[Regular Paper]

Effect of Addition Method of Phosphorus on Alumina-supported NiMoP Catalysts —Hydrodesulfurization of 4,6-Dimethyldibenzothiophene and Characterization Using MAS NMR—

Hideki GODO^{†1)*}, Kazuhiko HAGIWARA^{†1)}, Takayuki OSAKI^{†1)},
Takashi FUJIKAWA^{†1)}, and Eika W. QIAN^{†2)}^{†1)} Research & Development Center, Cosmo Oil Co., Ltd., 1134-2 Gongendo, Satte, Saitama 340-0193, JAPAN^{†2)} Dept. of Chemical Engineering, Tokyo University of Agriculture & Technology,
2-24-16 Naka-machi, Koganei, Tokyo 184-8588, JAPAN

(Received July 3, 2003)

A series of Ni-Mo-P/Al₂O₃ catalysts with phosphorus added by different methods were prepared. The hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) was carried out using the catalysts. The catalysts were also characterized using magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS NMR).

The hydrodesulfurization activities of phosphorized catalysts were changed from that of NiMo/Al₂O₃ catalyst. Furthermore, the method for phosphorus addition affected their hydrodesulfurization activities. However, the activation energy and product selectivity for the hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT were almost the same for all catalysts. It was indicated that the phosphorus content and the addition method did not change the mechanism of hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT.

MAS NMR showed that the phosphorus addition method affected the dispersion of phosphorus on alumina. Catalyst with higher dispersion of phosphorus on alumina showed higher activity for hydrodesulfurization. Phosphorus addition may affect the structure of the molybdenum cluster and the degree of sulfidation of active metal.

Keywords

Nickel molybdenum catalyst, Phosphorus addition, Hydrodesulfurization, Dimethyldibenzothiophene, Magic angle spinning NMR, Phosphorus dispersion

1. 緒 言

近年、大都市圏を中心に自動車排気ガスによる大気汚染が深刻な問題となっている。これを解決するため、燃料油に対するより一層の低硫黄化が要望されている¹⁾。

水素化脱硫触媒としてアルミナを担体とした CoMo 触媒、NiMo 触媒が処理油種に合わせて広く工業的に用いられているが、触媒活性の向上もしくは反応選択性（水素化反応／脱硫反応比等）、水素消費量、被毒抑制（コーク被毒、メタル被毒等）等を制御することを目的に、Mo および Ni(Co) のほか、第 3 成分を添加した触媒の研究が多く行われている^{2)~14)}。その中で P は数多く取り上げられており、市販触媒においても P を含んだ触媒は多数存在する。P 添加は原料油中のヘテロ原子（S, N）除去と水素化反応の選択性向上に有用であると報告されている^{6)~10)}。この効果についていくつかの提案がされている。Gishiti ら¹¹⁾ は、P を添加することによりアルミナ上のルイス酸点を修飾すると報告している。また Zeuthen ら¹²⁾ は、P の添加

はアルミナと Mo の相互作用を弱めると報告している。さらに Prins ら¹⁴⁾ は、P を添加することで担体上における活性金属の分散性が向上すると報告している。このようなことから水素化脱硫触媒における P 添加はアルミナの酸性質を修飾することでアルミナと活性金属の相互作用を弱め、活性金属を高分散させていると推察できるが、直接的な証拠は得られていない。また、これらの報告例は CoMo を基準とした P 添加触媒について検討したケースが多く、水素化脱硫反応においてはベンゾチオフェン（BT）やジベンゾチオフェン（DBT）を典型的な硫黄化合物として扱った場合が多い。さらに、P の局所構造を解明するために固体 NMR を用いた解析が実施されているが、P の添加量から検討した報告がほとんどである。一方、NiMo 触媒を基準とした P の添加効果を難脱硫性化合物である 4,6-ジメチルジベンゾチオフェン（4,6-DMDBT）の水素化脱硫反応から検討した報告は少なく、特に P の添加方法が触媒活性および触媒構造に及ぼす影響について未だ明らかになっていない。

