[一般論文]

Co-Mo 系脱硫触媒調製時におけるキレート剤の添加効果 —脱硫活性と表面組成に対する NTA (ニトリロ三酢酸)の添加効果—

清水 健博, 笠原 清司, 清原 哲也, 河原 幹, 山田 宗慶*

東北大学工学部分子化学工学科, 980-77 仙台市青葉区荒巻字青葉

(平成 7 年 2 月 15 日受理)

含浸液にキレート剤として NTA を添加して Co-Mo/Al₂O₃ を調製し, Co/Mo 比や焼成処理の有無を変えたときの水素化脱硫 (HDS) 活性, 表面金属組成の変化を調べた。NTA の添加によってベンゾチオフェンの HDS 反応に対する触媒活性は約 20% 向上した。Co/Mo 比を変えて調製した触媒の活性試験の結果から, Co の添加量を増していくと Co/Mo 比で約 0.3 までは同一の高活性サイトが形成され, それ以上では活性の低い表面 Co 種が形成されると推定された。また, NTA の添加は高活性サイトの形成に寄与し, 結果として高活性サイトの数を増加させるものと考えられた。硫化処理前に焼成処理を施すことにより, NTA 添加による HDS 活性の向上は約半分に低下した。硫化処理前の触媒前駆体について XPS 測定を行った結果, 焼成処理を施さなかった場合の表面近傍の Co 濃度は, NTA を添加した方が添加しなかった場合よりも高かった。すなわち, NTA は Co の表面濃度を上げる働きを持ち, これが HDS 活性の向上に寄与している可能性がある。

1. 緒 言

Mo は様々な反応に触媒活性を示し, 工業プロセス触媒として欠くことのできない金属である。中でも Mo を Al₂O₃ 上に高分散担持し硫化した触媒は水素化脱硫 (HDS) 触媒として工業的に広く用いられており, 助触媒成分として Co や Ni を添加することによって活性の向上が図られている。

近年, Co-Mo 系触媒について EXAFS を用いた詳細な検討がなされ, 活性相構造として Co が MoS₂ 様の微結晶のエッジ部分に Mo をふさぐ形で位置し, Co は 5 ないし 6 個の S と配位しているとするものが提案されている¹⁾。この構造は, 先に Topsøe ら^{2),3)} によって提唱されていた, いわゆる Co-Mo-S 相を支持するもので, より具体的なイメージを与えてくれている。さらに, 最近の報告では硫化 Co-Mo/Al₂O₃ 上の Mo スラブの積層形態が活性と関連することが示唆されている⁴⁾。Co-Mo 系に限らず, NiMo 系⁵⁾ や NiW 系⁶⁾ においても同様な検討が行われており, Co-Mo-S 相に対応する Ni-Mo-S 相や Ni-W-S 相の存在が示されている。

これらの研究では, 含浸液調製時に NTA (ニトリロ三酢酸) を添加している^{1),4),5)} ことが特徴で, この試薬の添加は Co-Mo-S 相の選択的な形成をもたらすとメスバウアー分光法の結果から推定されている⁷⁾。NTA を用いて調製された触媒は脱硫活性の面でも優れており, Al₂O₃^{4),7),8)}, SiO₂^{4),7)}, 活性炭^{1),4),7)} のいずれを担体として用いた場合でもチオフェンの脱硫活性が向上し, 特に活性炭を担体とした場合に高活性となることが報告されている^{4),7)}。触媒前駆体の調製時に NTA のような添加剤を用いることで, 最終的な硫化物触媒の活性相の種

類を制御できるならば, 活性相構造や活性発現機構の解明, あるいは高活性触媒の調製方法の提供といういずれの点においても, 非常に興味深い。しかしながら, 含浸時の NTA の添加効果は常圧でのチオフェンの反応で確認されているだけで, 高压条件下では未だ検討されておらず, また各成分の比率と脱硫活性や触媒表面状態との関連等, 系統的な実験結果は明らかにされていない。したがって, NTA の添加が脱硫活性に与える影響を触媒表面構造と関連させて検討することは意義のあることと思われる。

