[Regular Paper]

 ^{129}Xe NMR Analysis of $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Hydrodesulfurization Catalyst

Kazuhiko HAGIWARA*, Takeshi EBIHARA, Nobuaki URASATO, and Takashi FUJIKAWA

Research & Development Center, Cosmo Oil Co., Ltd., 1134-2 Gongendo, Satte, Saitama 340-0193, JAPAN

(Received July 27, 2004)

^{129}Xe NMR (nuclear magnetic resonance), a useful analytical tool for the investigation of zeolite pores, was evaluated as a novel technique for the analysis of active sites on $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ hydrodesulfurization catalyst. ^{129}Xe NMR spectroscopy of $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst detected a single peak attributed to xenon migrating in a few micropores on the surface of Al_2O_3 . When a chemical shift δ of the peak was plotted against the amount of adsorbed xenon N in the NMR measurement, a nonlinear variation of δ appeared for sulfided $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. This result indicates that xenon strongly interacts electronically with molybdenum species on the surface. In addition, the term δ_0 was calculated which mainly depends on collisions between xenon and the catalyst surface from the fitting of the plot to a theoretical equation. As a result, δ_0 became larger with increased the molybdenum content. This result shows that migration of xenon was inhibited by molybdenum species on the surface. Increase in the sulfuration temperature also caused δ_0 to increase and almost corresponded to the sulfuration degree of molybdenum measured by XPS (X-ray photoelectron spectroscopy). This indicates that δ_0 is sensitive to formation of MoS_2 crystallites on the surface. ^{129}Xe NMR can be a powerful tool for analysis of the formation of MoS_2 crystallites on $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst.

Keywords

^{129}Xe NMR, Molybdenum alumina catalyst, Molybdenum sulfide crystallite, Structural analysis, Sulfurization

1. 緒 言

現在、石油精製において軽油などを水素化脱硫する場合、 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系脱硫触媒が用いられている。 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系脱硫触媒は、通常反応装置内において硫化処理された後、脱硫反応に用いられる。この硫化処理によって、層状の MoS_2 微結晶が Al_2O_3 上に形成される。ここで、脱硫触媒の活性サイトは、層状の MoS_2 微結晶において硫黄原子が配位していない欠陥サイトすなわち配位不飽和サイトであり、 MoS_2 微結晶のEdgeやCornerに存在すると考えられている^{1)~3)}。さらに、 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系脱硫触媒に助触媒としてCo、Niなどの金属を少量添加することによって、脱硫活性が向上することもよく知られている。これは、触媒の硫化処理に伴い、これらの金属が配位不飽和サイトの近傍に配位する特異な構造（Co-Mo-S相）を形成するためと一般に考えられている^{4)~6)}。すなわち、 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系脱硫触媒では、 MoS_2 微結晶の構造がその脱硫活性に大きく影響する。

現在、 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系脱硫触媒上の MoS_2 微結晶を分析する方法としては、透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope: TEM）が用いられている^{7),8)}。脱硫触媒のTEM像には MoS_2 微結晶が直接投影されることから、結晶の数や積層化の状態を見積もることができる。 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒では多くの場合、 MoS_2 微

結晶の積層化が進行しているほど単位活性点あたりの脱硫活性が高いことから、TEMによる MoS_2 微結晶の観察は有用であるといえる。ただし、TEMの場合、十分に成長していない微結晶が明確に現れにくいことや、観察領域が微小であるため試料全体を平均的にとらえることが難しいことなど、欠点もいくつかある。また、他の分析法としては、プローブ分子としてNOを触媒に化学吸着させ、その吸着量を測定する方法がよく用いられている⁹⁾。これは、NOが配位不飽和サイトに選択的に吸着する性質を利用している。さらに、NOを化学吸着させた後、拡散反射IR（infrared spectroscopy）スペクトルを測定することによって、配位不飽和サイトにCoが隣接しているか否かを判別する方法もある^{9),10)}。これは、配位不飽和サイトに吸着したNOのIRピークの位置がCoに吸着した場合と異なることによる。このようなNOを吸着させ分析する方法は汎用性が高いものの、不活性種である Co_9S_8 に吸着したNOとCo-Mo-S相に吸着したNOを厳密に区別することが難しいなど解析上の欠点もある。また、Co-Mo-S相の形成を示す最も有力な根拠の一つである ^{57}Co メスバウアー発光分光法⁵⁾も、その手法そのものがやや特殊であることなどから、利用されることは必ずしも多くない。したがって、 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系脱硫触媒の活性サイトをより正確に分析でき、かつ汎用性の高い手法が現在強く求められている。

