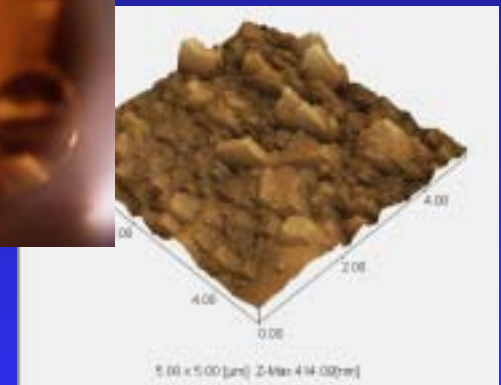
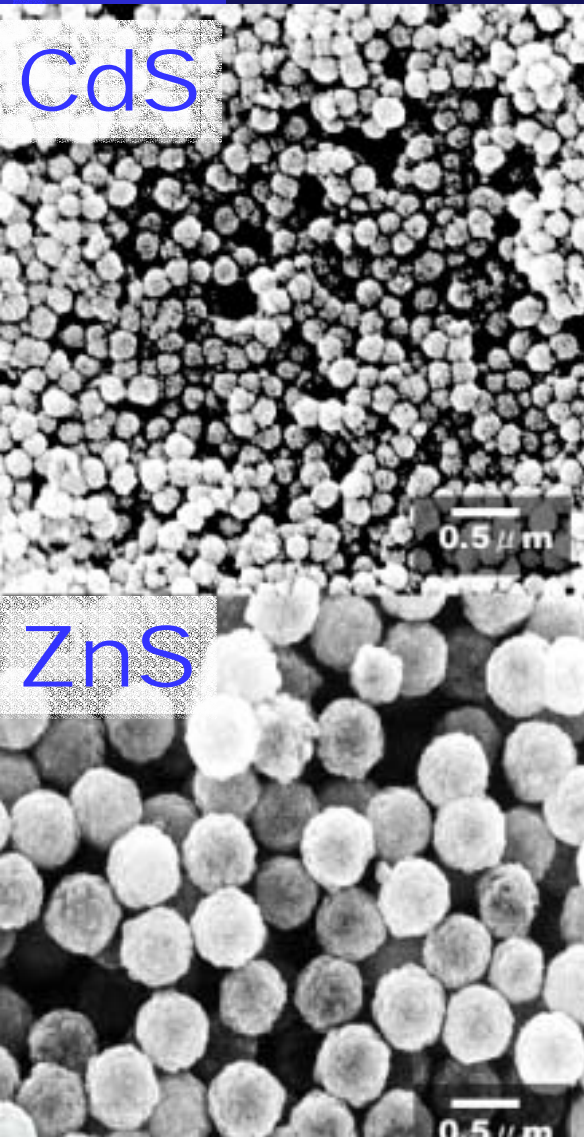


硫化物の触媒作用



東北大学多元物質科学研究所

村松 淳司

講演内容 ~ 硫化物の触媒作用

- 触媒
- 硫化モリブデン触媒
 - ◆ 水素化脱硫触媒
 - ◆ 混合アルコール合成触媒
 - ◆ 硫化モリブデンの触媒作用
- CdS, ZnS系光触媒
- 今後の展望
 - ◆ 硫化物ナノ粒子合成
 - ◆ 光溶解しない硫化物半導体の開発
 - ◆ 新たな光触媒プロセスの設計

講演内容 ~ 硫化物の触媒作用

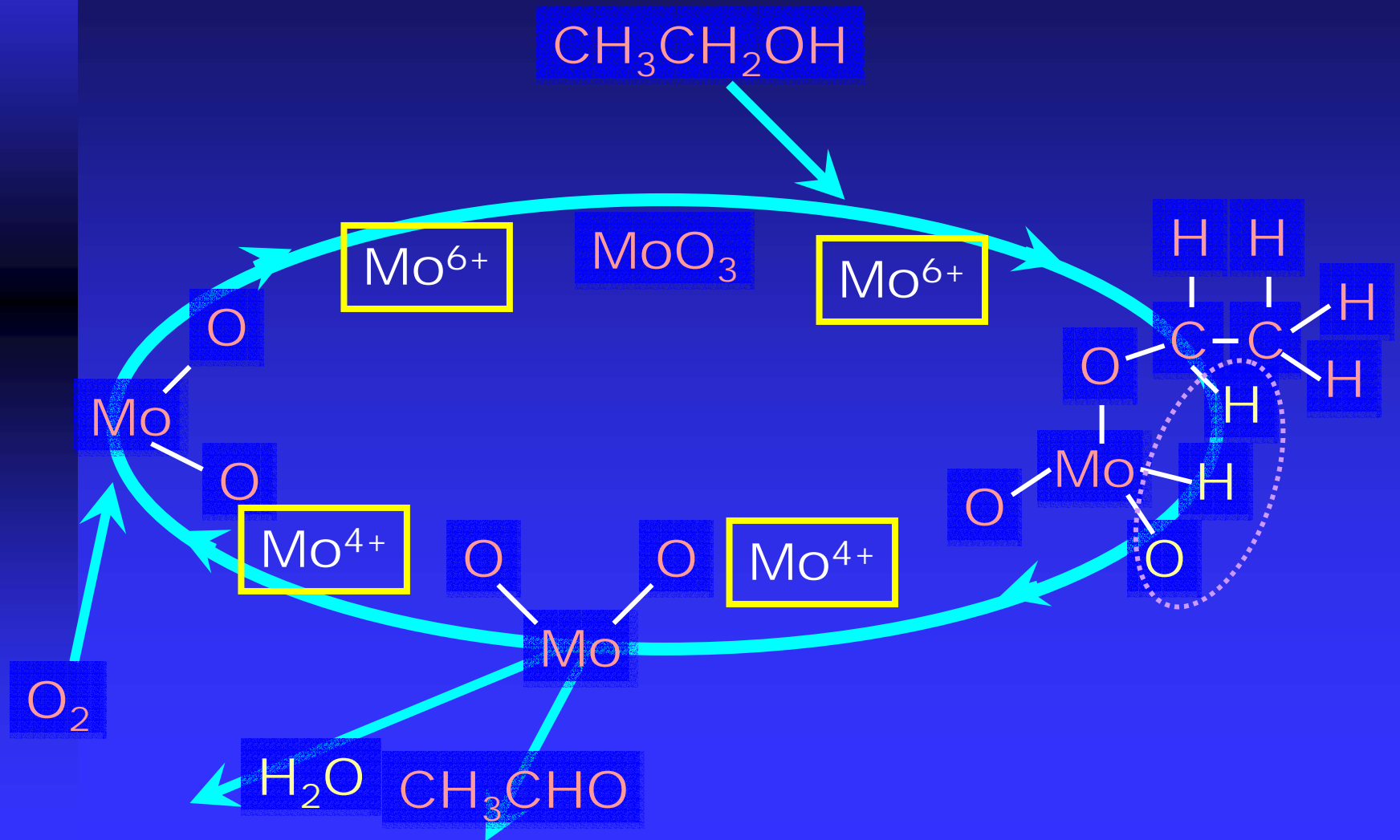
- 触媒
- 硫化モリブデン触媒
 - ◆ 水素化脱硫触媒
 - ◆ 混合アルコール合成触媒
 - ◆ 硫化モリブデンの触媒作用
- CdS, ZnS系光触媒
- 今後の展望
 - ◆ 硫化物ナノ粒子合成
 - ◆ 光溶解しない硫化物半導体の開発
 - ◆ 新たな光触媒プロセスの設計

触媒

- 反応の前後で変化しない(ように見える)
- ターンオーバー数が1以上である
 - ◆ 触媒1活性点で、反応物 生成物のサイクルが1つ以上まわること
 - ◆ ターンオーバー数が1未満のものは触媒とは言わず、多くの場合は反応物となっている

