[Regular Paper]

^{129}Xe NMR Analysis of $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Hydrodesulfurization Catalyst (Part 2) Effect of Cobalt Addition

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 October 13, 2004)

The effect of cobalt addition on $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ hydrodesulfurization catalyst was investigated by ^{129}Xe NMR. Both the amount of adsorbed xenon and the peak width of ^{129}Xe NMR were almost constant at various cobalt loadings. This result indicates that the cobalt species on the catalyst surface had little effect on the motion of xenon in the micropores. The chemical shift δ of the ^{129}Xe NMR peak varied nonlinearly with the amount of adsorbed xenon. Presumably this is due to a strong interaction between xenon and coordinatively unsaturated anion vacancy sites. The curvature of δ increased further at cobalt loadings of more than 2.2 mass%, which suggests that the electrons of xenon were strongly attracted by the cobalt species. Moreover, the parameter δ_0 calculated from fitting of the theoretical equation gradually increased with Co/Mo ratio and reached the maximum value at Co/Mo = 0.71. This is caused by an increase in the term δ_M that depends on the magnetic susceptibility and strongly suggests that antiferromagnetic Co–Mo–S phases were formed. On the other hand, a small decrease in δ_0 at Co/Mo = 0.99 originated from a decline in the magnetic susceptibility of the whole sample due to the formation of diamagnetic Co_9S_8 . ^{129}Xe NMR is useful for analysis of the formation of the Co–Mo–S phase on $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ hydrodesulfurization catalyst.

Keywords

^{129}Xe NMR, Molybdenum alumina catalyst, Sulfurization, Cobalt addition, Co–Mo–S phase, Magnetic susceptibility

1. 緒 言

現在、石油精製プロセスでは、水素化脱硫反応に優れた性能を示す $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒が広く用いられている。そして、この $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒に Co や Ni など助触媒として少量添加することによって、脱硫活性が大幅に向上することもよく知られている。この活性向上のメカニズムについては、これまでいくつかのモデルが提案されているが、現在最も一般的に受け入れられているのは、Topsøe らによって提唱された ‘Co–Mo–S 相’ である¹⁾。Topsøe らは、硫化処理をした $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の ^{57}Co メスバウアー発光スペクトルを測定し、不活性種とされる Co_9S_8 や Al_2O_3 の格子内に取り込まれた Co^{2+} に加え、特異な Co 種が存在することを見出した。この Co 種は、硫化した Mo 種に配位していると推測されており、以降 Co–Mo–S 相と呼ばれている。さらに、Co–Mo–S 相の構造について、彼らは NO 吸着 IR や XPS, EXAFS による結果から、Co が MoS_2 微結晶の Edge に隣接して存在していると推定している^{2),3)}。その後、Bouwens らが、EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) による検討結果に基づき、Co–Mo–S 相が 1 個の Co に 5 個 (ないし 6 個) の S が配位している square-pyramidal な構造を有していると提

案している⁴⁾。ただし、この点に関しては、最近 Okamoto らが NO 吸着および磁化率測定の結果から Co–Mo–S 相が Co のダイマー構造を有すると報告している⁵⁾。同様の構造モデルは Raybaud らによっても提案されている⁶⁾。このように、 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 脱硫触媒への Co の添加効果に関しては、Co–Mo–S 相の構造モデルの推定を含め多くの議論がなされており、今後さらに高い性能を有する脱硫触媒を開発していく上で、その活性サイトの構造をより詳細に解析しうる手法が新たに必要とされている。

そこで本研究では、ゼオライト細孔の有力な分析手法の一つである ^{129}Xe NMR (nuclear magnetic resonance) を用いて、 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 脱硫触媒における Co 添加効果の解析を行った。 ^{129}Xe NMR は、プローブ原子として Xe を試料に吸着させて、その NMR スペクトルを測定し、細孔の構造を解析する手法である。我々も、以前に ^{129}Xe NMR を USY ゼオライトの劣化挙動の解析に適用し、熱処理による脱アルミニウムや V による構造破壊についていくつかの知見を得てきた^{7)~9)}。さらに最近、我々は ^{129}Xe NMR を USY ゼオライトだけでなく $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 脱硫触媒にも適用した¹⁰⁾。この検討の結果、 ^{129}Xe NMR は、Mo 担持量や硫化温度に対して敏感に変化し、 Al_2O_3 表面上の MoS_2 微結晶の形成状態を解析する手法となりうる事が示された。これは、Xe と Al_2O_3 表面上の MoS_2 微結晶との相互作用や衝突状態が ^{129}Xe NMR に即座に反映されるためと推察している。このこと

* To whom correspondence should be addressed.