本研究では, 含浸時に NTA を添加して調製した硫化 Co-Mo/Al₂O₃ の脱硫活性を Co/Mo 比を変えて系統的に検討し, 触媒表面状態との関連についての知見を得ることを目的とした。従来, NTA の添加効果は EXAFS 測定のためにモデル的に検討されているだけなので, ここでは工業的な意味を考慮して, 担体としては γ -Al₂O₃ を用い, また活性試験においては反応原料はベンゾチオフェン (以下, BT と略記する), 反応条件は 270°C-5 MPa として検討した。触媒表面状態の測定には, XPS を硫化処理前の触媒前駆体に対して用いた。また, 活性相の形成過程についての知見を得るために, NTA 添加後の焼成の有無の影響についても検討した。

これまでに, Mo 錯体を用いた触媒調製が, たとえば岡本ら^{9)~11)}, 加部ら¹²⁾ によって検討されている。本研究はこれらの研究とも関連すると考えられる。

2. 実 験

2.1. 触媒調製

触媒は全て含浸法 (incipient wetness 法) で調製した。担体には 60~100 mesh にふるい分けした γ -Al₂O₃ (日本ケッチェン社製, 比表面積 333 m²/g) を用いた。試薬類は市販のもの

* 連絡先

Table 1 Composition and HDS Activity of Catalysts

Catalyst	Composition			HDS Activity			
	MoO ₃ [wt %]	CoO [wt %]	Co/Mo [atom/atom]	Mo content ^{a)} [μmol]	BT conversion ^{b)} [%]	EB yield ^{b)} [%]	EB/(EB+DHBT) ^{b)}
NTA-CoMo	9.2	2.7	0.57	32.7 ^{c)}	54.5 ^{c)}	39.4 ^{c)}	0.73 ^{c)}
	9.1	2.7	0.57	32.6 ^{d)}	56.4 ^{d)}	41.6 ^{d)}	0.75 ^{d)}
	9.3	1.6	0.32	33.5	53.3	37.5	0.71
	9.2	1.5	0.32	32.6	49.3	32.9	0.68
	9.3	1.0	0.20	34.0	41.2	25.9	0.64
	9.4	0.5	0.10	33.8	31.1	15.9	0.52
	9.4	0.0	0.00	29.5	18.8	4.5	0.24
Co-Mo	9.2	2.7	0.57	34.8	51.2	36.1	0.71
	9.2	2.8	0.59	34.5	55.8	40.6	0.74
	9.3	1.6	0.32	34.6	45.6	30.7	0.68
	9.3	1.5	0.32	35.8	48.2	32.0	0.67
	9.4	1.0	0.20	34.1	37.6	22.4	0.60
	9.4	0.5	0.10	34.0	27.9	13.5	0.49
	9.5	0.0	0.00	31.3	19.7	5.1	0.26

a) Mo content in used catalyst. b) Results obtained in H₂ stream. c) The mean value of 4 runs. d) The mean value of 2 runs.

を特に精製せずそのまま用いた。

NTA 添加 Co-Mo/Al₂O₃ (以下, NTA-CoMo と略記する) :

NTA, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O の所定濃度の均一水溶液を調製し, この水溶液を γ-Al₂O₃ に必要量滴下して含浸させた後, 空气中 120°C で一晩乾燥させた。これを必要に応じて 520°C で 12 時間焼成した。

Co-Mo/Al₂O₃ (以下, Co-Mo と略記する) :

γ-Al₂O₃ に所定濃度の (NH₄)₆Mo₇O₂₄ 水溶液を必要量滴下して含浸させた後, 空气中 120°C で一晩乾燥させ Mo/Al₂O₃ を得た。これに所定濃度の Co(NO₃)₂ 水溶液を必要量滴下して含浸させた後, 空气中 120°C で一晩乾燥させた。これを必要に応じて 520°C で 12 時間焼成した。

今回調製した触媒の組成を Table 1 に示す。各触媒は Mo の担持量を MoO₃ 換算で 9.0~9.5 wt% と, ほぼ一定になるように調製した。Co/Mo 比の異なる触媒は, NTA-CoMo, Co-Mo ともに Mo 量を一定とし Co 量を変えることによって調製した。この際, NTA-CoMo における NTA の添加量は Mo に対してモル比で 1.2 倍とした。各触媒中に含まれる金属量は, 調製時に使用した試薬量から算出した。