エタノール酸化反応

触媒例 酸化モリブデン触媒



講演内容 ~ 硫化物の触媒作用

- 触媒
- 硫化モリブデン触媒
 - ◆ 水素化脱硫触媒
 - ◆ 混合アルコール合成触媒
 - ◆ 硫化モリブデンの触媒作用
- CdS, ZnS系光触媒
- 今後の展望
 - ◆ 硫化物ナノ粒子合成
 - ◆ 光溶解しない硫化物半導体の開発
 - ◆ 新たな光触媒プロセスの設計

水素化脱硫触媒

- 水素化脱硫とは、石油精製の1プロセスのことで、水素存在下触媒を用いて水素化反応と脱硫を行うものである。
- 炭化水素中に含まれる硫黄は硫化水素に、窒素はアンモニアに、酸素は水として除去される。
- また、同時に脱窒素反応も進行する

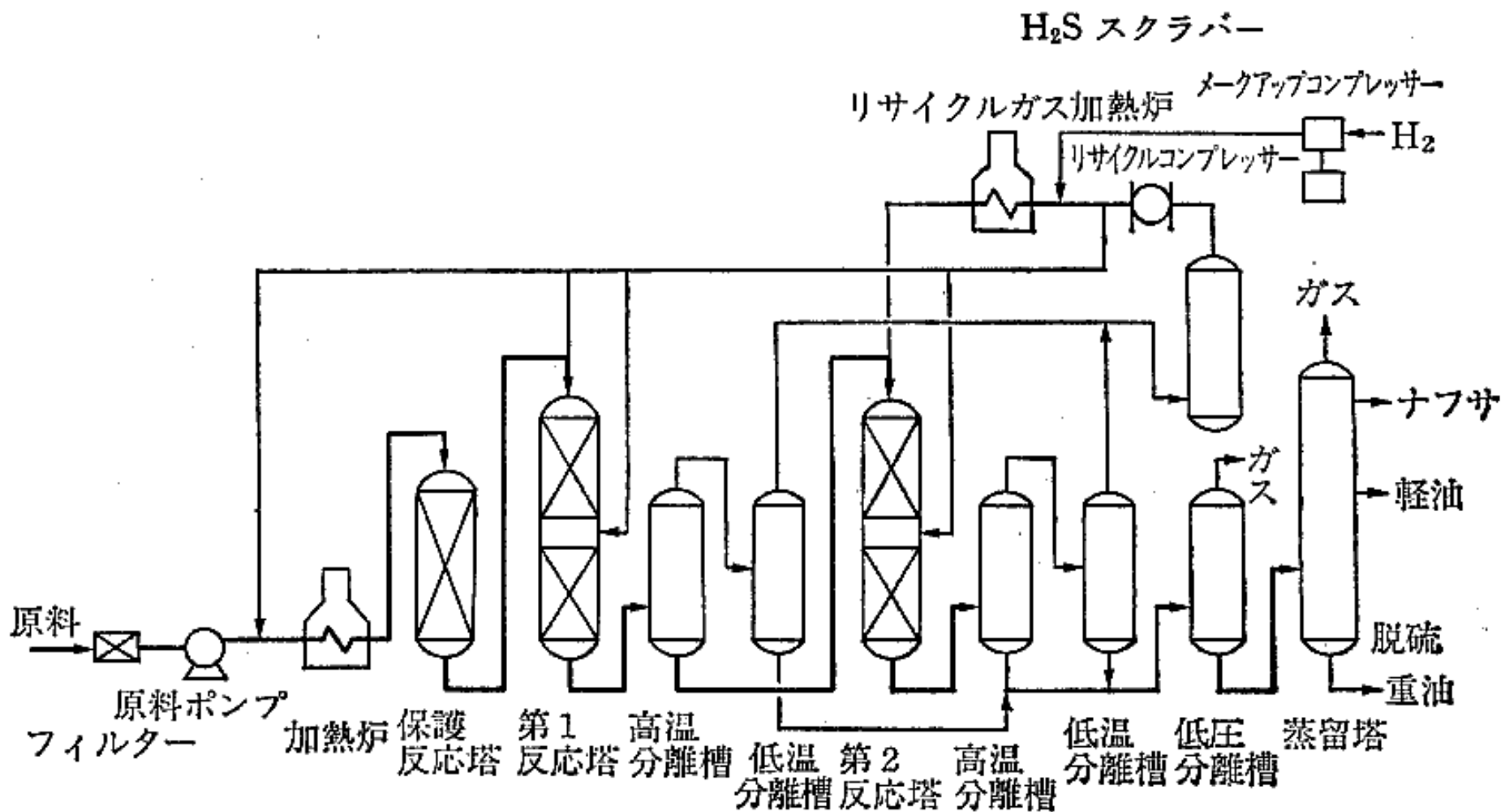
水素化脱硫反応条件

減圧軽油の水素化脱硫と常圧残油の水素化脱硫の反応条件例

反応条件	原料油	
	減圧軽油	常圧残油
反応温度 (°C)†	340~410(昇温)	340~410(昇温)
反応圧力 (kg cm ⁻²)	40~100	130~150
液空間速度 (h ⁻¹)	0.5~4.0	0.20~1.0
水素循環量 (Nm ³ kl ⁻¹)	100~500	450~700

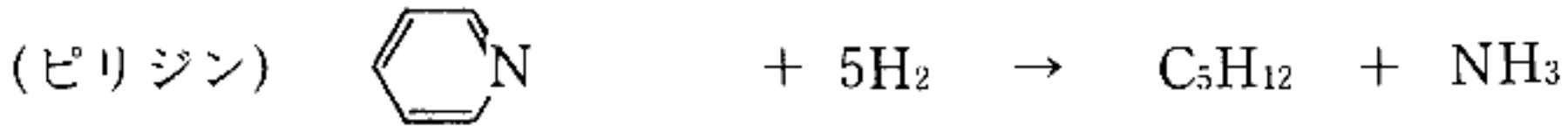
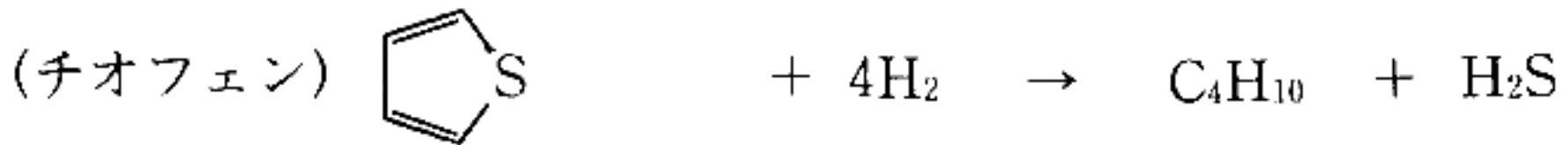
† 重量平均温度