そこで本研究では、これらを明確にするために、アルミナを担体とした P 添加方法の異なる NiMoP 触媒を調製し、4,6-DMDBT の水素化脱硫反応を行った。そして、脱硫活性および

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: hideki_godo@cosmo-oil.co.jp

反応機構において P 添加方法の影響を検討した。さらに、固体 MAS (magic angle spinning) NMR (nuclear magnetic resonance) を用いて、P および Al の微視的な配位状態を分析し、P 添加および P 添加方法が触媒の構造に及ぼす影響について検討した。

2. 実 験

2.1. 触媒調製

NiMo/Al₂O₃ 触媒 (NiO: 4 mass%, MoO₃: 16 mass%) および P 添加方法の異なる 4 種の NiMoP/Al₂O₃ 触媒 (NiO: 4 mass%, MoO₃: 16 mass%, P₂O₅: 3 mass%) を含浸法にて調製した。担体には γ -Al₂O₃ (形状: 四葉型ペレット, 比表面積: 318 m²/g) を、担持金属である Mo, Ni そして P はモリブデン酸アンモニウム, 硝酸ニッケル 6 水和物, リン酸の試薬 (何れも和光純薬工業 (株) 製) を使用した。以下, 各触媒の調製手順を示す。

(1) Mo-Ni/Al₂O₃ (Cat.A)

γ -Al₂O₃ に Mo 水溶液を含浸し, 500℃ で焼成を行い, Mo/Al₂O₃ を得た。次に, この Mo/Al₂O₃ に Ni 水溶液を含浸し, 500℃ で焼成を行い, Mo-Ni/Al₂O₃ を得た。

(2) NiMoP/Al₂O₃ (Cat.B)

イオン交換水に所定量の Ni 試薬, Mo 試薬および P 試薬を同時に添加した後, 70℃ でかくはんし, NiMoP 水溶液を得た。この NiMoP 水溶液を γ -Al₂O₃ に含浸し, 500℃ で焼成を行い, NiMoP/Al₂O₃ を得た。

(3) P-Mo-Ni/Al₂O₃ (Cat.C)

γ -Al₂O₃ に P 水溶液を含浸し, 500℃ で焼成を行い, P/Al₂O₃ を得た。次に, この P/Al₂O₃ に Mo 水溶液を含浸し, 500℃ で焼成を行い, P-Mo/Al₂O₃ を得た。さらに, この P-Mo/Al₂O₃ に Ni 水溶液を含浸し, 500℃ で焼成を行い, P-Mo-Ni/Al₂O₃ を得た。

(4) Mo-P-Ni/Al₂O₃ (Cat.D)

Cat.C と同様の手法を用い, 1 段目に Mo を 2 段目に P をそして 3 段目に Ni を含浸担持し, Mo-P-Ni/Al₂O₃ を得た。

(5) Mo-Ni-P/Al₂O₃ (Cat.E)

Cat.C と同様の手法を用い, 1 段目に Mo を 2 段目に Ni をそして 3 段目に P を含浸担持し, Mo-Ni-P/Al₂O₃ を得た。

2.2. 触媒分析

調製した触媒の金属担持量は高周波プラズマ発光金属分析計 ((株) 島津製作所製, ICPS-2200) を用いて分析した。また, 触媒の比表面積について表面積測定装置 (日本ベル (株) 製, ベルソープ 28) を用い, 窒素吸着法にて測定し, BET 法にて算出した。

2.3. 水素化脱硫反応

反応には固定床高圧流通式反応装置を使用した。反応を行う前に, 大気圧, 350℃ の条件下で 1 時間, H₂S(5 vol%)/H₂ ガスを流通させ, 触媒を硫化した。

