

I109

積分方程式を用いた水素化脱窒素触媒の活性点分布

(東農工大院) 宮田陽・富永弘之・○(正) 永井正敏*

1. 緒言

重質燃料中には硫黄化合物の他に不純物として窒素化合物が含まれ、窒素分は触媒を劣化し、製品の性状を低下させる。そのため、水素化脱窒素反応に活性を有する触媒の開発が重要である。これまで、窒素化合物による影響が検討されているが、触媒の活性点に関しては報告は少ない。水素化脱窒素触媒の活性点の種類、強度、挙動について、従来の方法で触媒の反応特性と活性点について解析した。本研究ではカルバゾールの水素化脱窒素反応時の活性変化から、モリブデン窒化触媒の活性点強度と分布をノンパラメトリックな方法により解析する。即ち、Fredholm 第一積分方程式、 $r(t) = \int h(t,k) \cdot f(k) dk$ を用いて解析した。ここで、 $r(t)$ は規格化した転化率、 $h(t,h)$ はカーネル、 k は速度定数、および $f(k)$ は触媒活性点の分布を表わす。さらに XPS 等による解析とあわせて活性点の特性について検討した。

2. 活性試験および計算方法

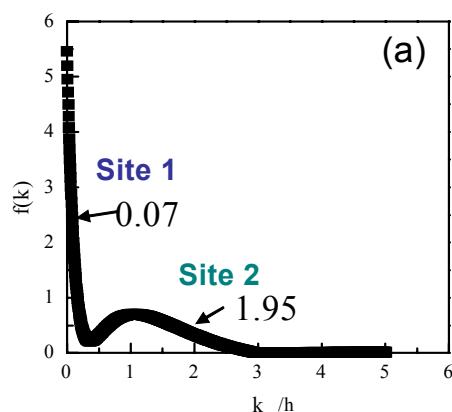
触媒は 12.5% MoAl₂O₃ を NH₃ 流通させ 773K, 973 K および 1173K で窒化した。反応は触媒 1g を高压反応管に充填し、H₂ 気流中 573K で 13.6 mmol/L の DBT キシレン溶液を 20 mL/h で流し、全圧 10.1 MPa、水素流量 6 L/h で反応を行った。反応生成物はガスクロマトグラフィー (2% Silicone OV-17, 2m) で分析した。上記の方程式は C 言語でパソコンを用いて解析した。

3. 結果および考察

カルバゾールの水素化脱窒素反応時に窒化 12.5% MoAl₂O₃ 上の活性点分布を、先ずカーネル $h(t,k) = \exp(-kt)$ について検討した。773 K 窒化触媒に対する $f(k)$ - k プロットを図 Fig. 1 に、3 つの窒化触媒に対するデータ (反応速度 k , 分布 x) を Table に示す。Fig. 1 では 2 つのピークが観察され、573K 窒化モリブデン触媒は 2 種類の活性点が存在する。それらは $k_2=1.06 \text{ h}^{-1}$ に低い強度のブロードなピーク (分布 x_2 は 65.5%) と $k_1=0.07 \text{ h}^{-1}$ 以下に強い強度を示すピーク (分布 x_1 は

34.5%) である。活性点 2 は後者 1 よりも 28 倍活性を有し、全体の 65.5% 占める。窒化モリブデン触媒の活性点 2 は窒化温度 1173K では減少した。逆に、活性点 1 は窒化温度の上昇とともに増加し、1173K 窒化触媒では最大活性を示し、多量に分布することが示された。

773K 還元触媒の活性点 2 は窒化触媒に比べて、それほど高い活性を示さないが、81.8% の分布を占める。さらに $h(t,k) = 1/(1+kt)$ について解析は $h(t,k) = \exp(-kt)$ に比べて良い結果は得られなかった。カルバゾールの水素化脱窒素反応は窒化モリブデン触媒上の 2 つの活性点 (水素化と脱窒素) により進行する。活性試験の選択性のデータから、活性点 1 は水素化反応を、活性点 2 は脱窒素反応をそれぞれ進行させると考えられた。さらに XPS 解析から、活性点 1 は還元 (窒化) された Mo, または金属 Mo (1173K), 活性点 2 は窒化 Mo の Mo³⁺,



または Mo⁴⁺ と考えられた。

Fig. 1. A plot of $f(k)$ for 773 K-nitrided catalyst during HDN of carbazole.

文献

M. Nagai et al., Appl. Catal. A 374 (2010) 150.
I. R. Triay, et al., J. Phys. Chem. 91 (1987) 5269.
E-mail: tomi@cc.tuat.ac.jp; mnagai@cc.tuat.ac.jp

Comparison of peak characteristics of non-parametric estimates for carbazole HDN using Fredholm equation.

Mo oxide	Site 1 (hydrogenation)			Site 2 (denitrogenation)			(k_{10}/k_1)	(k_{20}/k_2)	k_{10}/k_{10}	x_1/x_2	$(k_{10}/k_1) \cdot (x_1/x_2)$
	k_1/h^{-1}	k_{10}	x_1	k_2/h^{-1}	k_{20}	x_2					
773 K	0.365	0.07	0.526	1.06	1.95	0.0988	0.037	1.95	27.9	1.8 (65.5%)	82.7
973 K	0.695	0.07	0.628	1.65	3.58	1.16	0.044	4.15	51.1	1.8 (64.3%)	94.3
1173 K	1.33	0.08	0.948	3.15	5.61	0.322	0.076	1.87	72.6	0.34 (38.4%)	24.6
Reduced 773 K	0.234	0.095	0.236	0.79	1.52	1.06	0.013	1.61	27.6	4.5 (81.8%)	124

* x_1 and x_2 : relative peak areas of Site 1 and Site 2.

[†] k_{10} : the value closest to $k=0$ for $f(k)$.

[‡] k_{10} : value of one-half of $f(0)$.

[§] k_{20} : value of the highest peak of $f(k)$ for Site 2. The value k of the highest peak of $f(k)$ for Site 1 is zero.

^{||} k_{20} : value of one-half of $f(k_2)$.