水素化脱硫プロセス



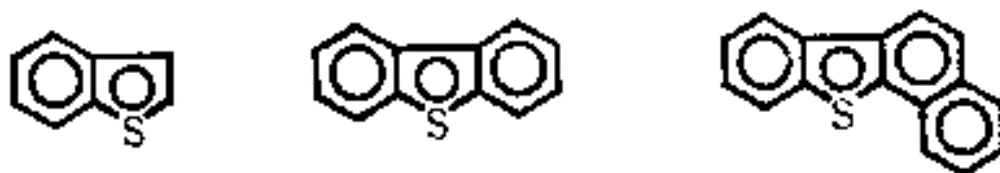
水素化脱硫反応

■ Typicalなパターン

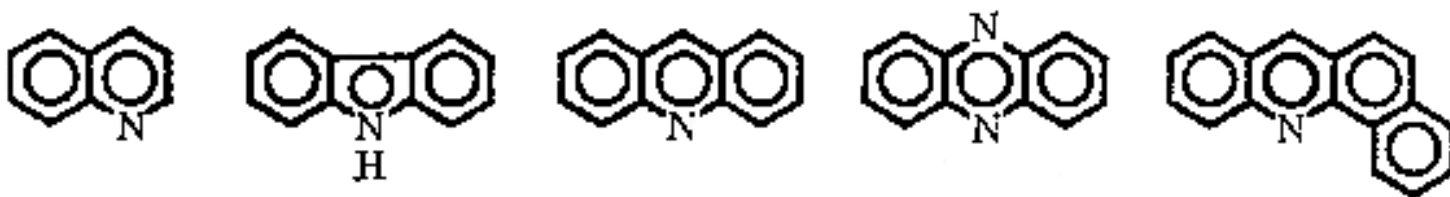


軽油中に含まれる化合物

硫黄化合物



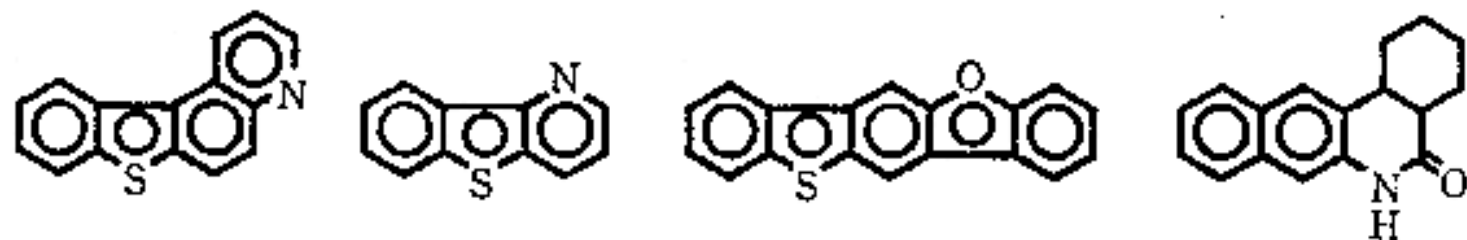
窒素化合物



酸素化合物



硫黄・窒素・
酸素化合物



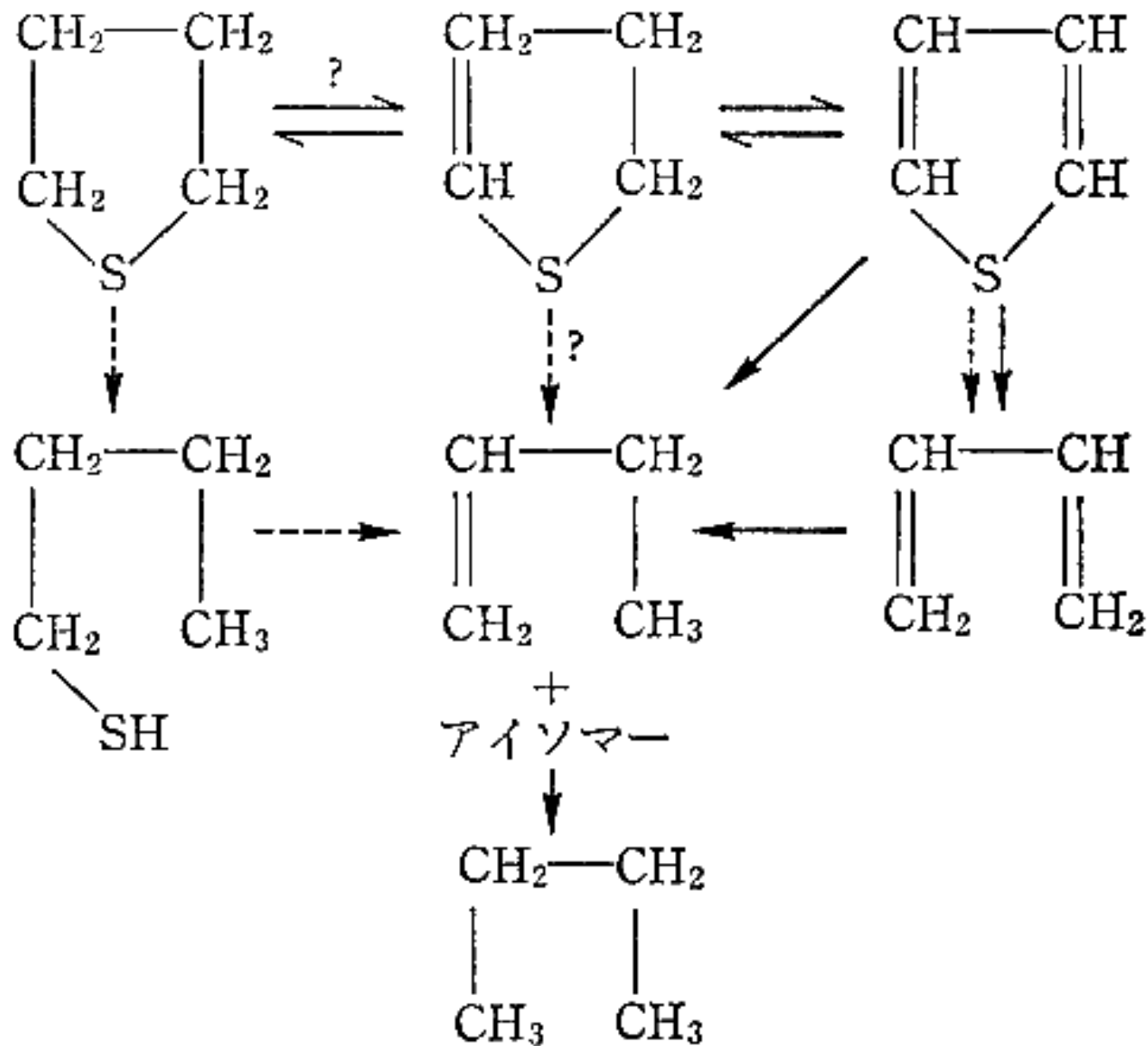
水素化脱硫触媒

- 酸化モリブデン系触媒が主流だった
- より高活性なコバルト・モリブデンの複合触媒が使用されるようになった
- 脱硫が難しいチオフェン類の水素化脱硫も進行させる優れた触媒
- 触媒として使用する前に硫化処理を行い、硫化物触媒として使用する
- 硫化処理 by 二硫化炭素、硫化水素等