このような背景から、本研究では、脱硫触媒上の活性サイトの分析法を新たに開発することを目的として、ゼオライト細孔

* To whom correspondence should be addressed.

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

Fig. 1 Pretreatment Apparatus Connected with NMR Tube

の構造解析に有力な手法である ^{129}Xe NMR (nuclear magnetic resonance) を $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系脱硫触媒に応用した。 ^{129}Xe NMR は、細孔内を運動する Xe の NMR スペクトルからその構造を解析する手法である。具体的には、細孔内における Xe と他の原子との衝突頻度がピークの化学シフトとして反映されるという原理に基づいている。著者らも以前に ^{129}Xe NMR を用いて、USY ゼオライトの劣化挙動などに関しいくつかの知見を得てきた^{11)~13)}。ただし ^{129}Xe NMR は、メソ孔やマクロ孔が支配的な Al_2O_3 などの固体には、これまであまり用いられていない。これは、ミクロ孔内での Xe の衝突頻度が少ないためである。すなわち、ミクロ孔が試料バルク全体で規則的に形成されているゼオライトでは、Xe と他の原子との衝突が頻繁に起こるのに対し、ミクロ孔が表面上にのみ不規則に存在している Al_2O_3 などの固体では、ミクロ孔内での衝突が起こりにくいため、 ^{129}Xe NMR から有用な情報を得ることが難しいと考えられてきたからである。しかし、 ^{129}Xe NMR は表面構造の微細な変化にも敏感な手法であることから、たとえば Al_2O_3 表面上での MoS_2 微結晶の形成状態が Xe の運動に影響を及ぼし ^{129}Xe NMR スペクトルの変化として現れる可能性も考えられる。このことから、本研究では ^{129}Xe NMR によるキャラクタリゼーションを $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒に適用することを試みた。本報では、その検討結果について詳述する。

2. 実験

2.1. 試料

本研究では、押し出し成型された $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (BET 表面積 $340\text{ m}^2/\text{g}$, 細孔容積 0.69 ml/g , 平均細孔径 7.0 nm) を触媒担体として用いた。この $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体に、モリブデン酸アンモニウムを溶解したアンモニア水溶液を含浸した後、空气中常温で乾燥した。そして、マッフル炉にて空气中 773 K で 4 h 焼成し、 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を得た。 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒中の Mo の含有量は、 MoO_3 換算 (仕込量) で $3, 6, 10, 15, 20\text{ mass\%}$ であり、ICP-AES (inductively coupled plasma-atomic electron spectroscopy) による触媒の元素分析結果とほぼ一致した。

このように調製した $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の硫化処理を、Fig. 1 に示した前処理管を用いて行った。具体的には、試料 1 g に 5

○, dried Al_2O_3 (MoO_3 0 mass %); △, MoO_3 3 mass %; □, MoO_3 6 mass %; ◇, MoO_3 10 mass %; ●, MoO_3 15 mass %; ▲, MoO_3 20 mass %.