2.2. 活性試験

活性試験は高圧固定床流通式装置を用いて BT の HDS 反応を行った。担持金属量がほぼ一定となるように触媒 50~60 mg を精秤 (せいひょう) し, ガラスビーズを希釈材として反応器に充てん後, 硫化前処理を既報¹³⁾ と同様に 400°C, 1 MPa, 5% 硫化水素/水素混合気流中 (流量=400 ml/min) の条件で 2 時間行った。反応は, 温度を 270°C としたほかは既報¹³⁾ と同様に, 5 MPa, 水素中あるいは 5% 硫化水素/水素混合気流中 (流量=300 ml/min) の条件で各 3 ないし 4 時間, 5 mol% BT/n-ドデカン (送液量=0.3 ml/min) を原料として行った。生成物の分析は液体生成物を捕集してガスクロマトグラフ装置 (島津 GC-14A) を用いて行った。

生成物の大部分はチオフェン環が水素化された 2,3-ジヒドロベンゾチオフェン (以下, DHBT と略記する) と脱硫生成物

のエチルベンゼン (以下, EB と略記する) であった。したがって, 以下の議論では DHBT 収率と EB 収率の合計量を BT 転化率とし, EB 収率/(EB 収率+DHBT 収率) の値をその BT 転化率での脱硫選択性とした。また, 担持金属量あたりの EB 収率を脱硫活性の指標とした。

2.3. XPS

硫化処理前の触媒を Mg 陽極を備えた XPS 装置 (島津 ESCA-750) を用いて測定した。帯電補正は担体 Al₂O₃ 由来の Al 2p の束縛エネルギー (BE) を 74 eV として行った。表面近傍の Co 濃度の指標には Co 2p レベル, Mo 3d レベルの各ピーク面積の比 (Co 2p レベル/Mo 3d レベル) を用いた。Co 2p レベルに現れる酸素のオージェ電子 (O KLL) の寄与は考慮していない。

3. 結果と考察

3.1. 活性試験

3.1.1. 脱硫活性に対する NTA の添加効果

NTA の添加効果を確認するために, NTA-CoMo あるいは Co-Mo にそれぞれ硫化前処理を施した後, BT の脱硫反応による活性試験を行った。ただし, どちらの触媒も焼成処理は施していない。結果を Fig. 1 に, 反応雰囲気の水素とした場合と硫化水素/水素混合ガスとした場合の両方について示す。Co/Mo 比は今回の実験中, NTA-CoMo で脱硫活性 (担持金属 (Co+Mo) 量あたりの EB 収率) が最も高かった Co/Mo=0.32 とした。

NTA-CoMo では Co-Mo と比較して BT 転化率 (EB 収率+DHBT 収率) で約 17%, EB 収率では約 21% の向上が認められ, 調製時に NTA を添加することによって高圧条件下でも硫化 Co-Mo/Al₂O₃ 触媒の活性が向上することが確認された。

これまでに, Mo 系触媒の脱硫活性を向上させるための方法の一つとして, Mo 錯体を用いた触媒調製がいくつか試みられている。たとえば岡本ら⁹⁾ は, Mo(CO)₆ を Al₂O₃ に吸着担

■, EB yield; □, DHBT yield; Co/Mo = 0.32 (atom/atom); uncalcined.

Fig. 1 Normalized Yields of EB and DHBT

持した触媒が通常の $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ と比較して約 1.5 倍のチオフェンの HDS 活性 (常圧, 400°C) を示すことを報告している。また彼ら^{10),11)} は, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ をゼオライト, 特に KY に吸着担持した場合には, Mo あたりのチオフェンの HDS 活性 (常圧, 400°C) が通常の $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ と比較して 3 倍以上になることも報告している。加部ら¹²⁾ は, Mo のアニオン性カルボニル錯体を用いて含浸法によって調製した Al_2O_3 担持 Mo 触媒が, 通常の $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ と比較してジベンゾチオフェンの HDS 反応 ($50 \text{ kg}/\text{cm}^2$, 300°C) に対して約 13% 高い活性を示すことを報告している。Co-Mo 系触媒では, 岡本ら¹¹⁾ によって $\text{Mo}(\text{CO})_6$ を Al_2O_3 に吸着担持後硫化処理したものに $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ を吸着担持させたものが検討されており, 通常の含浸法によって調製された Co-Mo/ Al_2O_3 と比較して, チオフェンの HDS 反応 (20 kPa , 400°C) に対する最大活性 (Mo 原子あたり) は約 2 倍となることが報告されている。反応条件や反応原料の違いはあるものの, 本研究における NTA の活性向上効果は上記研究結果のものに匹敵するものと言える。