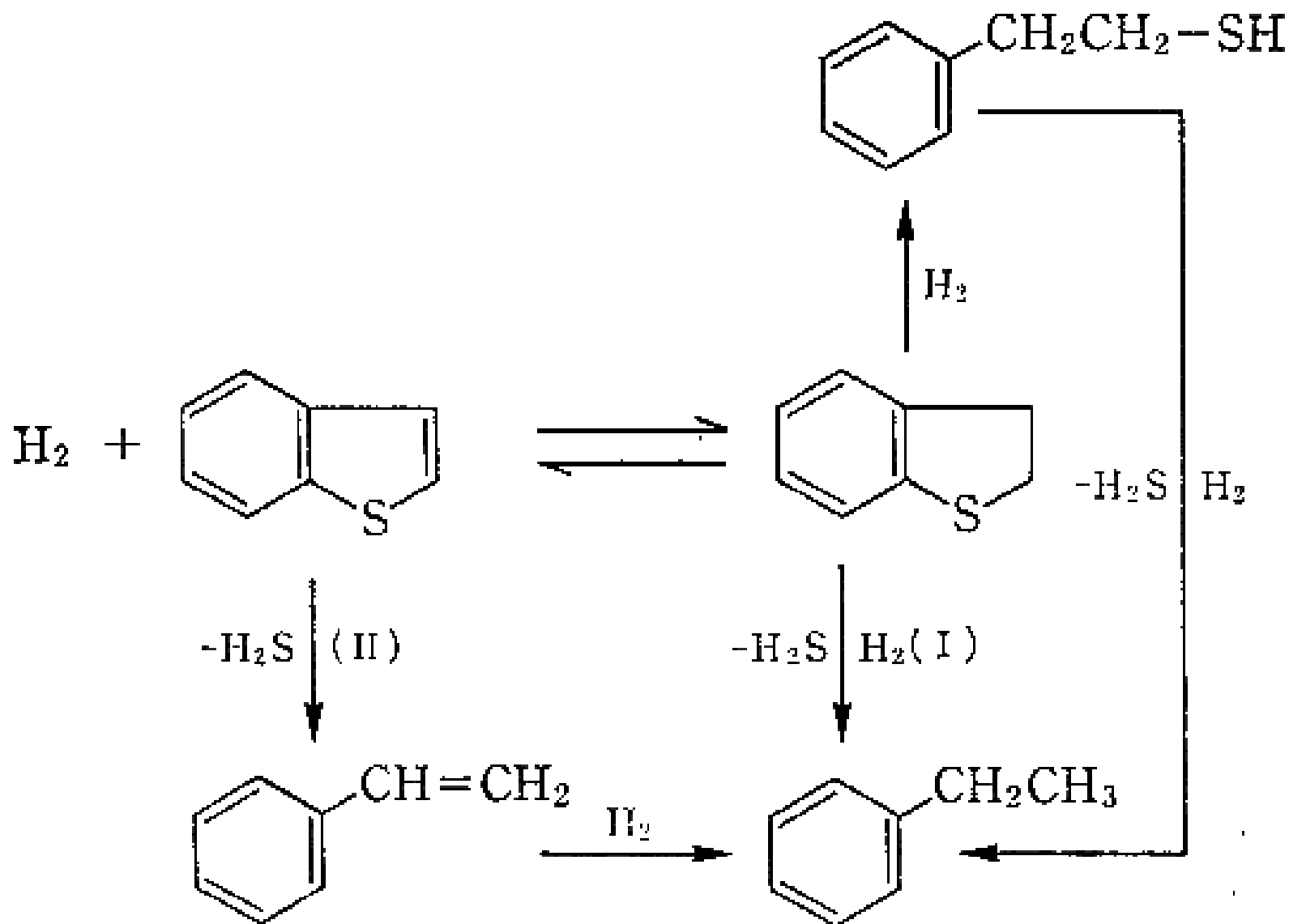
Mo-Co触媒調製法

- 多孔性アルミナ担体への含浸法により行う
- 焼成過程でアルミナ表面のコバルトやモリブデンは酸化物となる
- 最初から各硫化物をアルミナ表面に担持する手法も検討されていたが、硫化物粒子のサイズを制御できないだけでなく、担体上にのらないことが多く実用化されていない。

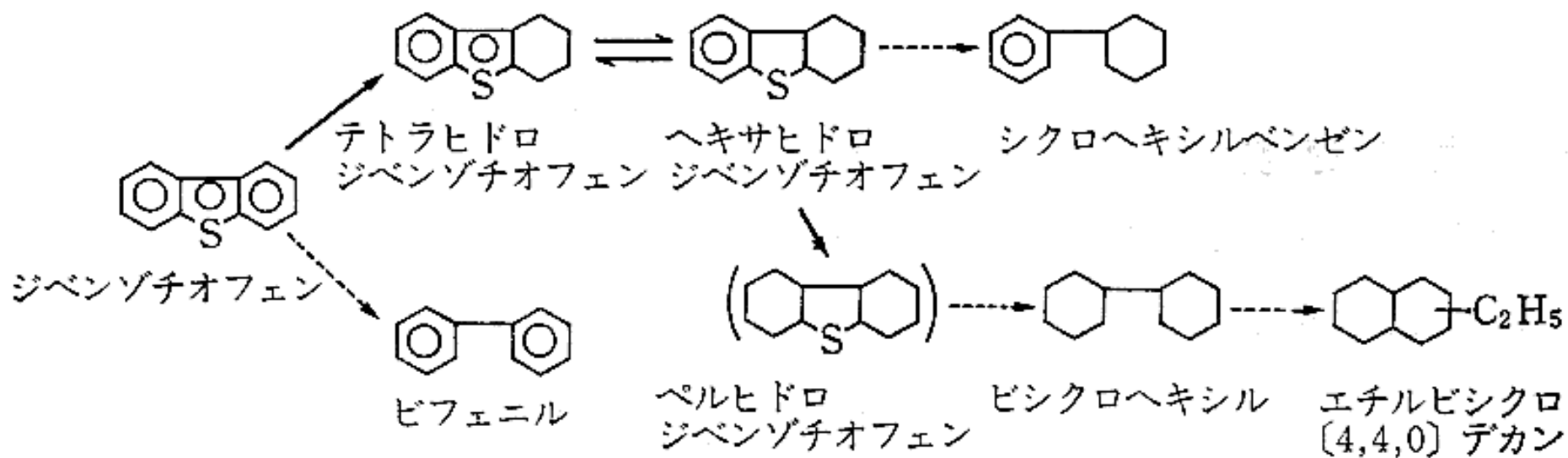
反応例



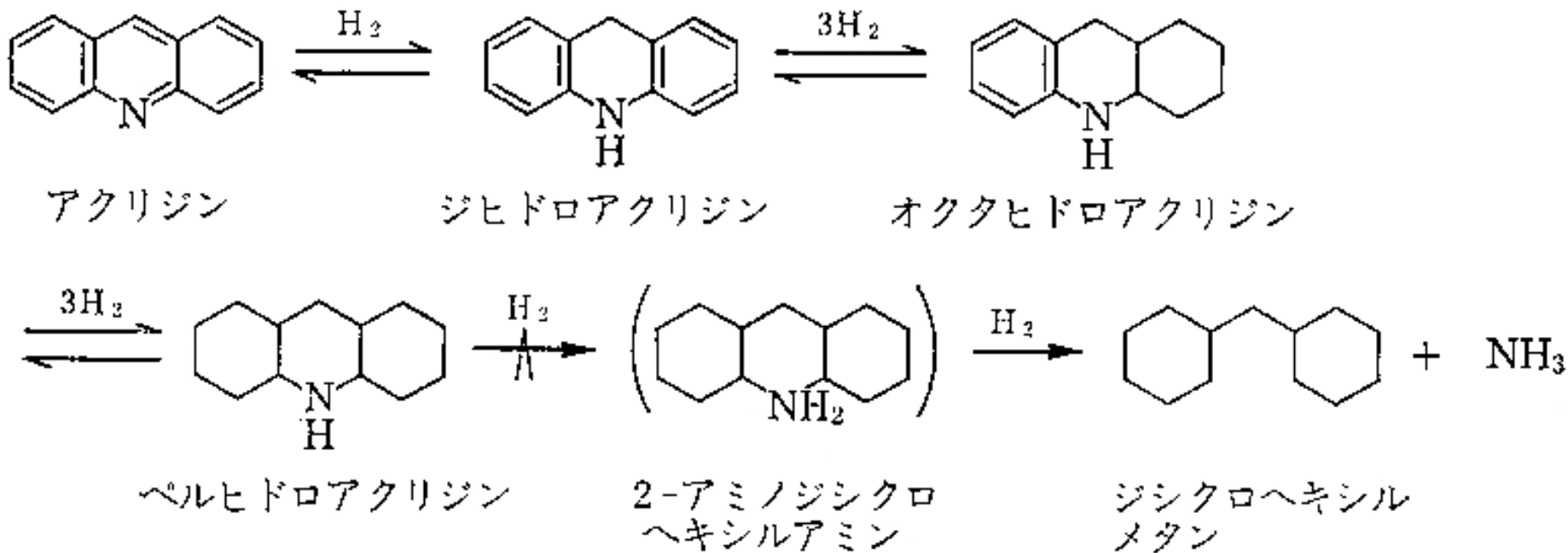
反応例



反応例



反応例



触媒作用

- 反応物の含硫黄炭化水素と水素が触媒表面上に化学吸着
- 最初のSあるいはNの水素化が律速段階と考えられている
- このステップの活性化エネルギーを下げる有効な触媒が水素化脱硫触媒