Fig. 2 Xenon Adsorption Isotherms on Dried Al_2O_3 and Sulfided $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts at 298 K ($1\text{ Torr} = 133.322\text{ Pa}$)

vol% の硫化水素を含む水素ガスを 50 ml/min で流通させ、所定の温度まで 2.5 K/min で昇温し、その温度で 3 h 保持した。なお、硫化処理の温度は $473, 573, 673\text{ K}$ とした。硫化処理後、大気に触れないように試料を NMR 測定管に移送し、Xe ガス吸着装置に接続した。硫化処理の有無による Xe ガスの吸着等温線および ^{129}Xe NMR の変化を調べるため、硫化に代えて He 流通下で乾燥処理を行った $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を調製した。乾燥処理は、試料 1 g に He ガスを 50 ml/min で流通させ、昇温速度を 2.5 K/min とし 673 K で 3 h 保持する条件で行った。

2.2. ^{129}Xe NMR

まず、 ^{129}Xe NMR 測定時の Xe 吸着圧 P を Xe 吸着量 N に変換するため、NMR 測定温度 (298 K) での Xe 吸着等温線を測定した。その後、Xe 吸着圧 $20\sim 120\text{ kPa}$ の範囲で ^{129}Xe NMR 測定を 298 K にて行った。 ^{129}Xe NMR の測定装置には JNM-CMX-400 を使い、測定条件はパルスシーケンスをシングルパルス、共鳴周波数 110.726 MHz , パルス幅 $\pi/4$, 繰返し時間 1 s , 積算回数 $1000\sim 4000$ とした。なお、 ^{129}Xe の化学シフトの二次基準には約 0.5 MPa の Xe ガスを用い、そのピークの化学シフトを 2.32 ppm とした¹⁴⁾。

2.3. XPS

XPS 測定装置にはリガク製 XPS-7000 を使用した。X 線源には、 $\text{MgK}\alpha$ 線を用い、管電圧 10 kV , 管電流 30 mA , パスエネルギー 10 eV , 積算回数 20 で、 $\text{Mo } 3d$ および $\text{S } 2p$ の XPS スペクトルを測定した。そして、得られたスペクトルより定量計算を行い、 Mo^{4+}/Mo (%), S/Mo (mol/mol) を算出した。

3. 結果と考察

3.1. Mo 量による影響

Fig. 2 に、 673 K , 3 h 硫化した $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の常温 (298 K) での Xe 吸着等温線を示す。Xe 吸着等温線は Freundlich の吸着式 $\log N = \log k + (1/n) \log P$ (N : 試料の単位重量あたりの Xe 吸着量, k および n : 定数, P : Xe 吸着圧) に従った。そして、その勾配 $1/n$ は、調製時の MoO_3 量が $0\sim 6\text{ mass\%}$ の範囲ではほぼ 1 となったのに対し、 $10\text{ mass\%}$ 以上では 0.9 未満となった。一

Fig. 3 ^{129}Xe NMR Spectra of Dried Al_2O_3 (MoO_3 0 mass%) and Sulfided $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts Measured at 120 kPa of Xenon Pressure

Fig. 4 ^{129}Xe NMR Spectra of Sulfided $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst (MoO_3 15 mass%) Measured at Various Xenon Pressure: 1, 20 kPa; 2, 33 kPa; 3, 60 kPa; 4, 87 kPa; 5, 120 kPa

般にFreundrichの吸着式では n が吸着の相互作用に依存することから¹⁵⁾, Mo量が多くなるに従いXeと吸着サイトとの相互作用が強くなることが示唆された。

Fig. 3に, これらの試料の ^{129}Xe NMRスペクトル (Xe吸着圧: 120 kPa) を示す。観測されたピークは, Al_2O_3 表面に存在するミクロ孔内を運動するXeに帰属される。このピークは, Mo量が増加するに従い, 低磁場側に徐々にシフトし広幅化した。このことは, Xeのミクロ孔内での運動が Al_2O_3 表面上のMo種によって阻害されていることを示している。すなわち, Mo量が増加すると, XeとMo種との衝突頻度が増しXeの運動状態がより複雑化するため, 結果としてピークが低磁場側にシフトし広幅化するものと考えられる。

Fig. 4に, 異なるXe吸着圧で測定した $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒 (MoO_3 量: 15 mass%) の ^{129}Xe NMRスペクトルを示す。Xe吸着圧が増加するに伴い, ピークは高磁場側に徐々にシフトし, その強度が大きくなった。この傾向は, Mo量の異なる他の $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒でも同様であった。ピーク強度の増加はNMRで検出されるXeが多くなったためである。また, ピークの高磁場側へのシフトはXeの運動状態が変化したことを示している。そこで, この点を詳細に検討するために, ピークの化学シフト δ をXe吸着量 N に対してプロットして解析を行った。この結果をFig.