3. 1. 2. 脱硫活性に対する Co/Mo 比の影響

NTA 添加による Co-Mo 系触媒の活性向上の理由は, Co と Mo が相互作用した高活性サイトの選択的な形成によるものと推定されている⁴⁾ が, NTA を添加したときの各成分の比率と脱硫活性や触媒表面状態との関連等, 系統的な実験結果は明らかにされていない。そこで, NTA-CoMo における Co/Mo 比と脱硫活性との関係を明らかにするため, Mo 量一定で Co 量を変えて調製した異なる Co/Mo 比の NTA-CoMo および Co-Mo について BT の脱硫反応を行った。Fig. 2 に Co/Mo 比に対する脱硫活性 (担持金属量あたりの EB 収率) を示す。Co/Mo 比=0.3~0.4 付近で EB 収率が頭打ちになり, その後は減少傾向にあることが分かる。また, Co を含まない場合 ($\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{NTA-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) を除いてどの Co/Mo 比でも NTA-CoMo の方が Co-Mo よりも高活性であることから, 少なくとも今回検討した Co/Mo 比の範囲内で Co と Mo が共存する場合には, NTA の添加が脱硫活性の向上に寄与していると言える。さらに, Co を含まない場合, すなわち $\text{NTA-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ では担持金属 (Mo) あた

○, NTA-(Co)Mo/ Al_2O_3 ; △, (Co)Mo/ Al_2O_3 ; open, in H_2 ; full, in 5% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$; uncalcined.

Fig. 2 EB Yield per Supported Metal as a Function of Co/Mo Ratio

○, NTA-CoMo/ Al_2O_3 ; △, CoMo/ Al_2O_3 ; open, in H_2 ; full, in 5% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$; uncalcined.

Fig. 3 Increment of EB Yield per Co Added as a Function of Co/Mo Ratio

りの EB 収率は同じであり, NTA の添加効果は Mo 単独の場合には発現しないことが分かる。NTA の添加効果は水素気流中でより顕著であり, 脱硫活性の向上率は約 11~21% であった。硫化水素/水素混合気流中においても水素気流中に比べるとやや小さいながらも NTA の添加効果が認められた。

3. 1. 3. Co の促進効果に対する Co/Mo 比の影響

NTA-CoMo 触媒において Co がどのような役割を果たしているのかを理解するために, Co/Mo 比を変えたときの“Co あたりの脱硫活性”を Fig. 3 に示す。ここで“Co あたりの脱硫活性”とは, Fig. 2 の Co/Mo=0 の場合, すなわち $\text{NTA-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ での脱硫活性 (担持金属 (Mo) 量あたりの EB 収率) を, NTA-CoMo と Co-Mo での脱硫活性 (担持金属 (Co+Mo) 量あたりの EB 収率) からそれぞれ差し引いた値を Co あたりに換算したものを意味する。NTA-CoMo の方が Co-Mo よりも“Co あたりの脱硫活性”が高く, 添加した Co が効率的に使われていると言える。ま

た、全般的に Co/Mo 比が小さい方が Co が効率的に使われていることが分かる。ただしこの点に関連して、Topsøe ら¹⁴⁾ は吸着 NO の IR 測定の結果から硫化 Co-Mo/Al₂O₃ では Co が Mo サイトを覆う形で位置すると推測しており、また当研究室でも前処理の影響に関連して同様の結果を得ている¹⁵⁾。このことを考慮すると、上記の“Co あたりの脱硫活性”の計算においては Co に覆われた Mo も活性に寄与していることになり、したがって Co/Mo 比の大きい領域ほど Mo の脱硫活性に対する寄与を過剰に見積もっていると考えられる。

Bouwens ら⁴⁾ によれば、NTA を添加して調製した Co-Mo/Al₂O₃ では、Mo 量一定で Co 量を増やした場合、Co/Mo 比=0.32 までは高活性相 (Co-Mo-S type II) が選択的に形成され、その後は低活性相 (Co-Mo-S type I) が形成されるため、チオフェンの HDS 反応における Co あたりの活性は Co/Mo 比=0.32 が最も高いとされている。しかし、特殊な高活性相が Co/Mo 比=0.32 まで選択的に形成されるのであれば、その間の Co あたりの活性は等しくなるはずである。今回の NTA-CoMo での活性試験の結果は、上記の脱硫活性に対する Mo の寄与を過剰に見積もっているという可能性を考慮すれば、Co/Mo=0.32 までは“Co あたりの脱硫活性”はほぼ一定であるといえることがきよう。したがって、Co の添加によって生じる新たな活性種は Co/Mo 比が約 0.3 までは同一かつ高活性であると推測され、また Co/Mo 比がそれ以上大きくなると、たとえば Mo と相互作用していない低活性な表面 Co 種が形成され始めることが示唆される。