触媒要件

1. S-C間(あるいはN-C間)の結合を弱め、この間の解離して吸着する(解離吸着)能力
2. 解離した含硫黄炭化水素(あるいは含窒素炭化水素)に、まずS(あるいはN)を水素化する能力
3. 生成した硫化水素(あるいはアンモニア)を解離せず、ただちに脱離させる能力
4. 触媒が安定であること

吸着が重要

- S-Mo-SのMoに含硫黄炭化水素中のSが強く配位することが必要

吸着とレドックス機構

- 触媒は MoS_2 構造と考えられ、 Mo^{4+} で存在するものと推定される
- Moは6+という価数も安定であるので S^{2-} が配位しやすい
- 配位したSは水素によって水素化され脱離する
- Moは4+と6+を循環するレドックス機構で脱硫活性を示している

講演内容 ~ 硫化物の触媒作用

- 触媒
- 硫化モリブデン触媒
 - ◆ 水素化脱硫触媒
 - ◆ 混合アルコール合成触媒
 - ◆ 硫化モリブデンの触媒作用
- CdS, ZnS系光触媒
- 今後の展望
 - ◆ 硫化物ナノ粒子合成
 - ◆ 光溶解しない硫化物半導体の開発
 - ◆ 新たな光触媒プロセスの設計

混合アルコール

- オクタン価向上剤として重要
- メタノール(CH_3OH)、エタノール($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、プロパノール($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$)、ブタノール($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$)等のアルコールの混合物
- ハイオクタンガソリンとして販売されている

混合アルコール合成

■ 合成ガス(一酸化炭素 + 水素)から合成



好ましくない副反応(例)



触媒要件

- CO非解離吸着
- CO解離吸着 CH_x (カルベン) 生成
- CH_x による炭素鎖成長
- M-R (Mは触媒、Rは炭化水素) へのCO挿入
$$\text{M-R} + \text{CO} \rightarrow \text{M-CO-R}$$
- 水素化 (CとO両方の水素化)

混合アルコール合成用触媒

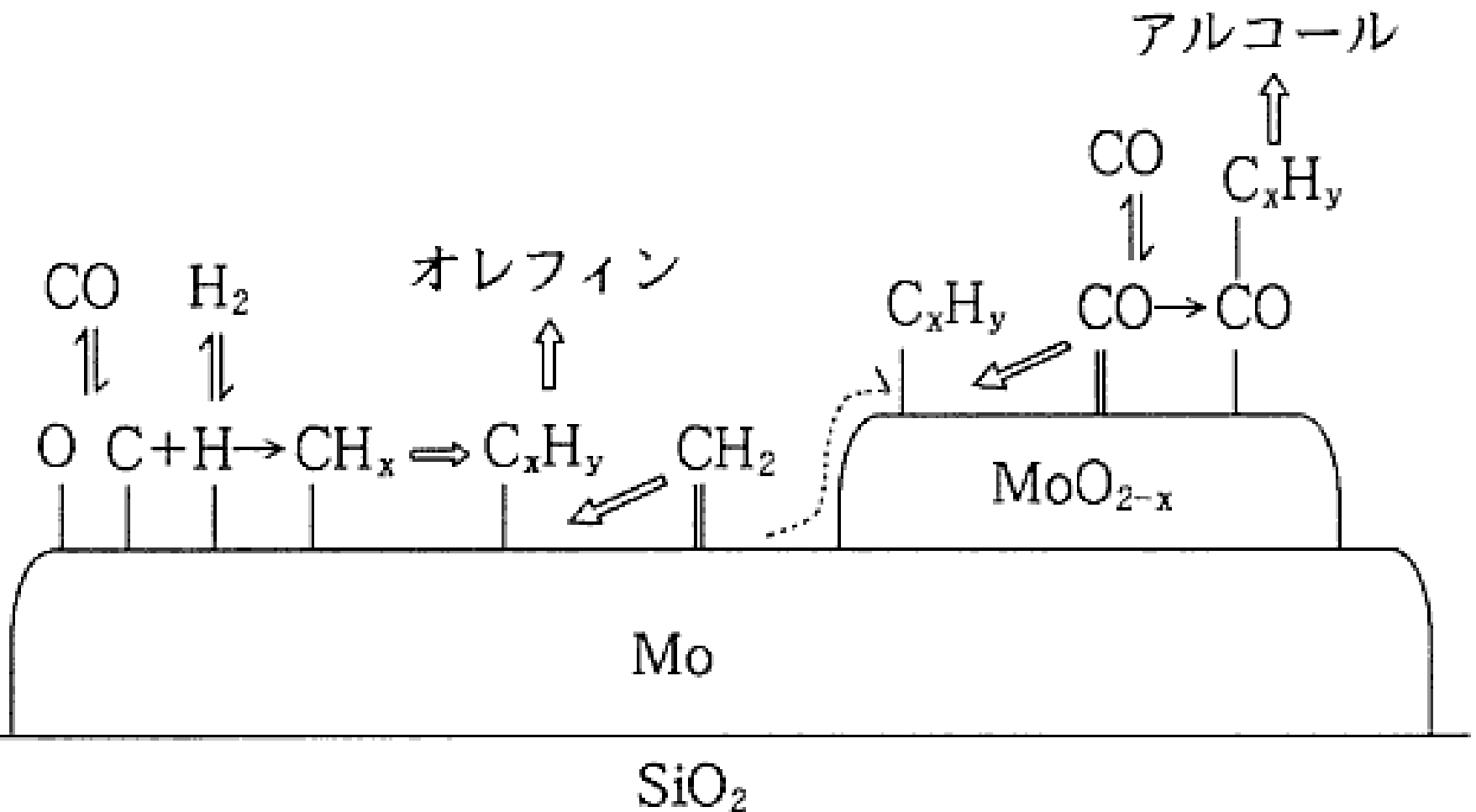
- Dow Chemicalが開発した、 $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ 触媒

混合アルコール合成用触媒

表2 代表的なC2以上のアルコール合成触媒—触媒活性の比較—

触媒	反応温度 °C	圧力 MPa	収量 ($\text{g} \cdot \text{l} - \text{catalyst}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)				会社名
			メタノール	エタノール	C ₃ 以上のアルコール	炭化水素	
Cu/Co/Cr/K	250	6.0	76	125	114	?	IFP
Cu/Ni/Ti/Na	299	6.0	120	95		65	出光
Co-Ba-Re/SiO ₂	275	8.0	10	33	12	?	Hoechst
Co-MoS ₂	295	10.5	39	70	29	22	Dow
Mo-KCl/SiO ₂	300	5.0	97	53	32	53	筆者ら

Mo-MoO₂/SiO₂



反応機構 Mo-MoO₂/SiO₂



MoS₂とMoO₂

- 両者の触媒を比較すると、MoS₂とMoO₂はモリブデンの酸化数としては+4で同じであり、COを非解離吸着する触媒性があることが理解できる。
- MoS₂/SiO₂の方は金属Moを混在させる必要がなく、MoS₂自体に水素化活性等必要な触媒能がある
- Dow Chemicalはさらに活性を向上させるために、Co金属を助触媒として添加した。

講演内容 ~ 硫化物の触媒作用

- 触媒
- 硫化モリブデン触媒
 - ◆ 水素化脱硫触媒
 - ◆ 混合アルコール合成触媒
 - ◆ 硫化モリブデンの触媒作用
- CdS, ZnS系光触媒
- 今後の展望
 - ◆ 硫化物ナノ粒子合成
 - ◆ 光溶解しない硫化物半導体の開発
 - ◆ 新たな光触媒プロセスの設計

