

学 位 論 文 題 名

Reaction Mechanism Analysis of Ni Phosphide Hydrodesulfurization Catalyst by Operando Quick XAFS

(Operando Quick-XAFSを用いたNiリン化合物水素化脱硫触媒の反応機構解明)

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

化石燃料に含まれる硫黄分が燃焼時に SO_x となり酸性雨や大気汚染の原因になり、ガソリン中の硫黄分は自動車に積まれた触媒の失活を引き起こす。また、将来的には硫黄分の少ない良質な化石燃料は減少し、オイルシェールのような硫黄分を多量に含むものの使用も必要である。このことから、脱硫触媒の高活性化、高寿命化、低価格化の研究・開発は今後ますます重要になる。工業用水素化脱硫触媒としては金属種に Mo、W、助触媒に Co、Ni を用いた系が用いられてきた。近年、従来とは異なる系である金属リン化合物が活性を示すことがわかり、特に Ni_2P 触媒が軽油等の水素化脱硫触媒反応に高い活性を示すことが明らかにされた。本論文では、QXAFS (Quick XAFS) と FT-IR (フーリエ変換赤外分光法) を組み合わせた Operando 解析を用いて、 Ni_2P 触媒の水素化脱硫反応の活性構造、反応機構を明らかにした。また、 H_2S 処理を行った Ni_2P 触媒では高活性な NiPS 構造がより効率的に形成されることを見出した。

第1章序論において、現状の触媒が人類社会に与える恩恵、その研究開発手法について述べ、現在、人類が抱えている環境問題を示し、今後の脱硫触媒の研究はどうすべきかを述べた。脱硫触媒の研究開発において実反応条件で実触媒の振る舞いを明らかにすることが重要である。その一つの方法である局所構造をとらえる XAFS(X線吸収微細構造)について述べ、反応中の測定方法である in-situ XAFS 法について記述した。実触媒の反応中の振る舞いを明らかにするためのその局所構造変化をリアルタイムに多角的に分析する手法である Operando 分析法について扱った。

第2章においては、実験方法について述べた。本論文で用いた放射光施設である高エネルギー加速器研究機構フotonファクトリーの BL-9C、BL-12C ビームラインについて簡単に述べた。本論文での主題である Ni_2P 触媒の反応機構を解明するため開発した反応中の構造、吸着種、反応活性をリアルタイムで調べる手法を扱った。自作した QXAFS、FT-IR をサンプルの同位置、同時刻に測定するための in situ cell と反応ガスのコントロールや in situ cell から出たガスを分析するための QMS (四重極質量分析計) 等の反応装置全体について述べた。

第3章において、反応中の Ni_2P 分析の前段階として、QXAFS を用いた XANES (X線吸収端構造) 変化と Ni-S 結合の形成の関係性を述べる。すでに Ni_2P 触媒の脱硫反応定常状態では反応中と反応前との EXAFS (広域 X線吸収微細構造) の差スペクトルより Ni-S 結合形成が確認されている。本論文では QXAFS を用いることで反応中の Ni-S 結合形成変化を調べた。QXAFS ではモノクロメーターを高速で掃引することで、時分割 XAFS を測定するが、このため一つのスペクトル内で時間差が生まれる。そこで、高速測定の限界について議論し、一つ前の測定スペクトルとの差スペクトルを解析する差分法を用いて QXAFS を解析することにより、今回の反応速度では Ni-S 結合形成が追跡することが可能であることを示した。一方、XANES では Ni-S の結合生成に伴い、8333.3 eV 付近に微小な減少が得られた。この XANES 減少の時間変化が Ni-S 結合形成の時間変

化と一致することを示し、XANES の変化により Ni-S 結合形成を高速に追跡できることを示した。

第 4 章では、 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MCM-41}$ 触媒の Thiophene HDS (水素化脱硫) 反応中の構造、吸着種、活性変化を時間分解能数十秒で分析し Ni_2P 触媒の反応機構を明らかにした。この測定を行うために自作した QXAFS と FT-IR、QMS の同時測定を可能にした Operando 分析法は第 2 章で述べた。XANES の 8333.3 eV 付近の微小な減少は Thiophene HDS 反応開始直後から行われており、反応初期から Ni-S 結合の形成が始まっていることを意味している。一方、サンプルの同位置、同時刻に吸着種を追跡していた FT-IR では反応初期には変化がなく、反応開始約 20 分後に、Thiophene が水素化した THT (テトラヒドロチオフェン) 吸着種があらわれた。QMS でも H_2S 生成が反応開始約 20 分後に検出されはじめた。その時刻では Ni-S 結合は定常状態と比較して 9 割近く形成されていた。したがって、Ni-S 結合が被毒ではないこと。単に一つの Ni-S 結合が形成されるだけでなく、複数の Ni-S 結合が形成されて NiPS 構造になることで初めて高活性になることを示している。以上の結果をもとに、 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MCM-41}$ 触媒の Thiophene HDS 反応機構を示した。