反応は 0.4 mass% 4,6-DMDBT (Aldrich Chem. Co. 製) / デカヒドロナフタレン (関東化学 (株) 製) 溶液を原料油として用い, 反応温度: 230~270℃, 圧力: 4.9 MPa, 液空間速度 (WHSV): 10 h⁻¹, 水素 / 原料比: 700 m³(normal)/kl の条件下で行った。反応生成物は各温度に達してから 4 時間後, 気液分離管より採取し, 分析を行った。

Table 1 Composition and Surface Area of Catalysts

Catalyst	NiO [mass %]	MoO ₃ [mass %]	P ₂ O ₅ [mass %]	Surface area [m ² /g]
Cat.A	4.1	16.5	0	268
Cat.B	4.1	16.5	3.0	237
Cat.C	4.1	16.5	3.0	226
Cat.D	3.9	16.5	2.7	229
Cat.E	3.9	16.5	2.7	236

2.4. 生成物分析

反応生成物中の硫黄濃度を X 線硫黄分析計 (ニューリー (株) 製, RX-610SA) で測定し, 4,6-DMDBT の脱硫率 (HDS) および各触媒の脱硫活性 (擬一次反応速度定数, k_{HDS}) をそれぞれ Eqs. (1), (2) を用いて算出した。

$$HDS = (1 - S_{\text{product}} / S_{\text{feed}}) \times 100 \quad (1)$$

$$k = \ln(S_{\text{feed}} / S_{\text{product}}) \times WHSV \quad (2)$$

S_{feed} : 原料に含まれる硫黄濃度

S_{product} : 生成物に含まれる硫黄濃度

さらに, ガスクロマトグラフィー / 原子発光検出器 (GC-AED, GC (gas chromatography): Hewlett Packard 5890, AED (atomic emission detector): Hewlett Packard 5921A) を用いて生成物の同定および定量を行い, 生成物の選択率を Eq. (3) により算出した。

$$\text{選択率} = (\text{各生成物濃度} / \text{全生成物濃度}) \times 100 \quad (3)$$

2.5. 固体 MAS NMR

測定には日本電子 (株) 製 JNM-CMX-400 を用い, シングルパルスにより十分水和した試料を測定した。³¹P-MAS NMR の測定条件はパルス幅 $\pi/4$, 繰り返し時間 15 s, MAS 速度 12 kHz, 積算回数 600 とした。³¹P の化学シフトの 2 次基準物質として (NH₄)₂HPO₄ を用い, そのピーク位置を H₃PO₄ 水溶液基準で 1.3 ppm とした。一方, ²⁷Al-MAS NMR の測定条件はパルス幅 $\pi/12$, 繰り返し時間 2 s, MAS 速度 12 kHz, 積算回数 400 とした。²⁷Al の化学シフトの基準には, 1 mol/l の Al(NO₃)₃ 水溶液を用いた。

3. 結果および考察

3.1. 触媒分析

各触媒の金属担持量および比表面積を Table 1 に示す。Cat.A における P 以外, 全ての触媒において金属担持量はほぼ同じであることを確認した。また, P 無添加触媒 (Cat.A) と比較すると, 添加方法に関わらず P₂O₅ を約 3 mass% 担持することで触媒の比表面積は約 30 m²/g 減少することがわかった。

3.2. 脱硫活性

各触媒による 4,6-DMDBT の水素化脱硫反応結果を Table 2 に示す。P 無添加触媒 (Cat.A) と比較し, P を活性金属 (Mo, Ni) より後に添加した触媒 (Cat.D, Cat.E) の脱硫活性は低下した。一方, P を活性金属より前に添加した触媒 (Cat.C) は P 無添加触媒よりも高脱硫活性を示した。さらに, P を活性金属と同時に担持した触媒 (Cat.B) の脱硫活性は最も高く, P 無添加触媒よりも 1.2 倍以上の脱硫活性を示した。すなわち, 脱硫活性は Cat.B > Cat.C > Cat.A > Cat.D > Cat.E の順であり, こ