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

Table 1 Elemental Analysis and Surface Properties of the Samples

Sample	Co [mass %]	Co/Mo [mol/mol]	Surface area [m ² /g]	Pore volume [ml/g]
Mo/Al ₂ O ₃	0	0	289	0.51
CoMo/Al ₂ O ₃	0.8	0.09	274	0.53
	2.2	0.26	266	0.52
	3.8	0.48	261	0.50
	5.7	0.71	253	0.48
	7.3	0.99	249	0.49

The molybdenum loading was ca. 13 mass% for all samples.

から、¹²⁹Xe NMRは、ゼオライトのように規則的なミクロ孔を有する物質だけでなく、Al₂O₃のようにミクロ孔が固体表面上に不規則に存在している物質にも十分に適用可能であるといえる。

さらに、過去の研究によれば、ゼオライト細孔内にNi²⁺などの常磁性物質が存在する場合、Xeとの磁気的な相互作用によって¹²⁹Xe NMRのピークがシフトすることが報告されている^{11),12)}。このことは、¹²⁹Xe NMRがCoMo/Al₂O₃脱硫触媒におけるCoの磁気的性質を分析する手段となりうることを示唆している。触媒上のCoの磁気的性質については、以前にTopsøeら^{3),13)}が磁化率測定により検討を行っているが、最近のOkamotoらによる同様の研究⁵⁾によれば、Co-Mo-S相を形成するCoが反強磁性的であるのに対し、Co₉S₈中のCoは反磁性的であることが報告されている。すなわち、触媒上にCo-Mo-S相が形成されるなど、Coの磁気的性質に変化が生じた場合、¹²⁹Xe NMRにおいてピークシフトが観測される可能性が考えられる。このことは、¹²⁹Xe NMRがCo-Mo-S相の分析にも適用可能であることを示唆している。したがって、我々は¹²⁹Xe NMRをMo/Al₂O₃脱硫触媒におけるCo添加効果の解析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、前報¹⁰⁾と同様に、押し出し成型されたAl₂O₃ (BET表面積340 m²/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Al₂O₃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。その後、マッフル炉にて空气中500℃で4 h焼成し、Mo/Al₂O₃触媒 (Mo担持量: 約13 mass%)を調製した。

つづいて、このMo/Al₂O₃触媒を用いて、Co担持量 (Co/Mo比)の異なる5種類のCoMo/Al₂O₃触媒を調製した。具体的には、濃度の異なる5種類の硝酸コバルト水溶液をMo/Al₂O₃触媒に含浸し、空气中常温で乾燥した。その後、マッフル炉にて空气中500℃で4 h焼成し、CoMo/Al₂O₃触媒を得た。Table 1に、調製した触媒の元素分析値および物性値を示す。

2.2. 前処理

試料の前処理は、前報¹⁰⁾と同様に行った。すなわち、試料1 gを硫化処理管に入れ、5 vol%の硫化水素を含む水素ガスを50 ml/minで流通させ、ヒーターを2.5℃/minで400℃まで昇温し、400℃で3 h保持して、試料の硫化処理を行った。その後、

試料を硫化処理管から大気に触れないようにNMR測定管に移送し、Xeガス吸着装置に接続して、引き続き以下に述べるXe吸着実験を行った。

2.3. ¹²⁹Xe NMR

まず、¹²⁹Xe NMR測定時のXe吸着圧 P をXe吸着量 N に変換するため、前処理した触媒の常温 (25℃)でのXe吸着等温線を測定した。その後、Xe吸着圧20～120 kPaの範囲で¹²⁹Xe NMR測定を常温にて行った。¹²⁹Xe NMRの測定装置には、日本電子製JNM-CMX-400を用いた。¹²⁹Xe NMRの測定条件は、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45°、繰り返し時間1 s、積算回数1000～4000とした。なお、¹²⁹Xe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⁾。