第 5 章において、 H_2S 処理をすることで $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MCM-41}$ 触媒の活性向上がみられるかを調べた。 Ni_2P の活性構造は NiPS 構造であることから、NiPS 構造を効率的に形成することができれば $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MCM-41}$ 触媒はより高活性になることが期待できる。本章では、NiPS 構造形成のために H_2S を使用した。 H_2S 処理を行うと $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MCM-41}$ の表面上には Thiophene HDS 反応中よりも多く結合距離が長い Ni-S 結合が形成された。 H_2S 処理をした $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MCM-41}$ で Thiophene HDS 反応を行うと、 H_2S 処理で形成された Ni-S 結合の大部分が反応開始約 3 分間で分解し H_2S 処理なしのものと同程度の配位数になった。この時の反応活性を QMS で調べたところ反応初期では H_2S 処理による Ni-S 結合の分解による H_2S の放出がみられた。分解による H_2S 生成以降も H_2S 生成量は H_2S 処理 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MCM-41}$ のほうが 1~5 割ほど多く、導入した Thiophene 減少量も多かった。FT-IR による Ni_2P 触媒表面上の吸着種測定では THT の減少がみられた。この結果は、 H_2S 処理により Ni_2P 触媒表面上に効率的に NiPS 構造が形成され活性が高くなり、反応中間体である THT の分解速度も向上したためであると考えられる。本章より、 H_2S 処理を行うことで反応初期から効率的な活性構造、触媒活性が得られ、活性向上につながることが示唆された。

第 6 章では、本論文を総括した。

以上、私は博士課程において、 Ni_2P 新規水素化脱硫触媒の本質的理解のため分析手法開発をおこない、活性構造、反応機構の解明を行った。NiPS 活性構造から考えられる活性向上処理の一例である H_2S 処理の研究も行った。本研究で Ni_2P 脱硫触媒の活性構造、反応機構が解明されたことにより、新規脱硫触媒であるニッケルリン化合物の活性向上に新たな指針を与えた。解明するために開発した分析手法は触媒だけでなく様々な構造変化、吸着種変化、活性変化を伴う物質の反応中の理解のために役立つと期待できる。

学位論文審査の要旨

主査	教授	朝倉清高
副査	教授	鬼柳善明
副査	教授	古坂道弘
副査	教授	渡辺精一

学位論文題名

Reaction Mechanism Analysis of Ni Phosphide Hydrodesulfurization Catalyst by Operando Quick XAFS

(Operando Quick-XAFSを用いたNiリン化合物水素化脱硫触媒の反応機構解明)

化石燃料に含まれる硫黄分は燃焼時に SO_x となり酸性雨や大気汚染の原因になり、ガソリン中の硫黄分は自動車に積まれた触媒の失活を引き起こす。また、将来的には硫黄分の少ない良質な化石燃料は減少し硫黄分を多量に含むものの使用も必要である。このことから今後も脱硫触媒の高活性化、高寿命化、低価格化の研究・開発は重要である。工業用水素化脱硫触媒としては金属種に Mo、W、助触媒に Co、Ni を用いた系が用いられてきた。近年、従来とは異なる系である金属リン化合物が活性を示すことがわかり、特に Ni_2P 触媒が軽油等の水素化脱硫触媒反応に高い活性を示すことが明らかにされた。著者は、実際に反応している最中の触媒の振る舞い、つまり、構造、吸着種、反応活性が活性構造、反応機構解明に重要であると考え、それぞれを Quick X-ray absorption fine structure (QXAFS)、フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR)、四重極質量分析計 (QMS) で触媒反応を分析する Operando 分析装置を開発し、 Ni_2P 触媒の水素化脱硫反応の活性構造、反応機構の解明を行った。また、活性構造から予想される活性化処理の一つである H_2S 処理が Ni_2P 触媒に与える影響を調べた。

第1章序論において、現状の触媒やその研究開発手法について述べ、その研究開発手法の問題点から今後の触媒の研究の方向性を議論している。今後の触媒研究開発には触媒の本質的理解が必要不可欠であり、実反応条件で実触媒の振る舞いを明らかにすることが重要であると考え、そのための測定方法について述べている。

