

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) ○神田康晴, 伊藤徳寿, 中島克, 高瀬舞, 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考触媒 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 搅拌量は 3.75 および 15.0 wt%とした。含浸後、500°C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°C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由来する $2\theta = 25.3^\circ$ 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($2\theta = 27.4^\circ$)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. Breysse, 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.