

Fri. Oct 28, 2022

Room-D

Test analysis/refining process

[2D07-2D09] Test analysis/refining process

Chair: Masaomi Amemiya (Japan Petroleum Energy Center)

10:45 AM - 11:30 AM Room-D (12D Conf. room)

[2D07] GC analysis of trace impurities in alternate fuel
gases using on-line sampling with thermal
desorption

○Katsura Sekiguchi¹, Sadao Nakamura¹ (1. Agilent
Technologies Japan, Ltd.)

10:45 AM - 11:00 AM

[2D08] Selective hydrodesulfurization over rhodium
phosphide catalyst

○Yasuharu Kanda¹, Ami Miyamoto¹ (1. Muroran
Institute of Technology)

11:00 AM - 11:15 AM

[2D09] Analysis of sulfurization behavior for HDS
catalysts with XAFS

○Yusuke Matsumoto¹, Risa Fujino¹, Kazunari Tagawa¹,
Hiroyuki Seki¹, Takeharu Sugiyama², Hisahiro Einaga²,
Takeshi Kubota³ (1. JGC Catalysts and Chemicals
Ltd., 2. Kyushu University, 3. Shimane University)

11:15 AM - 11:30 AM

Test analysis/refining process

[2D07-2D09] Test analysis/refining process

Chair: Masaomi Amemiya (Japan Petroleum Energy Center)

Fri. Oct 28, 2022 10:45 AM - 11:30 AM Room-D (12D Conf. room)

[2D07] GC analysis of trace impurities in alternate fuel gases using on-line sampling with thermal desorption

○Katsura Sekiguchi¹, Sadao Nakamura¹ (1. Agilent Technologies Japan, Ltd.)

10:45 AM - 11:00 AM

[2D08] Selective hydrodesulfurization over rhodium phosphide catalyst

○Yasuharu Kanda¹, Ami Miyamoto¹ (1. Muroran Institute of Technology)

11:00 AM - 11:15 AM

[2D09] Analysis of sulfurization behavior for HDS catalysts with XAFS

○Yusuke Matsumoto¹, Risa Fujino¹, Kazunari Tagawa¹, Hiroyuki Seki¹, Takeharu Sugiyama², Hisahiro Einaga², Takeshi Kubota³ (1. JGC Catalysts and Chemicals Ltd., 2. Kyushu University, 3. Shimane University)

11:15 AM - 11:30 AM

オンラインサンプリング-加熱脱着 GC 法による代替燃料ガス中の不純物分析

せきぐち かつら なかむら さだお
 (アジレント・テクノロジー) ○関口 桂 ・ 中村 貞夫

1. 緒言

水素などの代替燃料ガスに含まれる不純物、とくに硫化水素などの硫黄化合物は燃料電池に悪影響を及ぼすため低濃度での正確な定量が必要とされている。しかし、そのままでは検出が難しいため濃縮を行って GC 分析を行う方法が有効である。

本研究ではオンラインサンプリングと加熱脱着法により水素ガス中の硫黄化合物を sub ppb レベルまで検出・定量できるように種々の条件検討を行った。

2. 実験

ガスをオンラインでサンプリングできる Markes 社 Air Server-Kori-Unity-xr と Agilent 社の GC-SCD を組み合わせ、分析に用いた。冷媒を用いない電子冷却や、複数の捕集剤を組み合わせることができるコールドトラップを使用して揮発性の高い硫化水素などを濃縮できる構成とした。GC 検出器として硫黄化合物以外にも同時検出できるように分離カラムの出口を分岐し、SCD の他に MSD おとび FID でも実験を行った。

捕集管での分析が難しい硫化水素と、硫化カルボニル、メチルメルカプタンおよび二硫化炭素を主な対象成分として実験を行った。

3. 結果および考察

加熱脱着条件を最適化するためにコールドトラップの初期温度、最高温度、昇温レートについて実験を行った。コールドトラップの温度と化合物のレスポンスの関係を調べた結果、硫化水素とメチルメルカプタンは -20°C 以下に設定する必要がある一方、硫化カルボニルとエチルメルカプタンは 10°C 程度でも捕集することが可能であることが分かった。コールドトラップの初期温度と検出器の相対レスポンスの関係を図 1 に示す。

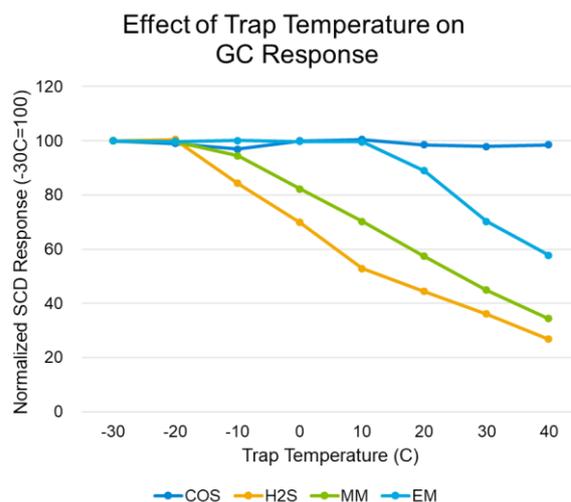


図 1. コールドトラップの温度と硫黄化合物のレスポンスの関係

コールドトラップの昇温条件は通常用いられる高速昇温(約 $100^{\circ}\text{C}/\text{sec}$)よりも遅いレートの方がピーク形状がよく、最高温度はベースラインの上昇を抑えるために低めに設定した。