Table 2 Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT

Catalyst	Temperature [°C]	HDS [%]	k_{HDS} [h ⁻¹]
Cat.A	230	19.7	2.2
	250	51.0	7.0
	270	78.8	16.2
Cat.B	230	26.0	2.7
	250	58.0	8.5
	270	87.5	21.4
Cat.C	230	23.5	2.5
	250	55.3	8.1
	270	83.2	18.3
Cat.D	230	21.0	2.3
	250	47.0	6.3
	270	76.1	15.1
Cat.E	230	19.7	2.1
	250	41.0	5.4
	270	69.2	12.8

Fig. 1 Arrhenius Plots of k_{HDS}

のことから水素化脱硫反応において NiMo 触媒における P 添加は添加方法により正負両方の効果を有することがわかった。

Table 2 の値を用い、アレニウスプロットしたものを Fig. 1 に示す。直線の傾きから各触媒での 4,6-DMDBT の水素化脱硫反応における見かけの活性化エネルギーを算出した。結果を Table 3 に示す。何れの触媒においても、活性化エネルギーは 130 ± 8 kJ/mol (31 ± 2 kcal/mol) であった。Zhang ら¹⁵⁾ は、CoMo/Al₂O₃ 触媒を用いた際の活性化エネルギーを 33 ± 2 kcal/mol と報告しており、本研究においてもほぼ同等の値を示した。

本研究で評価した触媒間において活性化エネルギーは大きく変化しなかった。このことから NiMo 触媒において 4,6-DMDBT の水素化脱硫反応機構は P 添加の有無、さらに P 添加方法に影響を受けないと推測される。

3.3. 反応機構解析

P 添加および P 添加方法が脱硫活性に影響を及ぼした要因を反応機構から検討するため、GC-AED を用い生成物の分析を行った。4,6-DMDBT の水素化脱硫反応では Fig. 2 に示すように、硫黄が直接脱硫される 3,3'-ジメチルビフェニル (3,3'-DMBP)、芳香環の片方が水素化された後、脱硫される 3,3'-ジメチルシクロヘキシルベンゼン (3,3'-DMCHB)、そして 3,3'-

Table 3 Activation Energy

Catalyst	Activation energy [kJ/mol]
Cat.A	133
Cat.B	137
Cat.C	132
Cat.D	125
Cat.E	122

Fig. 2 Hydrodesulfurization Pathway for 4,6-DMDBT

DMCHB の芳香環がさらに水素化される 3,3'-ジメチルビシクロヘキシル (3,3'-DMBCH) が生成するルートが考えられる。

Figs. 3~7 に各触媒を用いた場合の各生成物の選択率に及ぼす反応温度の影響を示す。本研究において主生成物は 3,3'-DMCHB であり、そのほかに 3,3'-DMBP および 3,3'-DMBCH の生成が確認できた。Mochida ら^{16),17)} はメチル基を有さない DBT の水素化脱硫反応においては直接、C-S 結合が解離し、BP が生成する直接脱硫ルートが支配的だが、メチル基を有する 4,6-DMDBT の水素化脱硫反応においては一旦、芳香環が水素化された後、C-S 結合が解離する間接脱硫ルートが支配的であると報告しており、本研究においてもこの結果を支持した。また、何れの触媒を用いても、各生成物の選択率は反応温度に依存することがわかった。反応温度の上昇に伴い、4,6-DMDBT 中の C-S 結合の解離が進行することで 3,3'-DMBP はわずかながら増加し、また生成した 3,3'-DMCHB のさらなる水素化が進行することにより 3,3'-DMBCH は増加し、その結果 3,3'-DMCHB の選択率は減少したと思われる。

一方、各生成物の選択率は、活性化エネルギーと同様に、触媒による差がほとんど認められなかった。したがって、このことから NiMo 触媒において 4,6-DMDBT の水素化脱硫反応機構は P 添加の有無、さらに P 添加方法に影響を受けないと推測される。