The content of molybdenum is shown as the numbers in the figure.

Fig. 5 Chemical Shift δ of ^{129}Xe NMR Peak against the Amount of Adsorbed Xenon N on Dried Al_2O_3 and Sulfided $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts

5に示す。Moを含まない Al_2O_3 担体をHeで乾燥処理した場合には, δ は N に対してほとんど変化しなかった。これに対し, $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を硫化処理した場合には, N が減少するに従い, δ は非直線的に変化した。この結果については, 著者らが以前に報告したUSYゼオライトの細孔構造の解析法^{(11)~(13)}を適用して考察することができる。すなわち, ゼオライト細孔中のXeの ^{129}Xe NMRにおけるピークの化学シフト δ はEq. (1)で表されることが既に明らかになっている^{(16),(17)}:

$$\delta = \delta_0 + \delta_{\text{Xe}} + \delta_{\text{E}} \quad (1)$$

ここで, δ_0 はXeと細孔壁との衝突などに起因し N に依存しない項, δ_{Xe} は細孔内でのXe同士の衝突に起因し N に対して比例する項, δ_{E} はXeと細孔内の強い電場との電子的な相互作用に起因し N に対して反比例する項である。すなわち, これら三つの項の N に対する依存性はそれぞれ異なる。この理論的解釈を $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒に適用した場合, 次のように考察することができる。まず, 乾燥処理した Al_2O_3 担体および硫化処理した $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒では, N の増加に伴って δ が増大しなかったこと

から、Eq. (1) において N に対して比例する項 δ_{Xe} がゼロであるといえる。これは、 Al_2O_3 のミクロ孔内において、Xe 同士の衝突が起こっていないことを示している。すなわち、ゼオライトのようにミクロ孔が試料バルク全体で規則的に形成されている試料では、ミクロ孔の容積が極めて大きいため、ミクロ孔内を運動する Xe の原子数が多くなる。この場合、Xe 同士の衝突が起こりやすくなり、結果として δ_{Xe} が大きくなる。これに対し、 Al_2O_3 のような試料では、ミクロ孔が固体表面上に不規則に存在しているため、ミクロ孔の容積がさほど大きくない。この場合、ミクロ孔内を運動する Xe の原子数も少なくなり、結果としてミクロ孔内での Xe 同士の衝突が起こり難くなるものと考えられる。

さらに、硫化処理された Mo/ Al_2O_3 触媒の場合、 N が減少するに従い、 δ が非直線的に変化した。これは、 N に反比例する項 δ_E が比較的大きいことを示している。これに対し、Mo を含まない Al_2O_3 担体では、このような変化が見られず、 δ は N に対してほぼ一定であった。このことから、硫化処理された Mo/ Al_2O_3 触媒で現れた δ_E は、Xe が表面上の Mo 種と電子的に強く相互作用していることを示している。これは、 δ の曲率が Mo 量の増加に伴い徐々に大きくなっていることと符合している。この結果に関しては、Xe が MoS_2 微結晶の Edge や Corner に存在する配位不飽和な陰イオン欠陥サイトと強く相互作用しているためと現在考えている。すなわち、配位不飽和な陰イオン欠陥サイトが強い電場として作用していると推測される。以上のことから、Mo/ Al_2O_3 触媒の場合、Eq. (1) は次のように表すことができる：

$$\delta = \delta_0 + k/N \quad (2)$$

ここで、 k は Xe と電子的に相互作用しているサイトの性質に依存する定数である。さらに、Dybowski らによれば、 δ_0 は Eq. (3) に示す三つの項の和で表すことができる¹⁸⁾：