サンプル濃度と検出器レスポンス、サンプリング量と検出器レスポンスの直線性は共に良好な結果が得られた。サンプル濃度 0.5ppb, 1ppb, 10ppb の 3 点および 100ppb を追加した 4 点のどちらでも硫化水素で良好な直線性が得られた。0.5ppb サンプルでの S/N 比から硫化水素は 100ppt 程度まで、他の化合物は 10-50ppt 程度まで検出できることが分かった。

リン化ロジウム触媒による選択的水素化脱硫反応

かんだやすはる みやもとあみ
(室蘭工大) ○神田康晴, 宮本亜未

1. 緒言

新規水素化脱硫(HDS)触媒としてリン化合物が報告されており、当研究室ではリン化ロジウム(Rh₂P)が高い活性¹⁾と水素化能²⁾を有することを明らかにした。しかし、この触媒をナフサのHDS反応に用いるとガソリンや化学原料として有用なオレフィンも同時に水素化してしまう可能性がある。

Komatsuらは、RhBi触媒が1,4-ヘキサジェンの選択的水素化反応に対して高い2-ヘキセン選択率を示し、これは水素の拡散方向の制御および大きなBi原子が存在する幾何学的な効果によって説明できると報告している³⁾。これを踏まえると、Rh触媒をリン化することでも同様にオレフィンの水素化を防ぐことができ、選択的HDS反応が可能になると予想した。本研究では、Rh-P系触媒によるナフサモデル化合物としてのベンゾチオフェン(BT)および1-ヘキセン(1-C6')混合物(BT+1-C6')に対する選択的HDS反応を行った。

2. 実験

RhCl₃·3H₂O および NH₄H₂PO₄ を用いた含浸法によりリン添加ロジウム(Rh-P)触媒を調製した。担体にはSiO₂を用い、担持量はRh: 5.0 wt.%、P: 1.5 wt.%とした。蒸発乾固後に乾燥し、500℃で空气中4時間焼成した。なお、同様の方法でRh触媒も調製した。

触媒活性は常圧固定床流通式反応装置を用いて評価した。触媒の前処理としてHe処理(500℃)およびH₂還元(450~650℃)を行った。前処理した触媒をH₂気流中350℃に保持し、BT+1-C6'のn-デカン溶液を流通することでHDS反応を行った。生成物はガスクロマトグラフにより分析した。

3. 結果と考察

Table 1にRhおよびRh-P触媒による選択的HDS反応の結果を示す。Rh触媒では、還元温度によらずBT転化率、1-C6'転化率およびヘキセン(C6')残存率は一定であった。Rh-P触媒では還元温度550℃で最大のBT転化率が得られた。この触媒を500℃以上で還元すると、Rh₂P相が生成することをXRDパターンから確認した。そのため、高いBT転化率は活性相であるRh₂Pの生成に起因するといえる。また、この際のBT転化率はRh触媒および硫化CoMoP触媒よりも高かった。一方で、還元温度600℃以上でBT転化率は低下した。これは、Rh₂PのシンタリングとPの被覆で説明できると考えられる。また、還元温度の上昇にともない、C6'残存率は向上した。とくにBT転化率が同等の還元温度450℃と600℃では、C6'残存率は10ポイントほど異なるため、リン化によりC6'残存率が向上していると判断できる。しかし、Rh触媒とはBT転化率が著しく異なるため、W/Fを制御し、C6'残存率について詳細に評価した。BT転化率約65%付近でのC6'残存率は、Rh触媒では85.0%だったが、Rh-P触媒では91.5%であった。このRh-P触媒の結果は硫化CoMoP触媒(C6'残存率89.1%)よりも優れていた。

以上のことから、Rh-P触媒の高い選択的HDS活性は、Rh₂Pの生成に起因すると判断した。

- 1) Y. Kanda et al., *Appl. Catal. A: Gen.*, **386**, 171 (2010).
- 2) Y. Kanda et al., *Catalysts*, **8**, 160 (2018).
- 3) T. Komatsu, S. Furukawa, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **63**, 336 (2020).

Table 1 Effect of reduction temperature on 1-C6' conversion, product selectivities, and C6' remaining rate in selective HDS of BT and 1-C6' mixture over Rh and Rh-P catalysts.