2.4. XPS

XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 測定装置にはリガク製XPS-7000を使用した。X線源には、MgK α 線を用い、管電圧10 kV、管電流30 mA、パルスエネルギー10 eV、積算回数20で、硫化処理した試料のMo 3dおよびS 2pのXPSを測定した。その後、得られたスペクトルの定量計算を行い、Mo⁴⁺/Mo (%), S/Mo (mol/mol), Mo/Al (mol/mol)を算出した。

2.5. XRD

XRD (X-ray diffraction) 測定装置には、リガク製RINT-2500Vを使用した。X線源には、CuK α 線を用い、管電圧50 kV、管電流300 mA、スキャンスピード2.0°/min、サンプリング幅0.02°で、硫化処理した試料のXRDパターンを測定した。

3. 結果と考察

3.1. ¹²⁹Xe NMRによる解析

Fig. 1に、Co担持量の異なるCoMo/Al₂O₃触媒およびHe雰囲気中673 Kで3 h乾燥処理したAl₂O₃担体の常温 (25℃)でのXe吸着等温線を示す。CoMo/Al₂O₃触媒のXe吸着等温線は、Al₂O₃担体と同様、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。CoMo/Al₂O₃触媒のXe吸着量は、Al₂O₃担体に比べて大きくなったものの、Co担持量に対してほとんど変化しなかった。一方、CoMo/Al₂O₃触媒の表面積はCo担持量の増加に伴い徐々に減少したが (Table 1), Xe吸着量とは相関しなかった。このことから、Xe吸着量はCo担持量や表面積ではなくAl₂O₃上のMoの有無に主に依存するものと考えられる。

Fig. 2に、調製したCoMo/Al₂O₃触媒の¹²⁹Xe NMRスペクト

◇: Co 0 mass% (Mo/Al₂O₃), △: Co 0.8 mass%, ○: Co 2.2 mass%, ×: Co 3.8 mass%, ◆: Co 5.7 mass%, ▲: Co 7.3 mass%, □: dried Al₂O₃.

Fig. 1 Xenon Adsorption Isotherms on Sulfided CoMo/Al₂O₃ Catalysts and Dried Al₂O₃ at 298 K (1 Torr = 133.322 Pa)

1. Co 0 mass% (Mo/Al₂O₃), 2. Co 0.8 mass%, 3. Co 2.2 mass%, 4. Co 3.8 mass%, 5. Co 5.7 mass%, 6. Co 7.3 mass%.

Fig. 2 ¹²⁹Xe NMR Spectra of Sulfided CoMo/Al₂O₃ Catalysts at Xenon Pressure of 120 kPa

ル (Xe吸着圧: 120 kPa) を示す。観測されたピークは1種類であり、Co担持量の増加に伴い徐々に低磁場側にシフトした。このピークは、Al₂O₃表面上のミクロ孔内を運動するXeに帰属される。したがって、この結果は触媒上のCo種がXeの電子状態に大きな影響を及ぼしていることを示している。ただし、ピーク幅はCo担持量に対してほとんど変化しなかった。この場合、ピーク幅はXeの運動の均一性と密接に関連している¹⁵⁾。すなわち、Xeの運動の不均一性が増すとピークはより幅広になる。したがって、この結果はCo担持量が増加してもXeの運動の均一性がさほど変化しないことを示唆している。この点は、Mo担持量の増加に伴いピーク幅が大きくなった前報の結果¹⁰⁾とは異なっている。Xe吸着量がCo担持量に依存しなかったFig. 1の結果を考慮すると、触媒表面上のCo種はXeの運動にさほど影響を及ぼさないものと考えられる。

Fig. 3に、これらの触媒における¹²⁹Xe NMR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を示す。前報¹⁰⁾および文献¹⁶⁾によれば、δはEq. (1)で表す

The numbers in the figure indicate the cobalt loading.