$$\delta_0 = \delta_w + \delta_A + \delta_M \quad (3)$$

ここで、 δ_w は Xe と細孔表面との衝突に起因し細孔の構造に依存する項、 δ_A は Xe と細孔表面上に存在する物質との衝突に起因する項、 δ_M は Xe と細孔内に存在する磁化を示す物質との磁気的な相互作用に起因しその磁化率に依存する項である。この理論的解釈を Mo/ Al_2O_3 触媒に適用した場合、次のように考察することができる。まず、 δ_w は細孔の構造にのみ依存する項であることから¹⁸⁾、本研究のように同一の Al_2O_3 担体を用いた場合では、Mo 量によらずほぼ一定とみなすことができる。さらに、Mo/ Al_2O_3 触媒中には磁化を示す元素がほとんど含まれていないことから、 δ_M もほぼゼロとみなすことができる。したがって、この場合、 δ_0 は主に δ_A に依存するといえる。以上の考察に基づき、本研究では δ を N に対してプロットした Fig. 5 の曲線が Eq. (2) に従うとみなして、Eq. (2) へのフィッティングにより δ_0 を算出した。このようにして求めた δ_0 を Mo/ Al_2O_3 触媒の MoO_3 量に対してプロットした結果を Fig. 6 に示す。 δ_0 は Mo 量の増加に伴って徐々に大きくなった。このことから、今回検討した Mo 量の場合では、 Al_2O_3 表面上の Mo が多くなると Xe と Mo 種との衝突頻度が増加するため、その結果として δ_A が大きくなるものと考えられる。すなわち、 ^{129}Xe NMR により得られた δ_0 が Al_2O_3 表面上に形成された MoS_2 微結晶の量を反映していることが推察された。

Fig. 6 δ_0 Obtained from ^{129}Xe NMR Analysis against the Content of Molybdenum on Mo/ Al_2O_3 Catalysts

○, dried Al_2O_3 ; ◇, dried Mo/ Al_2O_3 ; □, Mo/ Al_2O_3 sulfided at 473 K; ×, Mo/ Al_2O_3 sulfided at 573 K; △, Mo/ Al_2O_3 sulfided at 673 K.

Fig. 7 Xenon Adsorption Isotherms on Pretreated Mo/ Al_2O_3 Catalyst (MoO_3 15 mass %) and Dried Al_2O_3 at 298 K (1 Torr = 133.322 Pa)

3.2. 硫化処理による影響

Fig. 7 に、各温度で硫化処理もしくは He 中で乾燥処理した Mo/ Al_2O_3 触媒の 298 K での Xe 吸着等温線を示す。乾燥処理した Al_2O_3 と比較すると、種々の条件で熱処理された Mo/ Al_2O_3 触媒では Xe 吸着量が多くなった。ただし、Xe 吸着量は熱処理時の雰囲気や硫化温度に対してほとんど変化しなかった。この結果は、Xe 吸着量が Al_2O_3 表面上の Mo の有無に主に支配され、Mo の化学的な状態にはほとんど依存しないことを示している。このことは、Fig. 2 に示した Mo 量と Xe 吸着量との関係とはほぼ一致している。

Fig. 8 に、これらの Mo/ Al_2O_3 触媒での ^{129}Xe NMR スペクトル (Xe 吸着圧: 120 kPa) を示す。He で乾燥処理した場合と比較すると、硫化処理した場合にはピークが低磁場側に著しくシフトし、より幅広になった。これは、硫化による表面状態の変化すなわち MoS_2 微結晶の形成が Xe の運動状態に大きな影響を及ぼしていることを示している。Fig. 9 に、これらの試料におけるピークの化学シフト δ を Xe 吸着量 N に対してプロットした結果を示す。乾燥処理した場合には δ が N に対してほぼ一定だっ

たのに対し、硫化処理した場合では N が小さくなるに従い、 δ が非直線的に変化した。これは、前述したように、Xeと細孔内の強い電場との相互作用に起因する δ_E が大きいことを示している。この場合では、硫化によって形成された MoS_2 微結晶のEdgeやCornerに存在する配位不飽和な陰イオン欠陥サイトがXeと電子的に強く相互作用していることが推測される。

この結果を用いて、前述と同様、Eq. (2)へのフィッティングにより δ_0 を算出した。その結果を、XPSによる定量計算結

Fig. 8 ^{129}Xe NMR Spectra of Pretreated $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst (MoO_3 15 mass%) Measured at 120 kPa of Xenon Pressure: 1, drying in helium; 2, sulfidation at 473 K; 3, sulfidation at 573 K; 4, sulfidation at 673 K

Fig. 9 Chemical Shift δ of ^{129}Xe NMR Peak against the Amount of Adsorbed Xenon N on $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst (MoO_3 15 mass%) Dried in Helium ($\diamond$) or Sulfided at Various Temperatures: $\square$, 473 K; $\times$, 573 K; $\triangle$, 673 K

果とともにTable 1に示す。 δ_0 は硫化温度の上昇に伴って徐々に大きくなった。これは、XPSにより求めた Mo^{4+}/Mo (%), S/Mo (mol/mol)の硫化温度による変化とよく一致している。このことから、 ^{129}Xe NMRにより求めた δ_0 は MoS_2 微結晶の形成状態とよく相関していることが明らかとなった。前節で述べたように、 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の場合、 δ_0 はXeと表面上の物質との衝突に起因する項 δ_A に主に依存するとみなすことができる。すなわち、Table 1に示した δ_0 の変化に関しては、 MoS_2 微結晶の形成が進行するにつれて、Xeと MoS_2 微結晶との衝突頻度が増加し、結果として δ_A がより増大したものと考えられる。一方、Heで乾燥した場合では、 δ_0 が76 ppmとなり、硫化した場合に比べ著しく小さくなった。この値は、Fig. 6に示した Al_2O_3 担体のみを乾燥した場合とほぼ等しくなった。この結果に関しては、Xeの運動を阻害する MoS_2 微結晶が表面上に形成されていないため、 δ_A が小さくなったものと考えられる。すなわち、 ^{129}Xe NMRより求めた δ_0 は MoS_2 微結晶の形成状態に敏感であることが明らかとなった。これらの結果は、 ^{129}Xe NMRが $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒上での MoS_2 微結晶の形成状態を解析する有効な手段となりうることを示唆している。

4. 結 論

脱硫触媒上の活性サイトの新規分析法の開発を目的として、 ^{129}Xe NMRの $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒への適用を検討した。具体的には、 ^{129}Xe NMRのピークの化学シフト δ をXe吸着量 N に対してプロットし、 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の表面状態を解析した。その結果、硫化された $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の場合、 δ の N に対するプロットは非直線的に変化した。これは、Xeが表面上のMo種と電子的に強く相互作用していることを示している。さらに、このプロット曲線の理論式へのフィッティングにより、Xeと表面との衝突に依存するパラメーター δ_0 を算出した。得られた δ_0 は、 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の場合、Mo量や硫化温度によって変化することが明らかとなった。これは、 δ_0 がXeと MoS_2 微結晶との衝突頻度に主に依存するためと考えられる。すなわち、 ^{129}Xe NMRより求めた δ_0 が MoS_2 微結晶の形成状態に敏感であることが明らかとなった。これらの結果は、 ^{129}Xe NMRが $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒上の MoS_2 微結晶の形成状態を解析する有効な手段となりうることを示唆している。今後は、活性サイトの構造との相関関係をより明確にするため、Coの添加効果や MoS_2 微結晶の積層状態について ^{129}Xe NMRによる検討を行う必要があると考えられる。

Table 1 Quantitative XPS Analysis and δ_0 Obtained from ^{129}Xe NMR Analysis of Pretreated $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst (MoO_3 15 mass%)

Pretreatment	XPS		^{129}Xe NMR
	Mo^{4+}/Mo [%]	S/Mo [mol/mol]	δ_0 [ppm]
Drying in helium at 673K	0	0	76
Sulfurization 473K	44.1	1.20	109
573K	53.6	1.35	117
673K	78.6	1.88	123