Catalyst	Reduction temperature (°C)	BT conversion (%)	1-C6' conversion (%)	C6' remaining rate (%)
Rh	450	43.6	92.8	92.6
	550	42.0	91.8	92.1
Rh-P	450	86.7	93.9	75.6
	550	94.1	93.7	79.6
	600	83.3	93.1	86.1

XAFS 測定による HDS 触媒の硫化挙動解析

(日揮触媒化成^{*1}・九州大学^{*2}・島根大学^{*3})○松元 雄介^{*1}・藤野 李紗^{*1}・田川 和成^{*1}・関 浩幸^{*1}・杉山 武晴^{*2}・永長 久寛^{*2}・久保田 岳志^{*3}

1. 緒言

石油精製における水素化処理触媒の活性点は、硫化モリブデンのエッジサイトに Co や Ni が配位した Co(Ni)MoS 相と言われており¹⁾、前処理硫化によって発現する。高水素化、高脱硫、高脱窒素が求められる高度な触媒設計のためには、活性点の詳細構造解析が重要であり、これまでに様々なアプローチがなされてきた。しかしながら、硫化工程の解析はその手法だけでなく設備的にも難しい側面があり、未だに不明な点が多い。とりわけ、Co、Ni および S の微細構造状態についての情報は多くはない。

以上を背景に、シンクロトロン放射光を用いた K-edge 透過 XAFS 測定によって、触媒の in-situ 環境下での硫化挙動解析を試みた。本研究では、2 つのタイプの CoMoP 系触媒を用い、硫化過程による Co と S の変化を観察した。

2. 実験

活性金属構造の解析は、焼成物系と乾燥物系の軽油脱硫向け CoMoP 触媒 2 種（日揮触媒化成製）を対象に実施した。両触媒は共含浸法にて担持活性金属量が同一となるよう調製した。

XAFS の測定は、2-4keV の X 線を利用できる九州大学シンクロトロン光利用研究センターの九州大学ビームライン SAGA-LS を用いた。測定サンプルは適切な厚みになるように成型し、in-situ で 2000 ppm H₂S/Ar 気流中で 673K までの昇温処理中に Co と共に S の K 端スペクトルを測定した。

また同触媒の水素化脱硫反応実験は、4,6-DMDBT をモデル物質として用い、オートクレーブにて初期水素圧 4MPa、623K で 3h の条件で実施、生成油の分析は GC にて行った。

3. 結果および考察

両触媒の室温硫化処理前と 573K で硫化処理した Co K 端 XANES スペクトルを図 1 に示す。ここで 7725 eV 付近の極大ピークは Co²⁺カチオンすなわち CoO の存在と関連付けられることが知られている²⁾。触媒間でスペクトルを比較すると焼成物系では硫化後でもこのピークが残存した一方乾燥物系では消失していることから、Co の硫化難易が大きく異なることがわかる。一般的に乾燥物系の方が高い HDS 活性を発揮できる傾向にあるため、このように未硫化部分の少ない硫化構造の違いが触媒性能に影響すると推測できる。

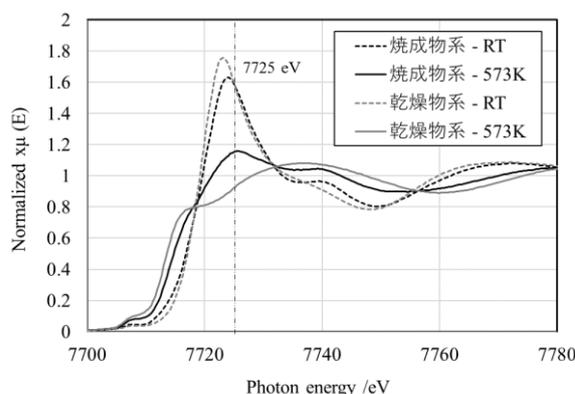


図 1. Co K 端 XANES スペクトル

図 2 には、それぞれ 373K で硫化後に測定した S K 端 XANES スペクトルを示す。ここで 2471 eV のピークは Mo や Co 硫化物の S²⁻、2482 eV のピークは 6 価の S すなわち SO₄²⁻の化合物と推定されるが触媒間で 2482 eV のピークに僅かな違いが観察された点が興味深い。乾燥物系では硫化挙動や担体との相互作用の調整のために触媒調製時に有機化合物を使用しており、その有機化合物由来の酸素原子による影響が考えられる。なお、このピークは高温での硫化処理での消失を確認した。

発表では、in-situ 環境下での硫化挙動解析方法とその結果の詳細、モデル反応評価結果を踏まえての触媒設計と活性点構造について言及する。

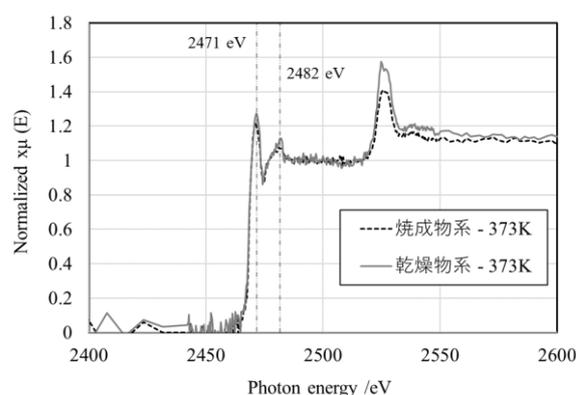


図 2. S K 端 XANES スペクトル

- 1) H. Topsoe et al., J. Catal. 249 (2007) 220-233
- 2) T. Kubota et al., Appl. Catal., 373 (2010), 214-221