Fig. 3 Relationship between the Chemical Shift δ of the ¹²⁹Xe NMR Peak and the Amount of Adsorbed Xenon N on Sulfided CoMo/Al₂O₃ Catalysts

ことができる:

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

ここで、 δ_0 はXeと細孔壁との衝突や磁気的な相互作用などに起因し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相互作用に起因しNに対して反比例する項である。本研究では、この解釈に基づいて、Fig. 3に示した結果を次のように考察した。まず、CoMo/Al₂O₃触媒では、δはNの減少に伴い非直線的に変化した。このことから、Eq. (1)において δ_E は比較的大きいとみなすことができる。これは、 δ_0 および δ_{Xe} とは異なり、 δ_E のみが非直線的に変化する項であることによる。すなわち、Xeが触媒上のサイト(電場)と電子的に強く相互作用していることが分かった。この点に関しては、前報¹⁰⁾で述べたように、MoS₂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強い電場として作用し、Xeと強く相互作用しているためと考えられる。さらに、Co担持量2.2 mass%以上ではδの曲率がより大きくなった。これも、同様に δ_E の増大によるものであり、Xeの電子がCo種に強く引き付けられていることが考えられる。

さらに、これらの触媒では、Nの増加に伴ってδが増大する傾向が全く見られなかった。この結果は、Nに比例する項 δ_{Xe} が無視できるほど小さいことを示している。この理由としては、前報¹⁰⁾でも述べたように、Al₂O₃のような固体ではゼオライトとは異なりミクロ孔の容積がさほど大きくないことが挙げられる。すなわち、ミクロ孔が試料全体で規則的に形成されているゼオライトでは、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の原子数も必然的に多くなる。この場合、ミクロ孔内でXe同士の衝突が起こりやすいため、結果として δ_{Xe} がNの増加に伴って大きくなる傾向を示す。これに対し、ミクロ孔が表面上に不規則に存在しているAl₂O₃のような固体では、ミクロ孔の容積もさほど大きくないことから、ミクロ孔内に存在するXeもゼオライトに比べれば明らかに少ない。したがってこの場合では、ミクロ孔内においてXe同士の衝突が起こりにくくなり、結果として δ_{Xe} がNに対してほとんど変化しないものと考えられる。

3.2. Co/Mo比との関係

前節の考察に基づく、CoMo/Al₂O₃触媒の場合、前報¹⁰⁾で述べたMo/Al₂O₃触媒と同様に、Eq. (1)を以下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と電子的に強く相互作用しているサイトの性質に依存する定数である。前節で述べたように、ミクロ孔内においてXe同士の衝突が起こりにくい場合、 N に比例する項 δ_{Xe} はゼロとみなすことができる。さらに、 δ_e が N に反比例する項として再定義されることから、 δ は N に依存しない項 δ_0 と N に反比例する項 k/N の和として示すことができる。本研究では、この解釈に基づいて¹²⁹Xe NMRの結果をさらに解析した。具体的には、前報¹⁰⁾で述べたように、 δ を N に対してプロットしたFig. 3の結果がEq. (2)に従うと仮定して、Eq. (2)へのフィッティングにより δ_0 を算出した。このようにして得られた δ_0 をCoMo/Al₂O₃触媒のCo/Mo比 (mol/mol) に対してプロットした。その結果をFig. 4に示す。 δ_0 はCo/Mo比の増加に伴って徐々に大きくなり、Co/Mo=0.71で最大値を示した後、Co/Mo=0.99でやや減少した。これは、Xeの衝突状態などがCo/Mo比によって変化したことを示している。さらに、BansalとDybowskiの報告¹¹⁾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:

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

Fig. 4 Relationship between δ_0 Obtained from ¹²⁹Xe NMR Analysis and Co/Mo Ratio for Sulfided CoMo/Al₂O₃ Catalysts