第2章においては、実験手法について述べている。本論文での主題である Ni_2P 触媒の水素化脱硫反応機構を解明するためには反応中の構造、吸着種、反応活性を知る必要があったが、それらの情報を同時に得るための装置がなかったため、サンプルの同位置、同時刻に QXAFS、FT-IR を測定するための in situ cell と反応ガスのコントロールや in situ cell から出たガスを分析するための QMS を組み合わせた Operando 分析装置の開発を行ったことを報告している。また、本論文で用いた放射光施設である高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーの BL-9C、BL-12C ビームラインについて簡単に述べている。

第3章において、 Ni_2P 触媒の反応中における局所構造変化である Ni-S 結合形成について調べた。既に反応前後の Ni_2P 触媒の Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) より Ni_2P 触媒の骨格構造が安定なこと、表面には Ni-S 結合が形成されていることが分かっていた。著者はこの

Ni-S 結合の役割が Ni₂P 触媒の活性構造・反応機構解明に重要であると考え、反応中にこの Ni-S 結合数の時間変化を追跡し、反応過渡期においてどのように Ni-S 結合ができるか調べた。しかし、QXAFS ではモノクロメーターを高速で掃引するが、XAFS を測定しているあいだのスペクトル内で時間差が生まれ、スペクトルがゆがむことが指摘されていた。そこで、差分法を用いてゆがみのない QEXAFS を再構築することで、Ni-S 結合形成を確認し、X-ray absorption near-edge structure (XANES) 領域での強度が Ni-S 結合によることを明らかにした。この強度減少量は EXAFS の変化に比べ大きいこと、XANES 領域は EXAFS 領域よりも温度依存が小さいこと、測定範囲が狭いことからより早い測定が可能であり、この強度減少が Ni-S 結合によるものと分かれば高感度、高精度、高速で Ni-S 結合数の時間変化を捉えられる可能性があることを示した。

第 4 章では、Ni₂P 触媒のチオフェンの水素化脱硫反応中の活性構造、反応機構について議論した。過去の研究例では反応後に Ni-S 結合ができていることが分かっているが、Ni-S 結合がどのような役割をしているかまでは分かっていた。そのために第 2 章で開発した QXAFS、FT-IR、QMS の Operando 分析装置を用いて Ni₂P 触媒の反応中の構造、吸着種、反応活性に関する結果を得て、第 3 章で得た結果より XANES の強度減少から Ni-S 結合数の時間変化を追跡した。その結果、Ni-S 結合はチオフェン水素化脱硫反応開始直後から急激に形成が行われ約 40 分後に飽和した。一方、サンプルの同位置、同時刻に吸着種を追跡していた FT-IR の結果では反応初期には変化がなく、反応開始約 20 分後にチオフェンが水素化したテトラヒドロチオフェン (THT) の吸着があらわれた。QMS では反応初期に H₂S 生成が少量検出され、反応開始約 20 分後に急激に検出量が増加した。したがって、Ni-S 結合は被毒ではないことが分かった。一方、Ni-S 結合と吸着種である THT の量に相関はなく、Ni-S 結合がチオフェンや THT のような吸着種由来のものではないこともわかった。Ni-S 結合がある程度形成後に H₂S、THT の量が急増することは複数の Ni-S 結合が形成され NiPS 構造になることで初めて高活性になることを示している。活性点構造に基礎を置く Ni₂P 触媒のチオフェン水素化脱硫反応機構を提案した。

第 5 章において、NiPS 構造形成のために H₂S を使用し活性構造が形成できるかを調べている。Ni₂P 触媒の活性構造は NiPS 構造であることから、NiPS 構造を効率的に形成することができれば Ni₂P 触媒はより高活性になることが期待できる。本章では、Ni₂P 触媒に H₂S 処理を行うとチオフェン水素化脱硫反応中の NiPS 活性構造の Ni-S 結合よりも多く長い Ni-S 結合が形成された。H₂S 処理をした Ni₂P 触媒でチオフェン水素化脱硫反応を行うと、NiPS 活性構造と同じ Ni-S 結合の結合距離になり、529 K ではその結合数は 1.5 倍、559 K では 1.1 倍、583 K では同数となった。この時の反応活性を QMS で調べたところ Ni-S 結合数の傾向と一致した。以上より、Ni₂P 処理では NiPS 構造が容易に形成されることを示すことができた。

第 6 章では、本論文を総括し、新しい活性構造の証拠と反応メカニズムを提案した。

以上要するに、著者は博士課程において、触媒反応中の構造を分析する Operando XAFS 法を開発し、Ni₂P 新規脱硫触媒の活性構造、反応機構の解明を行い、触媒化学や量子ビーム技術の発展に大いに貢献した。よって、著者は北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。