Kabe ら¹⁾ は、4,6-DMDBT の脱硫反応を促進させるには、水素化活性を向上させることで芳香環を水素化し、メチル基の立体障害を緩和することが有用であると報告している。しかし、本研究において各生成物の選択率は触媒による差がほとんどなかったことから NiMo 触媒における P 添加、さらに P 添加方法は活性点の構造を変化させ、間接脱硫ルートを促進させることで脱硫活性を向上させるのではなく、活性点の数を増加させる

Fig. 3 Effect of Temperature on Selectivity in Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT for Cat.A

Fig. 6 Effect of Temperature on Selectivity in Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT for Cat.D

Fig. 4 Effect of Temperature on Selectivity in Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT for Cat.B

Fig. 7 Effect of Temperature on Selectivity in Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT for Cat.E

Fig. 5 Effect of Temperature on Selectivity in Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT for Cat.C

Fig. 8 ^{31}P -MAS NMR Spectra of Catalysts with Added Phosphorus

ことで脱硫活性を向上させると考えられる。

3.4. ^{31}P -MAS NMR

Fig. 8 に P 添加触媒の ^{31}P -MAS NMR スペクトルを示す。これらの触媒は全て常磁性物質である Ni を含むことから、測定された P 酸塩に帰属するピークは Ni の常磁性効果により著し

く広幅化した¹⁸⁾。このように広幅化したピークの位置（化学シフト）を詳細に解析することは困難であるものの、P を活性金属と同時に添加した触媒（Cat.B）ではピークトップの化学シフトが約 -15 ppm だったのに対し、P を逐次で添加した触媒は

Fig. 9 ^{27}Al -MAS NMR Spectra of Catalysts

約 -21 ppm となり、約 -6 ppm シフトした。既往の研究によれば P 酸塩が monomeric から polymeric になる、すなわち P を含むアニオンクラスターのサイズが大きくなるに従い、 ^{31}P の化学シフトが減少する（高磁場側にシフトする）ことが報告されている^{19),20)}。これらに基づけば、Cat.B 上での P を含むクラスターのサイズは他の触媒に比べて小さいことが示唆された。すなわち、アルミナ担体上での P の分散性が高いことを示している。このことから P を活性金属と同時に添加した触媒は P を逐次で添加した触媒と比べ、アルミナ担体上での P の分散性が高いことが推測された。

逐次で P を添加した触媒間において顕著な差はなかったため正確な議論は難しいが、P は Cat.B $>$ Cat.C $\approx$ Cat.D $>$ Cat.E の順でアルミナ担体上に高分散していると考えられる。一方、4,6-DMDBT の水素化脱硫反応において Cat.B $>$ Cat.C $>$ Cat.D $>$ Cat.E の順で高活性を示した。このことから P の分散性は脱硫活性に何らかの影響を及ぼすと考えられる。Decanio ら¹⁹⁾ は NMR および IR を用いた研究により、Mo 触媒において適度に P を添加すると P はアルミナ担体上に monomeric な状態で存在し、Mo を八面体構造に変換させることを見出した。そしてこの八面体構造を有する Mo は硫化過程において積層化し、脱硫反応および脱窒素反応において高活性な Ni-Mo-S 相を形成することを提案している¹⁹⁾。ここで積層化した Mo 硫化物の硫化度（硫化割合）は単層の Mo 硫化物の硫化度と比較して高いと考えられている²¹⁾。よって本検討において、Cat.B が反応機構を変化させずに高脱硫活性を示したのは、P を活性金属と同時に添加することで P がアルミナ担体上に高分散化し、Mo を八面体構造に変換させ、硫化度が向上することで、活性点が増加したためと考えられる。

また、P とアルミナの複合酸化物である AlPO_4 の P に帰属する約 -30 ppm のピークは何れの触媒においても確認できなかった。したがって、本検討で調製した P 添加触媒には AlPO_4 がほとんど存在しないことが推測された。

