

CoMo/TiO₂ 脱硫触媒の金属分散性に与える担体結晶性の影響

(室蘭工大) ^{かん だ やすはる}○神田康晴, ^{いとう のりかず}伊藤徳寿, ^{なかじますぐる}中島 克, ^{たかせまい}高瀬舞, ^{やまなかしんや}山中真也

1. 緒言

CoMo触媒の担体にTiO₂を用いると高い水素化脱硫(HDS)活性を示すことが報告されている¹⁾. CoMo/TiO₂触媒の高い活性は, リガンド効果²⁾, 高いMo種の分散度³⁾, Mo種の還元性³⁾および高い水素化能⁴⁾に起因すると言われているが, CoMo/TiO₂触媒の主な活性の制御因子は明確になっていない. 近年, Pt触媒において結晶性が活性に影響を与えることが報告されている⁵⁾. 同様に, 担体であるTiO₂の結晶性がMoの担持状態や活性に影響を与える可能性があると考えた. 本研究では, 種々のCoMo/TiO₂触媒のHDS活性について検討し, 活性への結晶性が異なる種々のTiO₂担体を用いた.

2. 実験

TiO₂ として触媒学会の参照触媒 TIO-2 および TIO-7 と P25 を使用した. これらの TiO₂ をボールミル処理したものを m-TiO₂ と表記する. 担持 CoMo 触媒は Co(NO₃)₂・6H₂O および(NH₄)₆Mo₇O₂₄・4H₂O を用いた含浸法で調製し, Co および Mo 担持量は 3.75 および 15.0 wt%とした. 含浸後, 500℃で 4 時間焼成することで CoMo/TiO₂ 触媒とした.

チオフェンの HDS 反応は固定床常圧式反応装置を用いて行った. CoMo 触媒は 400℃で 5%H₂S-N₂ 混合ガスにより硫化処理することで CoMoS 触媒とし, 反応に用いた.

3. 結果と考察

ボールミル処理前後の TiO₂ 担体の結晶性を XRD における相対ピーク強度から判断した. なお, 処理前の TIO-2 に見られた anatase に由来する 2θ = 25.3°のピーク強度を 1 とした. TIO-2 をボールミル処理すると相対ピーク強度は 0.44 まで減少した. さらに, 相対ピーク強度 0.20 の TIO-7 でもボールミル処理により結晶性の低下が確認された. P25 では, ボールミル処理により anatase に帰属されるピーク強度は低下するが, rutile の相対ピーク強度 (2θ = 27.4°)はほとんど変わらなかった. これは, anatase よりも rutile の方が高硬度であることに由来すると考えられる.

Table 1 にチオフェン HDS 反応に対する CoMoS/TiO₂およびCoMoS/m-TiO₂触媒の活性を示す. いずれの TiO₂ 担体に対してもボールミル処理

をすると HDS 活性は低下した. そのため, TiO₂ の結晶性は CoMoS 相の分散度に影響を与えている可能性があると考えた.

Table 1 Thiophene HDS conversion over CoMoS/TiO₂ and CoMoS/m-TiO₂ catalysts.

TiO ₂ support	HDS conversion (%)	
	TiO ₂	m-TiO ₂
TIO-2	21.3	17.9
TIO-7	43.6	29.0
P25	34.4	18.1

透過型電子顕微鏡(TEM)による観察結果から, いずれの CoMoS 触媒でも, TiO₂ 担体をボールミル処理することで MoS₂ の積層数およびスラブ長が増加することがわかった. 以上の結果から, TiO₂ 担体をボールミル処理すると結晶性が低下し, これに伴って MoS₂ の分散度が低下すると推測された. アモルファスの TiO₂ には水酸基が存在する⁶⁾ が, Rutile と Anatase の表面には Lewis 酸点が存在する⁷⁾. 出発物質に用いた(NH₄)₆Mo₇O₂₄・4H₂O が TiO₂ 上の Lewis 酸点に吸着することで高い分散度が得られるのに対し, TiO₂ をボールミル処理することで Lewis 酸点がなくなり, Mo 種の分散度が低下すると考えられた.

1) Y. Okamoto, T. Kubota, *Catal. Today*, **86** (2003) 31.

2) C. Arrouvel, M. Breyse, H. Toulhoat, P. Raybaud, *J. Catal.*, **232** (2005) 161.

3) T.K.T. Ninh, L. Massin, D. Laurenti, M. Vrinat, *Appl. Catal. A Gen.*, **407** (2011) 29.

4) P. Castillo-Villalón, J. Ramírez, R. Cuevas, P. Vázquez, R. Castañeda, *Catal. Today*, **259** (2016) 140.

5) K. Murata, J. Onoda, Y. Yamamoto, A. Oda, J. Ohyama, A. Satsuma, *Appl. Catal. A Gen.*, **629** (2022) 118425.

6) T. Roy, J. Rousseau, A. Daudin, G. Pirngruber, B. Lebeau, J.L. Blin, S. Brunet, *Catal. Today*, **377**, (2021) 17.

7) H. Li, M. Vrinat, G. Berhaulta, D. Li, H. Nie, P. Afanasiev, *Mater. Res. Bull.*, **48** (2013) 3374.