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と細孔内の物質、たとえばCo²⁺との磁気的な相互作用に起因する項である。この理論的解釈をCoMo/Al₂O₃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 に関しては、Co担持量の増加に伴い表面積が徐々に減少しているものの、細孔容積がほとんど変化していないことや触媒調製時に担体として同一のAl₂O₃を使用していることを考慮すると、実際には各触媒間においてほとんど差異はないとみなすことができる。また、 δ_A に関しては、前報¹⁰⁾で述べたように、XeとAl₂O₃表面上に形成されたMoS₂微結晶との衝突状態が反映される項と考えられる。このことから、CoMo/Al₂O₃触媒の場合、 δ_A はMoS₂微結晶の形成状態に主に依存しているといえる。

この点について検討するため、触媒上のMoの状態をXPSにより分析した。これらの触媒のMo 3d XPSをFig. 5に、XPS測定結果より定量的に算出したMo⁴⁺/Mo (%), S/Mo (mol/mol), Mo/Al (mol/mol)をTable 2にそれぞれ示す。Mo 3d XPSでは、全ての触媒において、Mo⁴⁺の3d_{3/2}準位および3d_{5/2}準位に帰属される2種類のピークが約232 eV, 約229 eVにそれぞれ明確に現れた。また、Mo⁶⁺の3d_{3/2}準位に帰属されるピークは約236 eVに小さく現れた。なお、Mo⁶⁺の3d_{5/2}準位のピークは約233 eVに現れたが、Mo⁴⁺の3d_{3/2}準位のピークとほぼ重なった。ここで、各触媒間で結果を比較したところ、Co/Mo=0.99 (Co担持量7.3 mass%)でピークが若干ブロードとなったものの、Mo 3dのピークに大きな違いは見られなかった。この結果は、Moの

Fig. 5 Mo 3d XPS of Sulfided CoMo/Al₂O₃ Catalysts with Various Co/Mo Ratios

Table 2 Quantitative XPS Analysis of the Sulfided Catalysts

Catalyst	Co/Mo [mol/mol]	XPS analysis		
		Mo ⁴⁺ /Mo [%]	S/Mo [mol/mol]	Mo/Al [mol/mol]
Mo/Al ₂ O ₃	0.00	77.2	1.63	0.10
CoMo/Al ₂ O ₃	0.09	77.8	1.73	0.11
	0.26	78.9	1.69	0.11
	0.48	76.7	1.82	0.10
	0.71	76.1	1.85	0.10
	0.99	80.8	1.86	0.10

状態が各触媒間でほとんど変わらないことを示唆している。実際、Table 2に示した Mo^{4+}/Mo (%) および S/Mo (mol/mol) に関しても、 $\text{Co}/\text{Mo} = 0.99$ で Mo^{4+}/Mo が若干大きくなったものの、各触媒間で顕著な違いは見られなかった。さらに、 Mo/Al (mol/mol) も、各 Co/Mo 比ではほぼ同一の値となった。これらの結果より、 MoS_2 微結晶の形成状態は Co/Mo 比に対してほとんど変化していないと考えられる。実際、本研究では一種類の $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒に Co を添加して各触媒を調製していることから、この結果は妥当であるといえる。このことから、 MoS_2 微結晶の形成状態に主に依存する δ_A は Co/Mo 比によらずほぼ一定であるとみなすことができる。したがって、これらの触媒では、 δ_0 は主に δ_M に依存していると結論できる。

以上の解釈に基づくと、Fig. 4に示した δ_0 の変化は Co/Mo 比に伴って δ_M が徐々に変化しているためといえる。上述したように、 δ_M は Xe とサイトとの磁気的な相互作用に起因している。この点について、BansalとDybowskiは、 δ_M が磁化率に依存する項であると報告している¹¹⁾。これによれば、この場合 Co/Mo 比の増加に伴って磁化率が徐々に増大し、その結果として δ_M が大きくなったものと考えられる。触媒上の Co 種の磁化率に関しては、Topsøeらが以前に Co_9S_8 の磁化率が Co-Mo-S 相のそれに比べ極めて小さいことを報告している^{3), 13)}。また、最近Okamotoらも、 Co-Mo-S 相中の Co が反強磁性的であるのに対し、 Co_9S_8 の Co は反磁性的であると報告している⁵⁾。一般に、磁化率は、反磁性的な場合では負の値であるのに対し、反強磁性的な場合ではゼロ以上の値となる。したがって、反強磁性的である Co-Mo-S 相が形成された場合、試料全体での磁化率が増加し、結果として δ_M は大きくなる。このことから、 Co/Mo 比に伴う δ_0 の変化は、磁化率に依存する項 δ_M の増加によるものであり、反強磁性的な Co-Mo-S 相が徐々に形成されたことを強く示唆している。ただし、この点については Al_2O_3 の格子内に組み込まれた Co^{2+} も高い磁化を示すと報告されていることから¹³⁾、今後XPS等により触媒上の Co 種の同定を詳細に行う必要があると思われる。