3. 1. 4. 脱硫選択性

同一触媒について同一条件下で SV のみを変えて活性試験を行った場合、BT 転化率と脱硫選択性 (EB 収率/(EB 収率+DHBT 収率)) との間にはその触媒特有の相関がある^{16),17)}。たとえば、Co-Mo/Al₂O₃ は脱硫選択性が高く、その値は BT 転化率の増加に伴って若干増加する傾向にある。Mo/Al₂O₃ でも同様の傾向があるが、脱硫選択性は低い (Fig. 4)。したがって、ある触媒系についてこの関係を調べ、既に相関が明らかな触媒と比較することによって、その触媒系の活性サイトの平均的な性質について知見を得ることができる。Fig. 4 に、今回行った各活性試験での BT 転化率と脱硫選択性の関係をまとめて示すとともに、参照のために自製の Co-Mo/Al₂O₃ および Mo/Al₂O₃ (いずれも焼成品) の反応温度 300°C における結果を併せて示す。今回の活性試験は Co/Mo 比の異なるいくつかの触媒を用いているため、参照として示した 2 種類の触媒のようにこの配の小さな曲線とはならない。Co/Mo 比の大きなものは Co-Mo/Al₂O₃ の性質を示し、Co/Mo 比が小さくなるに従って BT 転化率、脱硫選択性ともに減少し、最終的には Mo/Al₂O₃ の性質を示すようになる。Fig. 4 には NTA-CoMo, Co-Mo, およびそれぞれを焼成したものをまとめて示しているが、これらが全て同一の曲線上に乗ることから、Co/Mo 比の変化に伴う活性サイトの平均的な性質の変化の過程は NTA 添加や焼成処理の有無によらずほとんど同一であるものと推察される。

水素気流中での脱硫選択性と硫化水素/水素混合気流中での脱硫選択性との比を Co/Mo 比に対してプロットしたものが Fig. 5 である。各触媒において BT 転化率が異なるので厳密

○, NTA-CoMo/Al₂O₃; △, Co-Mo/Al₂O₃; □, (NTA-) Mo/Al₂O₃; open, in H₂; full, in 5% H₂S/H₂; ⊙, CoMo/Al₂O₃ and ⊠, Mo/Al₂O₃ are data from ref. 16, at 300°C.

Fig. 4 Relationship between BT Conversion and EB Selectivity over Various Catalysts

○, NTA-(Co) Mo/Al₂O₃; △, (Co) Mo/Al₂O₃; uncalcined.

Fig. 5 Ratio of EB Selectivity in 5% H₂S/H₂ and That in H₂ as a Function of Co/Mo Ratio

な議論はできないが、この図は Co/Mo 比による活性サイトの平均的な性質の変化を別の形で表しているといえる。Co/Mo=0、つまり Co を全く含まない場合から Co/Mo=0.32 までの間で脱硫選択性の比が増加しており、その後はほとんど変化していない。すなわち、NTA-Mo/Al₂O₃ や Mo/Al₂O₃ とは異なる高活性サイトが Co の添加によって形成され、Co/Mo 比が約 0.3 付近で一様な高活性サイトが形成されたものと推察される。これは NTA-CoMo, Co-Mo のいずれの場合でも同じである。しかし、NTA-Mo/Al₂O₃ や Mo/Al₂O₃ の活性サイトがそのまま残っているのかそれとも新たな高活性サイトに置き換わってしまったのかは明らかではない。この図はまた、当研究室で明らかにした Co の助触媒作用の側面、すなわち硫化水素による抑制作用を緩和する働き¹⁸⁾ が発現する過程を見ているとも言える。

■, uncalcined; □, calcined.