硫化モリブデン触媒の特徴

- 1) 反応物の解離吸着能
- 2) 高い選択水素化能
- 3) 高い安定性

モリブデン触媒の酸化数

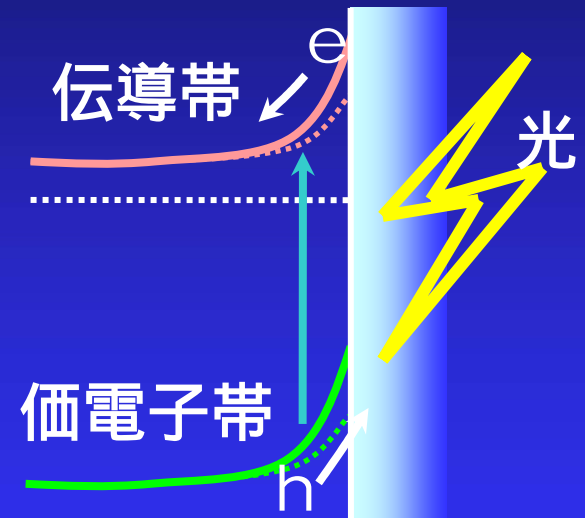
- 金属モリブデンは低活性でかつこれら全てを満足させることができない
- MoS_2 はモリブデン本来の能力を超えた優れた触媒材料と言える
- 連想されるのは Mo_2C 触媒であり、こちらは合成ガスからのガソリン類合成において高い触媒活性を示す。
- SあるいはCの存在により触媒表面のモリブデンが単純な+4の酸化数をとっていないことが、これらの触媒活性発現と深く関わっている？

講演内容 ~ 硫化物の触媒作用

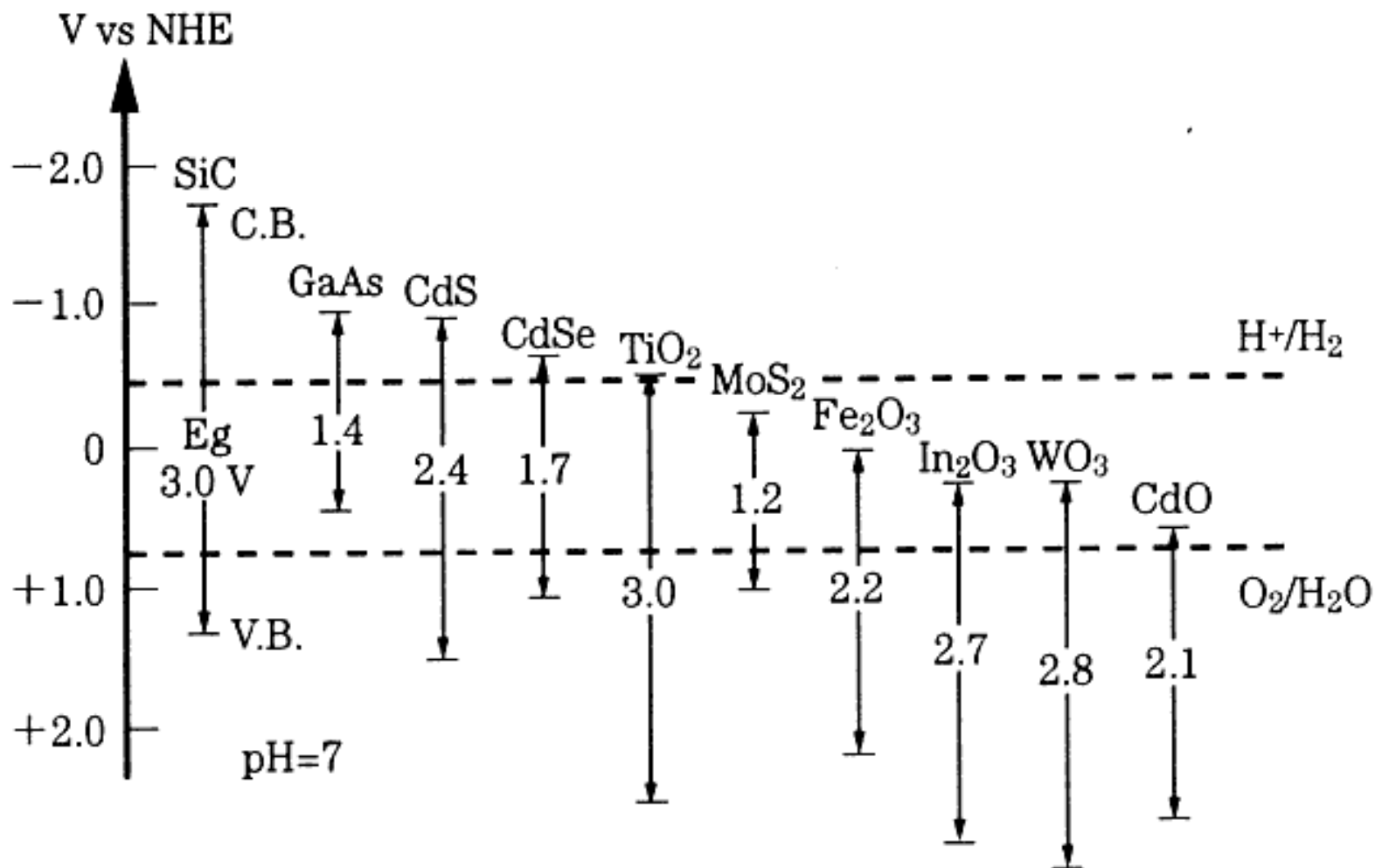
- 触媒
- 硫化モリブデン触媒
 - ◆ 水素化脱硫触媒
 - ◆ 混合アルコール合成触媒
 - ◆ 硫化モリブデンの触媒作用
- CdS, ZnS系光触媒
- 今後の展望
 - ◆ 硫化物ナノ粒子合成
 - ◆ 光溶解しない硫化物半導体の開発
 - ◆ 新たな光触媒プロセスの設計

光触媒

- 1) バルク機能 = 光によって電子と正孔が生成する
- 2) 表面機能 = 生成した電子や正孔が反応物と反応し生成物を与える
- の2つの機能が必要



バンドギャップ



CdS、ZnS

- CdSやZnSはチタニアと同様に光触媒としてよく知られているが、水の光分解触媒ではあまり用いられない。
- これは生成した正孔が専らSの酸化を行い、光溶解という現象が起こるからである。