References

- 1) Prins, R., de Beer, V. H. J., Somorjai, G. A., *Catal. Rev.*, **31**, 1 (1989).
- 2) Segawa, K., *Shokubai (Catalysts & Catalysis)*, **34**, 33 (1992).
- 3) Topsøe, H., Clausen, B. S., Massoth, F. E., "Catalysis Science and Technology Vol. 11," eds. by Anderson, J. R., Boudard, M., Springer, Berlin (1996), p. 51.
- 4) Topsøe, H., Clausen, B. S., Candia, R., Wivel, C., Mørup, S., *J. Catal.*, **68**, 433 (1981).
- 5) Wivel, C., Candia, R., Clausen, B. S., Mørup, S., Topsøe, H., *J. Catal.*, **68**, 453 (1981).
- 6) 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).
- 7) Pallack, S. S., Sanders, J. V., Tischer, R. E., *Appl. Catal.*, **8**, 383 (1983).
- 8) Hayden, T. F., Dumesic, J. A., *J. Catal.*, **103**, 366 (1987).
- 9) Topsøe, N.-Y., Topsøe, H., *J. Catal.*, **84**, 386 (1983).
- 10) Valyon, J., Hall, W. K., *J. Catal.*, **84**, 216 (1983).
- 11) Hagiwara, K., Ebihara, T., Ohno, Y., Yamada, H., Yamamoto, Y., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **41**, (6), 393 (1998).
- 12) Hagiwara, K., *Shokubai (Catalysts & Catalysis)*, **44**, 207 (2002).
- 13) Hagiwara, K., Ebihara, T., Urasato, N., Ozawa, S., Nakata, S., *Appl. Catal. A: General*, **249**, 213 (2003).
- 14) Jameson, A. K., Jameson, C. J., Gutowski, H. S., *J. Chem. Phys.*, **59**, 4540 (1973).
- 15) Kondo, S., Ishikawa, T., Abe, I., "Kyuchaku no Kagaku," Maruzen, Tokyo (1991), p. 100.
近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫, "吸着の科学," 丸善, 東京 (1991), p. 100.
- 16) Fraissard, J., Ito, T., *Zeolites*, **8**, 350 (1988).
- 17) Ito, T., *Zeolite News Lett.*, **6**, 5 (1989).
- 18) Bansal, N., Dybowski, C., *J. Phys. Chem.*, **92**, 2333 (1988).

要 旨

 ^{129}Xe NMRによるMo/Al₂O₃脱硫触媒の解析

萩原 和彦, 海老原 猛, 浦里 延明, 藤川 貴志

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

脱硫触媒上の活性サイトを分析する新たな手法を開発するため, ゼオライト細孔構造の有力な解析法である ^{129}Xe NMR (nuclear magnetic resonance) のMo/Al₂O₃触媒への適用を検討した。Mo/Al₂O₃触媒の ^{129}Xe NMR スペクトルを測定したところ, Al₂O₃表面上に若干存在するミクロ孔内を運動するXeのピークが1種類観測された。このピークの化学シフト δ をNMR測定時のXe吸着量 N に対してプロットした結果, 硫化されたMo/Al₂O₃触媒では δ の非直線的な変化が現れた。この結果は, Xeが表面上のMo種と電子的に強く相互作用していることを示している。さらに, Xeと触媒表面との衝突に主に依存する項

δ_0 を, プロットの理論式へのフィッティングにより算出した。その結果, Mo量の増加に伴い δ_0 は大きくなった。この結果は, Xeの運動が表面上のMo種によって阻害されていることを示している。硫化温度が上昇した場合でも, 同様に δ_0 は大きくなり, XPSによるMoの硫化の進行度とほぼ一致した。このことは, δ_0 が表面上でのMoS₂微結晶の形成状態に敏感であることを示している。すなわち, ^{129}Xe NMRがMo/Al₂O₃触媒上のMoS₂微結晶の形成状態を分析しうる有力な手段であることが示唆された。