3.5. ^{27}Al -MAS NMR

Fig. 9 に各触媒の ^{27}Al -MAS NMR スペクトルを示す。一般に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の ^{27}Al -MAS NMR では、約 6 ppm に 6 配位 Al に帰属するピーク、約 66 ppm に 4 配位 Al に帰属するピークが現

れ²²⁾、 AlPO_4 に帰属するピークは約 40 ppm に現れる¹⁹⁾。本研究で用いた試料では P 添加の有無や添加方法に関わらず、スペクトルの形状はほぼ一致した。すなわち、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に含まれる 4 配位 Al および 6 配位 Al に帰属するピークが現れたものの、 AlPO_4 に帰属するピークは現れなかった。この結果より、担体である $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中の Al のバルクでの配位状態は P 添加の有無や添加方法によって変化しないことがわかった。

また、 AlPO_4 に帰属するピークが現れなかったのは、P の添加量が酸化物換算で約 3 mass% と少なかったためと推測される。すなわち、 AlPO_4 はスペクトルに現れるほど試料中に存在しない。この結果は、前述した ^{31}P -MAS NMR スペクトル (Fig. 8) において AlPO_4 に帰属する -30 ppm 以下のピークが明確に現れなかったことと一致した。

4. 結 論

アルミナを担体とした NiMo 触媒および P 添加方法の異なる 4 種の NiMoP 触媒を調製し、4,6-DMDBT の水素化脱硫反応および固体 MAS NMR を用いた P、Al の微視的状态分析を行った結果、以下の知見が得られた。

- (1) 脱硫活性は Cat.B $>$ Cat.C $>$ Cat.A $>$ Cat.D $>$ Cat.E の順であり、水素化脱硫反応において NiMo 触媒における P 添加は添加方法により正負両方の効果を有した。
- (2) 何れの触媒を用いた場合でも 4,6-DMDBT の水素化脱硫反応における活性化エネルギーは 130 ± 8 kJ/mol であった。
- (3) 何れの触媒を用いた場合でも 4,6-DMDBT の水素化脱硫反応において主生成物は 3,3'-DMCHB であり、間接脱硫ルートが支配的であることが確認できた。そのほかに 3,3'-DMBP, 3,3'-DMBCH が生成し、各生成物の選択率は反応温度に依存し、触媒による差はなかった。
- (4) 活性化エネルギーおよび反応選択性は触媒による差が認められなかったことから、NiMo 触媒における P 添加、さらに P 添加方法は 4,6-DMDBT の水素化脱硫反応機構に影響を及ぼさない、すなわち触媒上の活性点の構造は変化させないと考えられる。
- (5) MAS NMR の結果より、Al の配位状態は P 添加の有無、さらに P 添加方法に影響を受けないが、P 添加触媒において P 添加方法はアルミナ担体上での P の分散状態に影響を及ぼした。P は Cat.B $>$ Cat.C $\approx$ Cat.D $>$ Cat.E の順で高分散していると推測され、脱硫活性の序列とはほぼ一致した。P の分散性は活性金属の硫化度を変化させ、脱硫活性に影響を及ぼすと考えられる。
- (6) したがって、NiMo 触媒における P 添加は添加方法により脱硫活性に影響を及ぼすが、これは活性点の構造を変化させるのではなく、活性金属の硫化度すなわち活性点の数を変化させることに起因すると考察した。

References

- 1) Kabe, T., Ishihara, A., Qian, W., "Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation," Kodansha, Tokyo (1999).
- 2) Houalla, M., Delmon, B., *Appl. Catal.*, **1**, 285 (1981).
- 3) Saini, A. R., Johnson, B. G., Massoth, F. E., *Appl. Catal.*, **40**, 157 (1988).
- 4) Cui, J.-W., Massoth, F. E., Topsøe, N.-Y., *J. Catal.*, **136**, 361