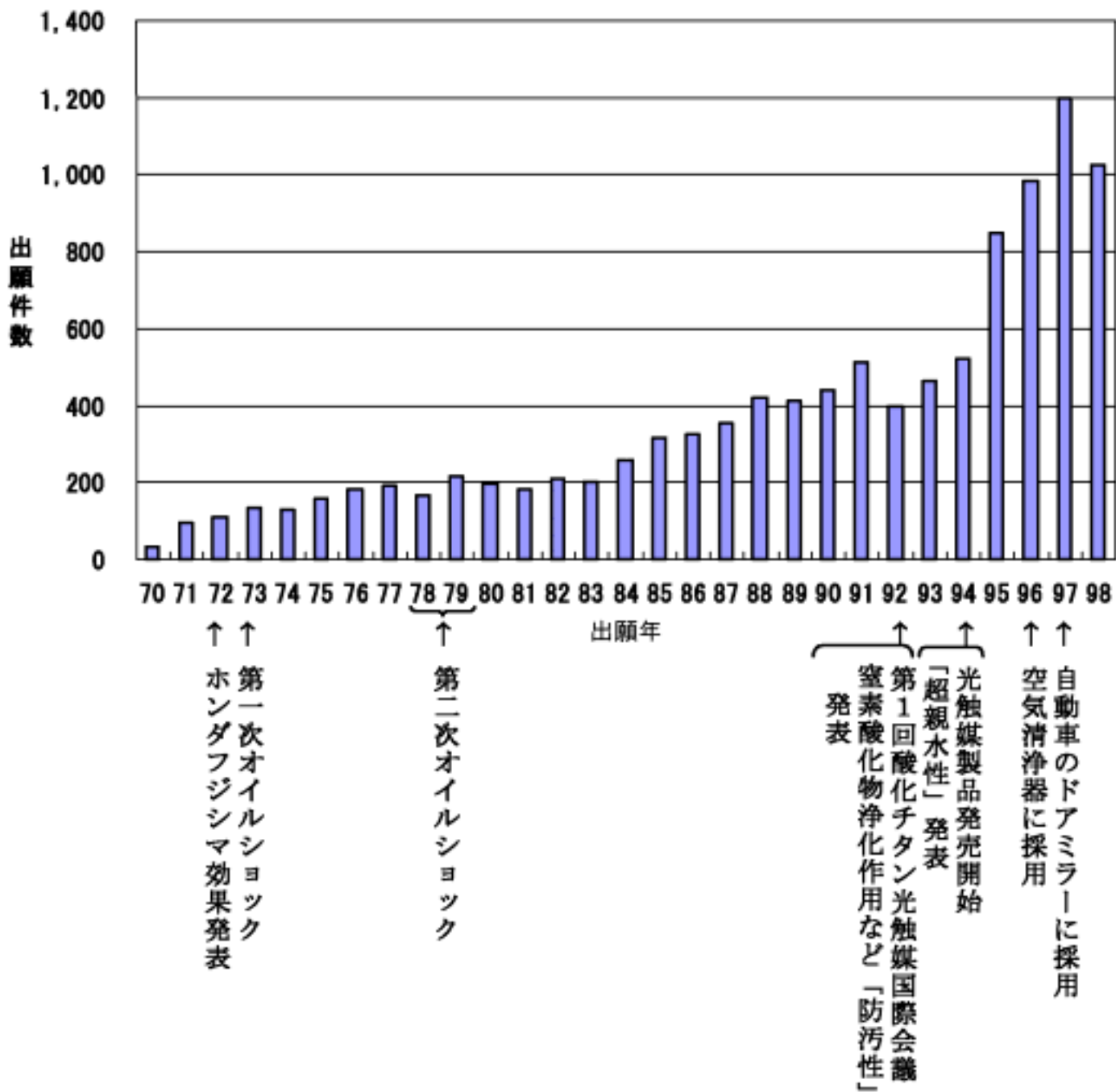
CdS、ZnS

- n型半導体のため正孔がほとんど動かないためTiO₂等の膜を溶液側につけても逆に可視光領域の活性がなくなるだけで効果がない。
- 溶液側の条件を変えるしか現状では方法がなく、犠牲試薬として硫化ナトリウム溶液や亜硫酸ナトリウム溶液を用いる。また、アミン類なども効果がある。

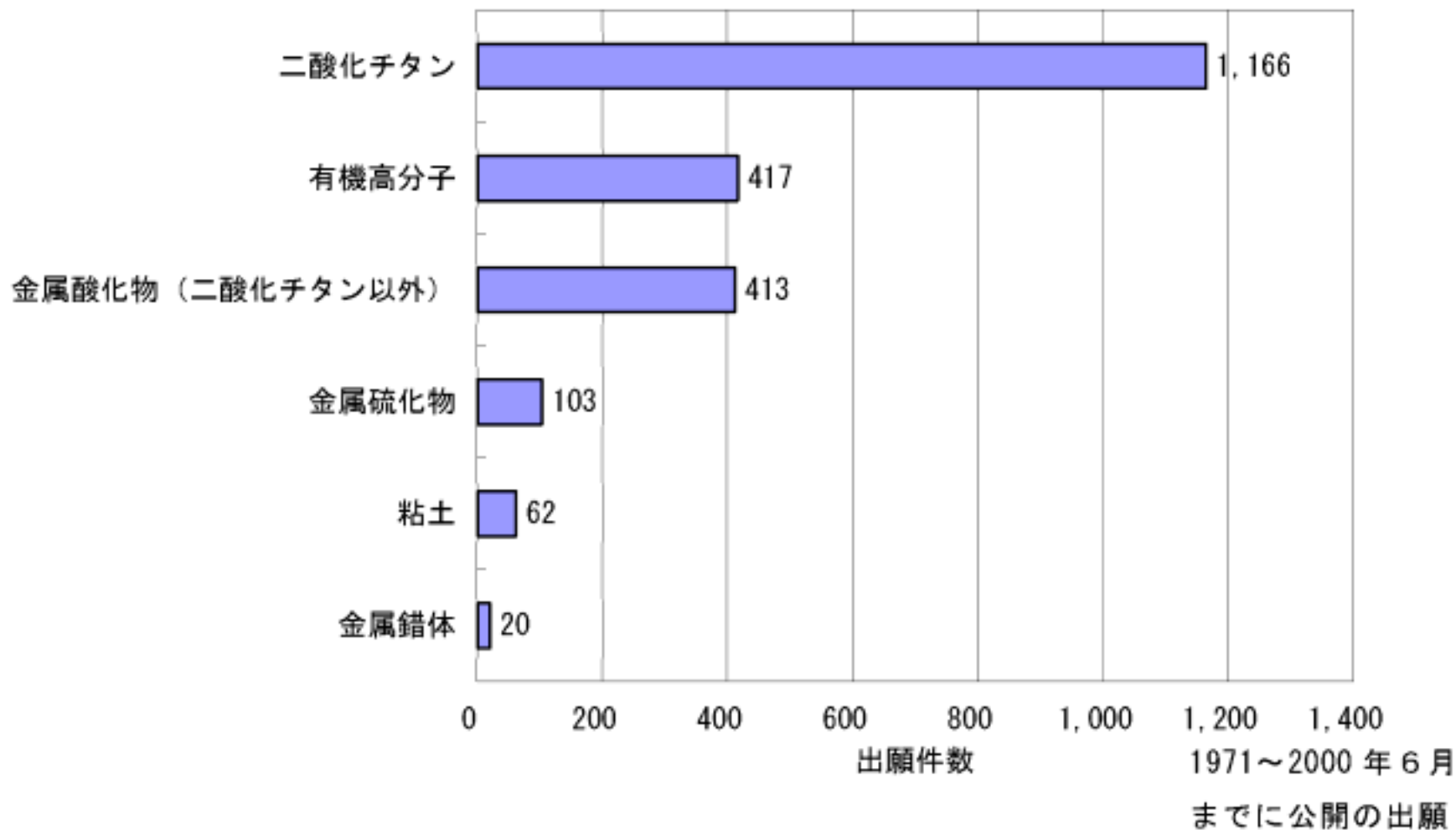
CdS、ZnS

- 犠牲試薬を添加しない反応系、たとえば海水の光分解では触媒とならず、化学量論反応でSが全部酸化されて溶け出し、かつCdあるいはZnは光還元を受けて金属になってしまうわけで、触媒材料として使用するためには材料自身の根本的な改良が必要である。

光触媒特許件数の推移



光触媒特許数 (物質別)