Fig. 6 Effect of Calcination on HDS Activity for Several Catalysts

以上のように NTA-CoMo と Co-Mo との間に脱硫選択性の違いは認められず、したがって Co の添加によって生じる高活性サイトの性質は同様であると考えられる。それにもかかわらず NTA の添加の有無によって脱硫活性に差が生じるのは、高活性サイトの量の違い、すなわち NTA の添加によって高活性サイトが効率的に生成したためであると推察される。

3. 1. 5. 脱硫活性に対する焼成の影響

NTA を添加して調製した Co-Mo 系触媒を用いた従来の報告では、一般に硫化処理前に施される焼成処理を行っていない。焼成処理を行わない理由は、硫化処理前に Co-Mo-NTA 錯体が分解するのを防ぐためである⁸⁾ という記述はあるものの、その詳細については明らかではない。焼成処理の有無がその後の硫化処理による活性相の形成にどのような影響を持つのか、興味深いところである。

Fig. 6 に、硫化処理前に焼成を施した場合と施さなかった場合の各触媒の脱硫活性 (担持金属量あたりの EB 収率) を示す。Co-Mo では硫化処理前の焼成の有無による脱硫活性の違いは認められなかったが、Co を含まない NTA-Mo/Al₂O₃ と Mo/Al₂O₃ では焼成処理を施したものの方が脱硫活性がやや高い傾向があった。一方、これらの触媒とは明らかに異なり、NTA-CoMo では硫化処理前に焼成処理を施すことによって脱硫活性が低下し、NTA の添加効果は約半分になった。

硫化処理前に焼成処理を施すことによって NTA の添加効果が低下するというこの現象は、Co-Mo 系脱硫触媒における高活性サイトの形成過程を考える上で重要な知見になるとと思われる。

3. 2. XPS

硫化処理前の触媒前駆体に関して表面近傍の金属組成について調べるため、XPS 測定を行った。実際には触媒は硫化処理を施した後に使用されるため、触媒の表面状態を観測しているとは言えないが、Co-Mo 系脱硫触媒における高活性サイトの形成過程を議論する上で重要な知見である。

Fig. 7 に、Co/Mo 比を変えて調製した各触媒前駆体の表面近傍の Co 濃度を示す。焼成処理を施していないものに関しては、NTA-CoMo の方が Co-Mo よりも、今回検討した全ての

○, NTA-CoMo/Al₂O₃; △, Co-Mo/Al₂O₃; open, uncalcined; full, calcined; before sulfidation.

Fig. 7 Co Concentration Obtained by XPS as a Function of Co/Mo Ratio

Co/Mo 比にわたって Co 濃度が高いことが分かる。NTA-CoMo では Co と Mo は同時に含浸されているのに対して、Co-Mo では Mo, Co の順に含浸されており、単純に考えると Co-Mo の方が NTA-CoMo よりも Co 濃度が高くなるように思われるが、今回の XPS の結果はそれとは逆の傾向を示した。この結果から、NTA が Co を表面近傍に多く露出させる何らかの役割を担っていることが推察される。一方、焼成処理を施したものでは NTA-CoMo と Co-Mo との間に明確な差異は認められなかった。

これらの XPS 測定の結果と焼成処理を施さずに硫化処理した NTA-CoMo の脱硫活性が高いという活性試験の結果との間に直接的な相関があるか否かは明らかではないが、非常に興味深い問題である。今後はこの問題を明らかにするために、硫化処理前の触媒前駆体の表面構造が硫化処理後の触媒の表面構造に与える影響を、活性と関連させて検討することが重要であると思われる。

4. 結 言

キレート剤として NTA を添加して Co-Mo/Al₂O₃ 脱硫触媒を調製し、Co/Mo 比や焼成処理の有無を変えたときの HDS 活性、表面金属組成の変化を調べた。得られた主な知見を以下にまとめて示す。

- 1) NTA の添加はベンゾチオフェンの脱硫反応に対する CoMo/Al₂O₃ の活性を約 20% 向上させる効果がある。
- 2) NTA 添加による脱硫活性の向上は硫化処理前に焼成処理を施すことにより約半分に低下する。
- 3) Co の添加量を増していくと Co/Mo 比で約 0.3 までは同一の高活性サイトが形成され、それ以上では活性の低い表面 Co 種が形成される。
- 4) 硫化処理前の触媒前駆体について XPS 測定を行った結果、NTA 添加によって表面 Co 濃度の増加傾向が認められた。このことが硫化処理後の HDS 活性の向上に寄与している可能性がある。
- 5) NTA の添加は高活性サイトの選択的な形成に寄与し、結

果として高活性サイトの数を増加させる。

本研究の一部は、通商産業省「石油精製・利用高度化技術開発費等補助金」をもって（財）石油産業活性化センターが委託した（社）石油学会の研究事業として行われたものである。