- (1992).
- 5) Lycourghiotis, A., Vattis, D., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **21**, 23 (1982).
 - 6) Atanasova, P., Halachev, T., Uchytel, J., Kraus, M., *Appl. Catal.*, **38**, 235 (1988).
 - 7) Morales, A., Ramirez De Agudelo, Hernandez, F., *Appl. Catal.*, **41**, 261 (1988).
 - 8) Eijsbouts, S., Van Gestel, J. N. M., Van Veen, J. A. R., De Beer, V. H. J., Prins, R., *J. Catal.*, **131**, 412 (1991).
 - 9) Poulet, O., Hubaut, R., Kasztelan, S., Grimblot, J., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **100**, 857 (1991).
 - 10) Jian, M., Prins, R., *Catal. Lett.*, **35**, 193 (1995).
 - 11) Gishiti, K., Iannibello, A., Marengo, S., Morelli, G., Tittarelli, P., *Appl. Catal.*, **12**, 381 (1984).
 - 12) Zeuthen, P., Blom, P., Muegge, B., Massoth, F. E., *Appl. Catal.*, **68**, 117 (1991).
 - 13) Atanasova, P., Halachev, T., *Appl. Catal.*, **48**, 295 (1989).
 - 14) Bouwens, S. M. A. M., Van Der Kraan, A. M., De Beer, V. H. J., Prins, R., *J. Catal.*, **128**, 559 (1991).
 - 15) Zhang, Q., Ishihara, A., Kabe, T., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **39**, (6), 410 (1996).
 - 16) Whitehurst, D. D., Isoda, T., Mochida, I., *Advances in Catalysis*, **42**, 345 (1998).
 - 17) Isoda, T., Ma, K., Mochida, I., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **37**, (4), 368 (1994).
 - 18) Kraus, H., Prins, R., *J. Catal.*, **170**, 20 (1997).
 - 19) Decanio, E. C., Edwards, J. C., Scalzo, T. R., Storm, D. A., Bruno, J. W., *J. Catal.*, **132**, 498 (1991).
 - 20) Iwamoto, R., Fernandez, C., Amoureux, J. P., Grimblot, J., *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4342 (1998).
 - 21) Topsøe, H., Clausen, B. S., Topsøe, N.-Y., Zeuthen, P., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **53**, 77 (1989).
 - 22) Kurokawa, Y., Kobayashi, Y., Nakata, S., *Heterogeneous Chemistry Reviews*, **1**, 309 (1994).

要 旨

アルミナ担持 NiMoP 触媒における P 添加方法の影響 —4,6-ジメチルジベンゾチオフェンの水素化脱硫反応および固体 NMR による検討—

神戸 英樹^{†1)}, 萩原 和彦^{†1)}, 大崎 貴之^{†1)}, 藤川 貴志^{†1)}, 銭 衛華^{†2)}

^{†1)} コスモ石油(株)中央研究所, 340-0193 埼玉県幸手市権現堂 1134-2

^{†2)} 東京農工大学工学部化学システム工学科, 184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16

アルミナを担体とした NiMo 触媒および P 添加方法の異なる 4 種の NiMoP 触媒を用いて, 4,6-ジメチルジベンゾチオフェン (4,6-DMDBT) の水素化脱硫反応および MAS NMR 解析を行い, NiMoP 触媒における P 添加方法の影響を検討した。

脱硫活性において P 添加は添加方法により正負両方の効果を有することがわかった。一方, 動力学的検討および反応機構解析の結果, 活性化エネルギーおよび生成物の選択性には P 添加の有無および添加方法による差がなかった。この結果は,

NiMo 触媒における P の添加および P の添加方法は 4,6-DMDBT の水素化脱硫反応機構に影響を及ぼさないことを示唆している。また, MAS NMR を用いて触媒表面構造を解析した結果, P の添加方法はアルミナ担体上での P の分散状態に影響を及ぼすことがわかった。そして触媒上の P が高分散しているほど触媒は高脱硫活性を示す傾向にあった。これは, P の分散性が担持された Mo クラスターの構造に影響を及ぼし, 硫化過程において活性金属の硫化度に影響を及ぼすためと考えられる。