一方、 $\text{Co}/\text{Mo} = 0.99$ で δ_0 がやや減少した理由としては、 Co が過剰となったため Co-Mo-S 相だけでなく反磁性的である Co_9S_8 も同時に形成されたことが考えられる。この考察は、Fig. 6に示した各触媒のXRDパターンの結果と一致している。すなわち、 Co_9S_8 の(311)面、(440)面に帰属される $2\theta = 30^\circ$ 、 $2\theta = 52^\circ$ の2種類のXRDピークは、 $\text{Co}/\text{Mo} = 0 \sim 0.48$ ではほとんど観測されなかったのに対し、 $\text{Co}/\text{Mo} = 0.71$ で小さく現れ、 $\text{Co}/\text{Mo} = 0.99$ で著しく増大した。この結果は、 $\text{Co}/\text{Mo} = 0.71 \sim 0.99$ で Co_9S_8 の形成が著しく進行したことを示している。このように反磁性的な Co_9S_8 が形成された場合、試料全体での磁化率が低下するため、結果として δ_M も減少することが予測される。このことが、 $\text{Co}/\text{Mo} = 0.99$ で δ_0 が減少した主な理由であると現在考えている。

これらの結果は、Wivelらが以前に報告したメスバウアー発光分光スペクトルによる結果¹⁷⁾とよく一致している。この報告によれば、 $\text{Co}/\text{Mo} \leq 0.8$ では Co-Mo-S 相が Co/Mo 比に伴って徐々に増加するのに対し、 $\text{Co}/\text{Mo} > 0.8$ では Co が過剰となるため Co_9S_8 が著しく増加している。この Co/Mo 比に対する Co-Mo-S 相の量的な変化がFig. 4に示した δ_0 の変化とほぼ符合

Fig. 6 XRD Patterns of Sulfided $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts with Various Co/Mo Ratios

している。このことから、 ^{129}Xe NMRにより算出された δ_0 は触媒上における Co-Mo-S 相の形成状態をよく反映しているものと考えられる。このことは、 ^{129}Xe NMRが $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 脱硫触媒の活性サイトとされる Co-Mo-S 相の形成状態を分析する有力な手法となりうることを示唆している。

4. 結 論

本研究では、 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 脱硫触媒における Co 添加効果の解析に ^{129}Xe NMRを適用することを試みた。その結果、以下に示す知見が得られた。

- (1) Xe 吸着量および ^{129}Xe NMRスペクトルのピーク幅は Co 担持量に対してほとんど変化しなかった。この結果は、触媒表面の Co 種が Xe の運動にさほど影響を及ぼさないことを示唆している。
- (2) ^{129}Xe NMRのピークの化学シフト δ は Xe 吸着量に対して非直線的に変化した。これは、 Xe が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考えられる。また、 Co 担持量2.2 mass%以上で δ の曲率がより大きくなった点については、 Xe の電子が Co 種に強く引き付けられていることが考えられる。
- (3) 理論式へのフィッティングにより求めたパラメーター δ_0 は、 Co/Mo 比の増加に伴って徐々に大きくなり、 $\text{Co}/\text{Mo} = 0.71$ で最大値を示した。これは、磁化率に依存する項 δ_M の増加によるものであり、反強磁性的な Co-Mo-S 相が徐々に形成されたことを強く示唆している。
- (4) $\text{Co}/\text{Mo} = 0.99$ では δ_0 がやや減少した。この理由としては、反磁性的な Co_9S_8 の形成に伴う試料全体の磁化率の低下により、 δ_M が減少したことが推測される。

以上の結果は、 ^{129}Xe NMRが $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 脱硫触媒の活性サイトとされる Co-Mo-S 相の形成状態を分析する有力な手法となりうることを示唆している。

References

- 1) Topsøe, H., Clausen, B. S., Candia, R., Wivel, C., Mørup, S., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **90**, 1189 (1981).
- 2) Topsøe, N.-Y., Topsøe, H., *J. Catal.*, **84**, 386 (1983).
- 3) Topsøe, H., Candia, R., Topsøe, N.-Y., Clausen, B. S., Topsøe, H., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **93**, 783 (1984).
- 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) Okamoto, Y., Kawabata, T., Kubota, T., Hiromitsu, I., *Chem. Lett.*, **32**, 1150 (2003).
- 6) Raybaud, P., Hafner, J., Kresse, G., Kasztelan, S., Toulhoat, H., *J. Catal.*, **190**, 128 (2000).
- 7) Hagiwara, K., Ebihara, T., Ohno, Y., Yamada, H., Yamamoto, Y., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **41**, (6), 393 (1998).
- 8) Hagiwara, K., *Shokubai (Catalysts & Catalysis)*, **44**, 207 (2002).
- 9) Hagiwara, K., Ebihara, T., Urasato, N., Ozawa, S., Nakata, S., *Appl. Catal. A: General*, **249**, 213 (2003).
- 10) Hagiwara, K., Ebihara, T., Urasato, N., Fujikawa, T., *J. Petrol. Inst.*, **48**, (2), 84 (2005).
- 11) Bansal, N., Dybowski, C., *J. Phys. Chem.*, **92**, 2333 (1998).
- 12) Gedeon, A., Bonardet, J. L., Ito, T., Fraissard, J., *J. Phys. Chem.*, **93**, 2563 (1989).
- 13) Topsøe, H., Topsøe, N.-Y., Sørensen, O., Candia, R., Clausen, B. S., Kallesøe, S., Pedersen, E., Nevald, R., *ACS Symp. Ser.*, **279**, 235 (1985).
- 14) Jameson, A. K., Jameson, C. J., Gutowski, H. S., *J. Chem. Phys.*, **59**, 4540 (1973).
- 15) Ito, T., *Zeolite News Lett.*, **6**, 5 (1989).
- 16) Fraissard, J., Ito, T., *Zeolites*, **8**, 350 (1988).
- 17) Wivel, C., Candia, R., Clausen, B. S., Mørup, S., Topsøe, H., *J. Catal.*, **68**, 453 (1981).

要 旨

^{129}Xe NMR による $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 脱硫触媒の解析 (第2報) Co 添加効果

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

^{129}Xe NMR を用いて, $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 脱硫触媒における Co 添加効果について検討を行った。 Xe 吸着量および ^{129}Xe NMR のピーク幅は Co 担持量に対してほとんど変化しなかった。この結果は, 触媒表面上の Co 種が Xe の細孔内での運動にさほど影響を及ぼさないことを示している。 ^{129}Xe NMR のピークの化学シフト δ は Xe 吸着量に対して非直線的に変化した。これは, Xe と配位不飽和な陰イオン欠陥サイトとの強い相互作用によるものと考えられる。なお, Co 担持量 2.2 mass% 以上で δ の曲率がより大きくなった点は, Xe の電子が Co 種に強く引き付けられて

いることを示唆している。さらに, 理論式へのフィッティングにより求めたパラメーター δ_0 は, Co/Mo 比に伴って徐々に大きくなり, Co/Mo = 0.71 で最大値となった。これは, 磁化率に依存する項 δ_M の増加によるものであり, 反強磁性的な Co-Mo-S 相が形成されたことを強く示唆している。一方, Co/Mo = 0.99 で δ_0 がやや減少した点は, 反磁性的な Co_9S_8 の形成に伴う試料全体の磁化率の低下に起因していると考えられる。以上のことから, ^{129}Xe NMR が $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 脱硫触媒上の Co-Mo-S 相の形成状態の分析に有用であることが示された。