

## Ni<sub>2</sub>P/USY 触媒による水素化脱酸素反応 Hydrodeoxygenation by Ni<sub>2</sub>P/USY catalysts

高垣敦<sup>1</sup>, Ara Cho,<sup>1</sup> S. Ted Oyama<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院工学系研究科、〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

<sup>2</sup> ヴァージニア工科大学、Blacksburg, Virginia 24061-0211, USA

Atsushi Takagaki<sup>1</sup>, Ara Cho<sup>1</sup>, and S. Ted Oyama<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Tokyo, 113-8656, Japan

<sup>2</sup>Virginia Tech, Blacksburg, Virginia 24061-0211, USA

### 1 はじめに

水素化脱酸素反応は、バイオマスを急速熱分解して得られる液成分のバイオオイルを、アップグレードするために重要な反応である。Ni<sub>2</sub>P をはじめとする遷移金属リン化合物触媒は、水素化脱硫や水素化脱窒素において、高活性・高選択性を有する優れた触媒であるとともに、水素化脱酸素においても有望な材料群であることが、最近見出されている。

本研究では、担持量の異なる Ni<sub>2</sub>P/USY 触媒を調製し、2-メチルテトラヒドロフラン(2-MTHF)をモデル化合物とした水素化脱酸素反応を実施し、Ni<sub>2</sub>P 触媒の活性を検討した。また、XAFS により触媒のキャラクタリゼーションを行った。

### 2 実験

担持量の異なる 4 種類の Ni<sub>2</sub>P/USY 触媒 (Ni 量として 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mmol/g-support) を合成した。N 触媒は、昇温還元法により調製した。水素化脱酸素反応の評価は、固定床流通系にて行った。0.3g の触媒を用い、圧力は 0.4 MPa とし、水素とともに 5 mol% 2-MTHF を導入した。

触媒のキャラクタリゼーションとして XAFS 測定を行った。Ni<sub>2</sub>P/USY およびバルク Ni<sub>2</sub>P の Ni K-edge (8.233 keV) を透過法にて測定した。測定は室温にて行い、ビームラインは BL-9C を利用した。

### 3 結果および考察

低担持量の場合、高い水素化脱酸素活性を示した (図 1)。CO 吸着量から見積もった活性サイト数から算出したターンオーバー速度においても、低担持量の方が 2 倍以上の活性を示した。高担持量では、バルク Ni<sub>2</sub>P と同様な EXAFS スペクトルであったのに対し、低担持量では、ピーク強度が低く (特に Ni-Ni)、Ni<sub>2</sub>P が微粒子化し高分散されていることがわかった。カーブフィッティングにより求めた Ni-Ni 配位数は、担持量の増加とともに増加し、2.0 (0.5 Ni<sub>2</sub>P)、2.2 (1.0Ni<sub>2</sub>P)、3.7 (1.5 Ni<sub>2</sub>P)、4.1 (2.0Ni<sub>2</sub>P)であった。このように、高表面積、高い細孔容積を有す

る担体に、Ni<sub>2</sub>P を高分散担持することが水素化脱酸素反応において重要であることがわかった。

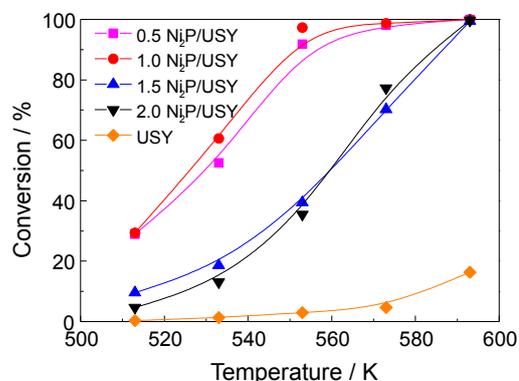


図 1 : Activities of USY-supported Ni<sub>2</sub>P catalysts for hydrodeoxygenation of 2-methyltetrahydrofuran

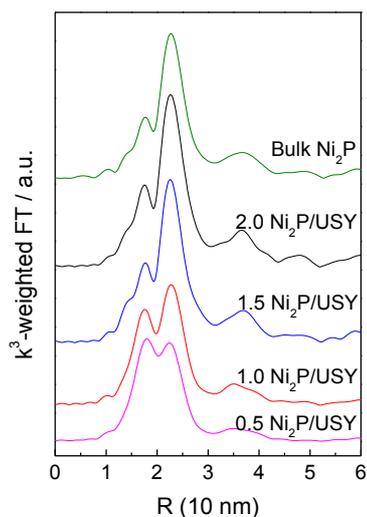


図 2 . Fourier transformed Ni K-edge EXAFS spectra of the bulk Ni<sub>2</sub>P and USY-supported Ni<sub>2</sub>P catalysts

\* ted\_oyama@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp