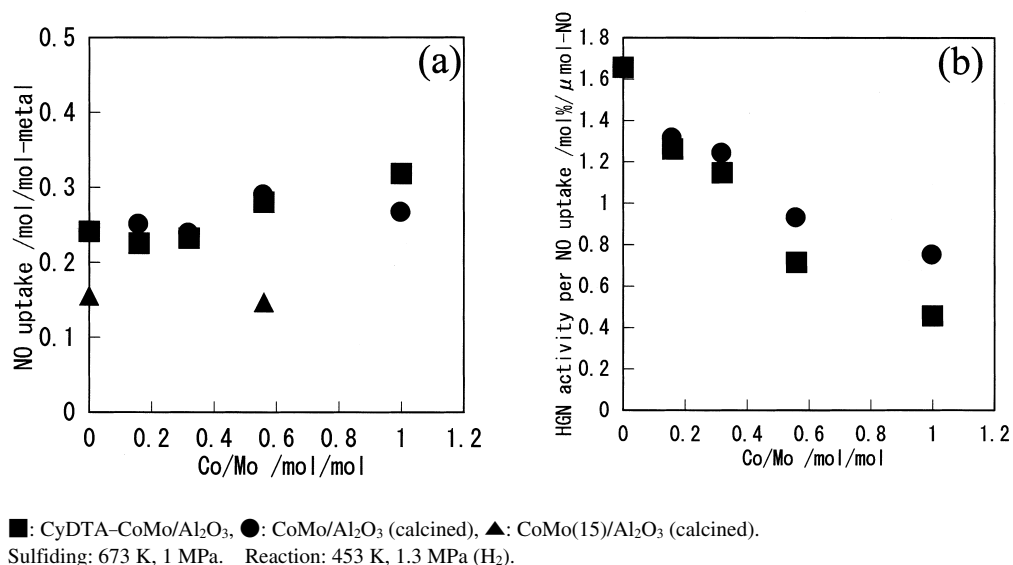
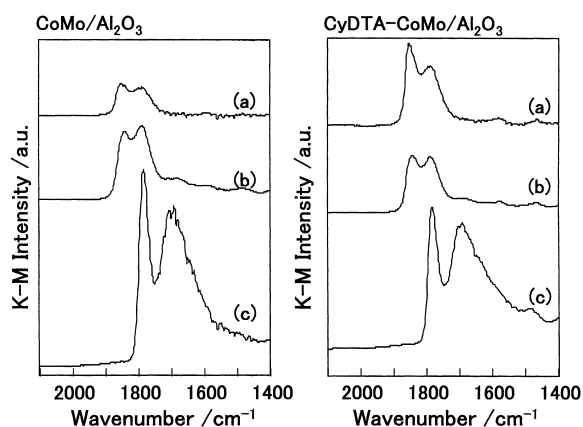


Fig. 4 Effect of CyDTA Addition on NO Uptake (a) and 1-Octene Hydrogenation Activity per NO Uptake (b) of CoMo/Al₂O₃



Sulfiding: 673 K, 1.1 MPa.

Fig. 5 Effect of CyDTA on the DRIFT Spectra of NO Adsorbed on CoMo/Al₂O₃ with Co/Mo Molar Ratios of 1.0 (a), 0.32 (b) and 0 (c)

CyDTAの添加により、Coの添加によって引き起こされるサイトあたりの活性の低下が強調されることから、CyDTAの添加によりCoのエッジサイトへの配位が促進されると推測される。この点を検討するため、本研究ではさらにCoMo/Al₂O₃の吸着NOのDRIFTスペクトルに及ぼすCyDTA添加の影響を検討した。

Fig. 5に、Co/Moモル比が0.32および1.0のCoMo/Al₂O₃とCyDTA-CoMo/Al₂O₃に吸着したNOのDRIFTスペクトルを示す。Fig. 5に比較のため、Mo/Al₂O₃とCyDTA-Mo/Al₂O₃のスペクトルも示した。CoMo/Al₂O₃ (Co/Moモル比: 0.32)のスペクトルには1842 cm⁻¹、1790 cm⁻¹および1700 cm⁻¹にバンドが現れる。既報⁹⁾で報告したように、高波数側のバンドはCoの配位

不飽和サイト (CUS) に吸着したジニトロシル種の対称伸縮振動に、低波数側のバンドはMoのCUSに吸着したジニトロシル種の逆対称伸縮振動に帰属される。また、1790 cm⁻¹のバンドはそれぞれのサイトに吸着したジニトロシル種の逆対称伸縮振動と対称伸縮振動に帰属されるバンドが重畳したものと推定される。Mo/Al₂O₃のスペクトルと比較すると、CoMo/Al₂O₃ (Co/Moモル比: 0.32)のスペクトルでは1700 cm⁻¹のバンドの強度が著しく弱いことが分かる。さらに、CoMo/Al₂O₃ (Co/Moモル比: 1.0)の場合にはCoのCUSに吸着したジニトロシル種に由来するバンドのみが現れている。これらの結果は、Mo/Al₂O₃にCoを添加するとMoS₂クラスターのエッジサイトがCoによってふさがれ、Co側にCUSが形成することを示唆している。Co/Moモル比が0.32ではまだCoによってふさがれていないMoS₂クラスターのエッジサイトが存在するが、Co/Moモル比が1.0ではMoS₂クラスターのエッジサイトがCoによってほぼ完全にふさがれると推定される。

次いで、CyDTA添加の影響を検討する。まず、CyDTA-Mo/Al₂O₃とMo/Al₂O₃とで吸着NOのDRIFTスペクトルに大きな違いは見られない。一方、CyDTA-CoMo/Al₂O₃ (Co/Moモル比: 0.32)のスペクトルを見ると1700 cm⁻¹にバンドが現れないことから、このCo/Moモル比で既にMoS₂クラスターのエッジサイトがCoによってほぼ完全にふさがれることが示唆される。同じCo/Moモル比のCoMo/Al₂O₃と比較すると、CyDTAの添加によりMoS₂クラスターのエッジサイトがCoによって効率的にふさがれると推定される。また、Co/Moモル比が1.0ではCyDTA-CoMo/Al₂O₃とCoMo/Al₂O₃のスペクトルには次のような違いが見られる。つまり、CyDTAを添加した触媒の方がCoのCUSに吸着したジニトロシル種の対称伸縮振動に帰属されるバンドの相対強度が強く、波数もやや高い(1856 cm⁻¹)。この波数はCo/Al₂O₃のもの(1850 cm⁻¹)⁹⁾とほぼ一致することから、CyDTAを添加した触媒ではCo/Moモル比が1.0と

高い場合には、Co単独の硫化物もCUSを形成していると推定される。

以上の結果を活性試験の結果と併せて考慮すると、CyDTAを用いてCoMo/Al₂O₃ (Co/Moモル比: 0.32)を調製するとNO吸着量基準の1-Oc収率が低下するのは、CyDTAの添加によりMoS₂クラスターのエッジサイトが効率的にCoによりふさがれるためと考えられる。一方、Fig. 5はCo/Moモル比が1.0の場合にはCyDTAの有無によらずMoS₂クラスターのエッジサイトがCoによってほぼ完全にふさがれることを示唆している。したがって、Co/Moモル比が1.0の場合にCyDTA-CoMo/Al₂O₃の方が吸着量基準の活性が低いのは以下の理由によるものと考えられる。すなわち、CyDTA-CoMo/Al₂O₃ではCo/Moモル比が1.0と高い場合には、1-OcのHGN反応にほとんど活性を示さないCo単独の硫化物上にもCUSが形成するため、吸着量基準の活性がCoMo/Al₂O₃のものより低いと考えられる。

4. 結 言

本研究では、CoMo/Al₂O₃触媒のオレフィン水素化活性の制御を目的として、含浸溶液にCyDTAを添加して調製したCoMo/Al₂O₃の1-Oc HGN活性および表面構造を調べた。本研究で得られた知見を以下にまとめる。

(1) 本研究で検討した反応条件 (453 K, 1.3 MPa) では、Co/Moモル比を0.32とした場合、CoおよびMoの総モル数あたりのn-オクタン収率の序列はMo/Al₂O₃ > CoMo/Al₂O₃ > CyDTA-CoMo/Al₂O₃ > Co/Al₂O₃であった。

(2) CoMo/Al₂O₃調製時の含浸溶液にCyDTAを添加すると、1-OcのHGN反応におけるCoの抑制作用が助長される。

(3) CyDTA-CoMo/Al₂O₃では、Co/Moモル比が低い場合でもCoがMoS₂クラスターのエッジに効率良く配位するため、Coの抑制作用が助長される (1-Oc HGN活性が低下する)。

(4) 筆者らの既往の知見と組み合わせて考えると、CyDTAはオレフィン共存下でのCoMo/Al₂O₃のHDS選択性を著しく向上させると期待される。

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) Shibuya, M., *PETROTECH*, **27**, (4), 51 (2004).