References

- 1) 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).
- 2) Topsøe, H., Clausen, B. S., Candia, R., Wivel, C., Mørup, S., *J. Catal.*, **68**, 433 (1981).
- 3) Topsøe, H., Clausen, B. S., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **26**, (3&4), 395 (1984).
- 4) Bouwens, S. M. A. M., van Zon, F. B. M., van Dijk, M. P., van der Kraan, A. M., de Beer, V. H. J., van Veen, J. A. R., Koningsberger, D. C., *J. Catal.*, **146**, 375 (1994).
- 5) Louwers, S. P. A., Prins, R., *J. Catal.*, **133**, 94 (1992).
- 6) Louwers, S. P. A., Prins, R., *J. Catal.*, **139**, 525 (1993).
- 7) van Veen, J. A. R., Gerkema, E., van der Kraan, A. M., Knoester, A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1684 (1987).
- 8) van Veen, J. A. R., Gerkema, E., van der Kraan, A. M., Hendriks, P. A. J. M., Beens, H., *J. Catal.*, **133**, 112 (1992).
- 9) Maezawa, A., Kitamura, M., Wakamoto, K., Okamoto, Y., Imanaka, T., *Chem. Express*, **3**, 1 (1988).
- 10) Okamoto, Y., Maezawa, A., Kane, H., Imanaka, T., *J. Mol. Catal.*, **52**, 337 (1989).
- 11) Okamoto, Y., Imanaka, T., *Sekiyu Gakkaishi*, **36**, (3), 182 (1993).
- 12) Ishihara, A., Azuma, M., Matsushita, M., Kabe, T., *Sekiyu Gakkaishi*, **36**, (5), 360 (1993).
- 13) Yamada, M., Shi, Y.-L., Obara, T., Sakaguchi, K., *Sekiyu Gakkaishi*, **33**, (4), 227 (1990).
- 14) Topsøe, N.-Y., Topsøe, H., *J. Catal.*, **84**, 386 (1983).
- 15) Yamada, M., Kasahara, S., Kawahara, K., "New Aspects of Spillover Effect in Catalysis," eds. by Inui, T., Fujimoto, K., Uchijima, T., Masai, M., Elsevier, Amsterdam (1993), p. 349-352.
- 16) Kasahara, S., Shi, Y.-L., Zou, J., Kawahara, K., Yamada, M., *Sekiyu Gakkaishi*, **37**, (2), 194 (1994).
- 17) Kasahara, S., Kawahara, K., Yamada, M., Proceedings of The 37th Research Meeting of Jpn. Petrol. Inst., Zao, 1991, p. 44.
- 18) Shi, Y.-L., Kasahara, S., Yamada, M., Proceedings of The 36th Research Meeting of Jpn. Petrol. Inst., Tokyo, 1991, p. 13.

Summary

Effects of Chelating Agents as Additives on Preparation of Co-Mo Hydrosulfurization Catalysts —The Effect of NTA (nitrilotriacetic acid) Addition on Hydrosulfurization Activity and Surface Composition—

Takehiro SHIMIZU, Seiji KASAHARA, Tetsuya KIYOHARA, Kan KAWAHARA,
and Muneyoshi YAMADA

Dept. of Molecular Chemistry and Engineering, Faculty of Engineering, Tohoku University,
Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-77

Co-Mo/Al₂O₃ catalysts prepared by an impregnation method using NTA (nitrilotriacetic acid) as a chelating agent, were used to test the hydrosulfurization (HDS) activity of benzothiophene and to observe the effect of XPS (X-ray photoelectron spectroscopy). The NTA-added catalysts showed *ca.* 20% higher HDS activity than that of conventional catalysts. The result of the activity test as a function of Co/Mo ratio suggested that the same highly active sites were formed when Co/Mo ratio (atom/atom) was less than *ca.* 0.3, and above 0.3 less active Co species was formed. It was also suggested that

NTA contributed to the formation and to increasing the number of highly active sites. When the NTA-added catalysts were calcined before sulfidation, the increment of HDS activity was reduced by half. XPS measurements for catalyst precursors (before sulfidation) revealed that, when they were not calcined, the Co concentration at the surface of the catalysts prepared by the NTA method was higher than that of the conventionally prepared catalysts. Accordingly, it was suggested that NTA has a role of increasing Co surface density; thus, increasing the catalytic activity.

Keywords

Cobalt molybdenum catalyst, Additive, Nitrilotriacetic acid, Hydrosulfurization, XPS