講演内容 ~ 硫化物の触媒作用

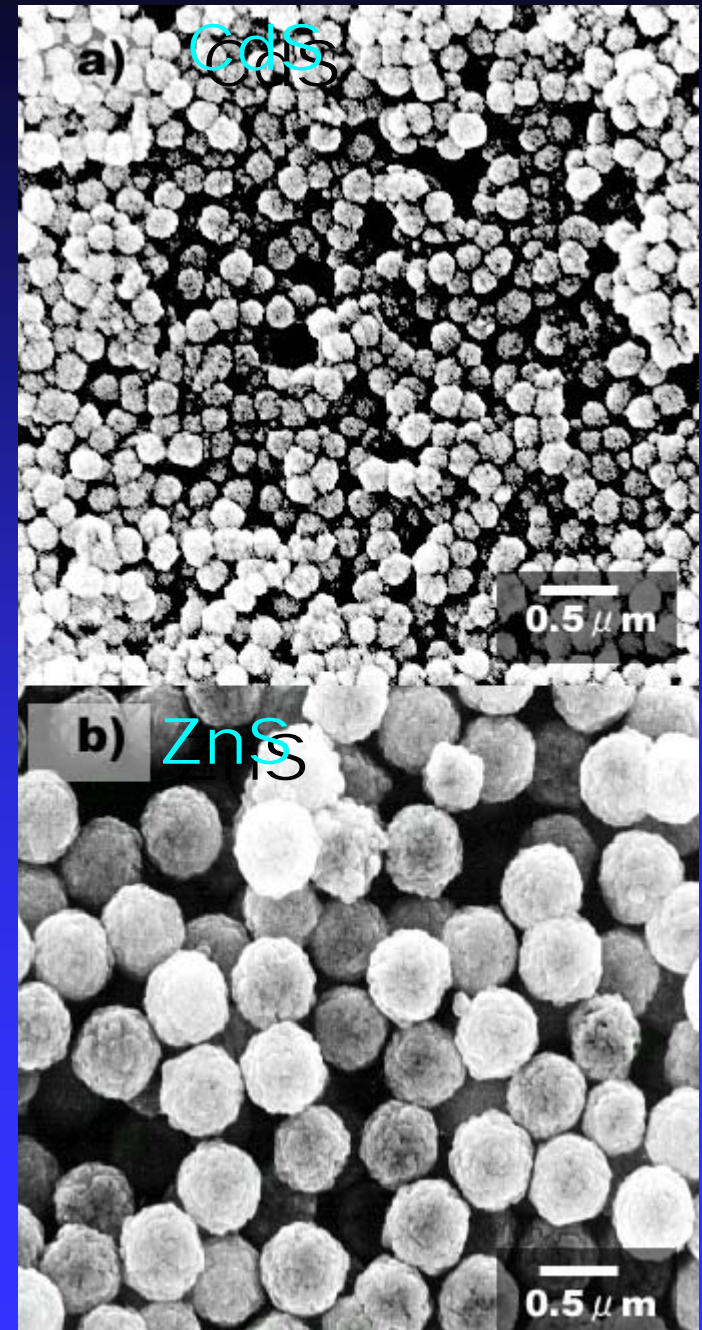
- 触媒
- 硫化モリブデン触媒
 - ◆ 水素化脱硫触媒
 - ◆ 混合アルコール合成触媒
 - ◆ 硫化モリブデンの触媒作用
- CdS, ZnS系光触媒
- 今後の展望
 - ◆ 硫化物ナノ粒子合成
 - ◆ 光溶解しない硫化物半導体の開発
 - ◆ 新たな光触媒プロセスの設計

硫化物ナノ粒子合成

- いずれの硫化物触媒もナノサイズの粒径を有し、かつ安定性の高いものが求められているが、必ずしもその目的に沿ったものができていない。
- 特に硫化モリブデン触媒は酸化物触媒に硫化処理をすることによって得ている現状を考えると、サイズ、形状(表面制御に直結する)、構造等が均一な硫化物ナノ粒子の合成が強く求められている。
- また、実用化を念頭に置いたとき、アルミナ等の担体表面に直接選択的に析出するような調製手法の開発が待たれる。

ゲルゾル法 硫化物合成

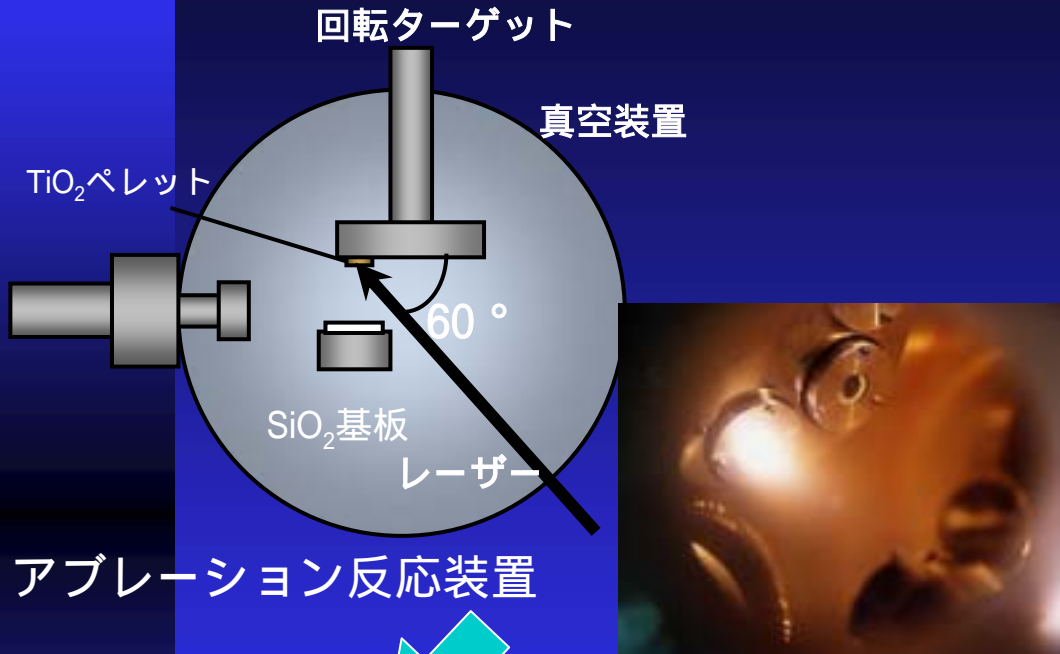
- ゲルゾル法(濃厚ゲル溶液からの単分散粒子合成法)や、濃厚均一系溶液から、CdS, ZnSを合成する手法は既に確立している。



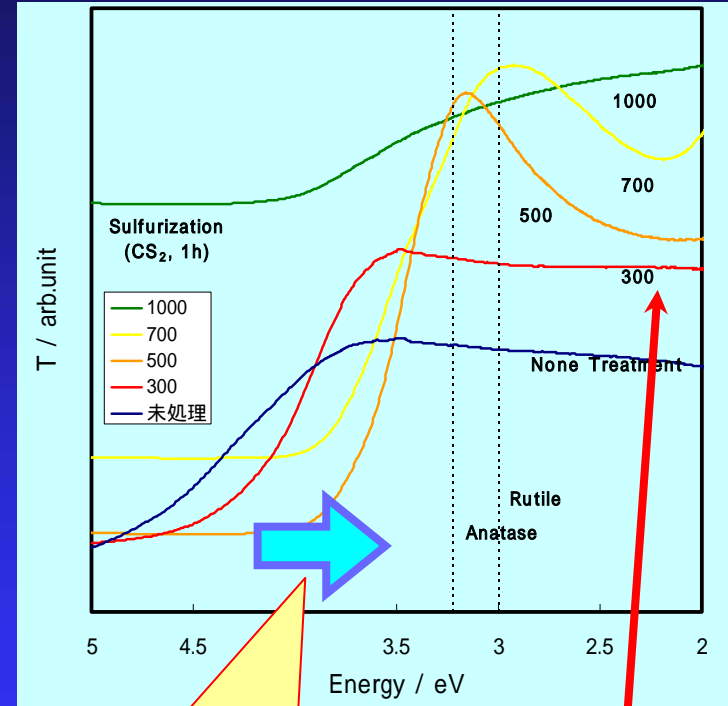
光溶解しない硫化物半導体の開発

- CdO, ZnOの部分硫化によりバンドギャップを変化させることは可能であるが、光溶解に対して耐久性を持たせることは難しいと考えられる。
- 一方で、MoS₂は酸化に対しても耐久性が高いことが知られており、Cd-MoあるいはZn-Moの複合硫化物等新たな硫化物を創製することで光溶解に対する耐久性を増すことができる可能性がある。

レーザーアブレーション法によるチタニアナノ薄膜形成とCS₂による部分硫化



UV-visible吸収スペクトル



部分硫化が進むにつれて、吸収端が可視光側にシフト



CS₂硫化処理 (1000 , 1 h)

硫化温度によって硫化度が変化する