- 2) Hatanaka, S., Yamada, M., Sadakane, O., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, (5), 1519 (1997).
- 3) Desai, P. H., Lee, S. I., Jonker, R. J., de Boer, M., Vrieling, J., Sarli, M. S., *Fuel reformulation*, **Nov/Dec**, 43 (1994).
- 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) Itou, H., Koizumi, N., Sakamoto, N., Honma, T., Ogawa, K., Shingu, M., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **47**, (4), 258 (2004).
- 10) Hiroshima, K., Kiyohara, T., Koizumi, N., Shimizu, T., Yamada, M., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **40**, (1), 35 (1997).
- 11) Hiroshima, K., Mochizuki, T., Honma, T., Shimizu, T., *Appl. Surf. Sci.*, **121/122**, 433 (1997).
- 12) Shimizu, T., Hiroshima, K., Honma, T., Mochizuki, T., Yamada, M., *Catal. Today*, **45**, 271 (1998).
- 13) Ohta, Y., Shimizu, T., Honma, T., Yamada, M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **127**, 161 (1999).
- 14) Hatanaka, S., Yamada, M., Sadakane, O., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 1748 (1998).
- 15) Hatanaka, S., Doctor thesis, Dept. of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai, Japan, 1998.
- 16) Itou, H., Koizumi, N., Sakamoto, N., Honma, T., Shingu, M., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **47**, (4), 249 (2004).
- 17) Koizumi, N., Iijima, M., Kasahara, S., Yamada, M., *Chem. Lett.*, 815 (1996).
- 18) Koizumi, N., Iijima, M., Mochizuki, T., Yamada, M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **106**, 293 (1997).
- 19) Koizumi, N., Yamazaki, M., Hatanaka, S., Yamada, M., *Catal. Today*, **39**, 33 (1997).
- 20) Koizumi, N., Yamazaki, M., Iijima, M., Yamada, M., *Appl. Surf. Sci.*, **121/122**, 429 (1997).
- 21) Yamada, M., *Catalysis Surveys from Japan*, **3**, 3 (1999).
- 22) "Hand Book of Chemistry and Physics," ed. by David, R. Linde, 84th edition 2003-2004, CRC Press.
- 23) Bouwens, S. M. A. M., Vissers, J. P. R., de Beer, V. H. J., Prins, R., *J. Catal.*, **112**, 401 (1988).
- 24) Artega, A., Fierro, J. L. G., Grange, P., Delmon, B., "Catalyst Deactivation," Elsevier Science, Amsterdam (1987), p. 59.

要 旨

**CoMo/Al₂O₃触媒の1-オクテン水素化活性および表面構造に及ぼす
trans-1,2-シクロヘキサンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸の添加効果**

小泉 直人, 村田 有加, 坂本 尚子, 伊藤 秀幸, 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6-6-07

CoMo/Al₂O₃のオレフィン水素化活性の制御を目的として、含浸溶液にtrans-1,2-シクロヘキサンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸(CyDTA)を添加してCoMo/Al₂O₃を調製し(CyDTA-CoMo/Al₂O₃)、CoMo/Al₂O₃の1-オクテン水素化活性および表面構造に及ぼすCyDTAの影響を検討した。453 K, 1.3 MPaの反応条件において、広いCo/Moモル比で1-オクテン水素化活性(CoとMoの総モル数あたりのn-オクタン収率)がCyDTA-Mo/Al₂O₃=Mo/Al₂O₃>CoMo/Al₂O₃>CyDTA-CoMo/Al₂O₃ Co/Al₂O₃の序列となることを見出した。CyDTAの添加はCoMo/Al₂O₃の水素化活性を抑制するが、Mo/Al₂O₃の水素化活性に影響を及ぼさないことから、CyDTAはMo/Al₂O₃の水素化

活性に対するCoの抑制作用を助長することが明らかとなった。CoMo/Al₂O₃の水素化脱硫活性に及ぼすCyDTAの効果に関する筆者らの既往の知見と併せて考えると、CyDTAはオレフィン共存下でのCoMo/Al₂O₃の水素化脱硫選択性を著しく向上させると期待される。さらに、一酸化窒素(NO)吸着量および吸着NOの拡散反射FTIR測定の結果から、含浸溶液にCyDTAを添加してCoMo/Al₂O₃を調製すると、Co/Moモル比が低い場合でも(0.32)CoがMoS₂クラスターのエッジに効率良く配位するため、Coの抑制作用が助長されて、水素化脱硫選択性が著しく向上すると推定された。