

Rh と P の担持状態を制御した SiO₂ 担持リン化ロジウム触媒の水素化脱硫活性

(室蘭工大) ○小野 ^{おの} 太輝・^{たいき} 神田 ^{かんだ} 康晴 ^{やすはる}

1. 緒言

環境規制の更なる強化に伴い、高性能な脱硫触媒の開発が求められている。当研究室では、Rh₂P 触媒が工業触媒よりも高い活性を示すことを明らかにした¹⁾。Rh₂P 触媒について、種々の検討を行っているが、担持状態を変化させる研究については行っていない。今回は、触媒調製の際に Rh と P の担持順を変更することで、Rh と P の担持状態を変化させた。本研究では、SiO₂ 担持 Rh₂P 触媒を共含浸法および逐次含浸法で調製し、Rh と P の担持状態が HDS 活性に与える影響について検討した。

2. 実験

触媒は Rh 源に RhCl₃·3H₂O、P 源に NH₄H₂PO₄ を用い、共含浸法および逐次含浸法で調製した。担体は SiO₂ で、担持量は Rh が 5 wt%、P が 1.5 wt% とした。共含浸法で調製した触媒を Rh-P 触媒と表記した。逐次含浸法では、P/SiO₂ を調製した後、Rh を担持することで調製し、Rh/P 触媒と表記した。チオフェン HDS 反応は、0.1 g の触媒を 450-700 °C で H₂ 還元した後、H₂/チオフェン比=30 の混合ガスを供給し、反応温度 350 °C で 3 h 行った。W/F は 37.9 g·h/mol とした。キャラクタリゼーションとして、XRD、CO 吸着、昇温還元(TPR)、UV-Vis DRS を測定した。

3. 結果および考察

600 °C で還元処理した触媒のチオフェン転化率、XRD パターンから算出した結晶子径、CO 吸着量を Table 1 に示す。チオフェン転化率は、Rh/P 触媒が Rh-P 触媒よりも 19%ほど高くなった。XRD パターンにおいて、Rh-P 触媒では Rh₂P に起因するピークが明瞭に見られたが、Rh/P 触媒では非常にブロードなピークが見られた。2θ=46.6°付近に見られる Rh₂P のピークから算出した結晶子径は、Rh-P 触媒が Rh/P 触媒のおよそ 2.5 倍となった。CO 吸着量は、Rh/P 触媒が Rh-P 触媒のおよそ 1.7 倍となった。これらの結果から、Rh/P 触媒は Rh-P 触媒よりも高分散であったと考えられる。

分散度の差を調べるにあたり、Rh の担持状態を確認するため、焼成前の触媒の TPR プロファイルを測定した。Fig. 1 より、Rh/P 触媒と Rh のみを担持した触媒では 100 °C 付近にピークが見られたが、Rh-P 触媒では見られなかった。100 °C 付近のピークは RhCl₃ の還元によって生じると報告されている²⁾。よって、Rh/P 触媒と Rh のみを担持した触媒では配位子に Cl を有する錯体として、Rh-P 触媒では配位子に Cl を有さない錯体として存在していると考えら

れる。Cl を有さない錯体として存在している要因として、Rh 錯体の多核化が考えられる。pH が高い RhCl₃·3H₂O 水溶液では[RhCl₃(OH)(H₂O)₂]が存在すること³⁾、[RhCl₃(OH)(H₂O)₂]は OH⁻を介して、複核化すること⁴⁾が知られている。NH₄H₂PO₄水溶液の pH は RhCl₃·3H₂O 水溶液の pH より高いため、共含浸法で用いる含浸液の pH は逐次含浸法で用いる含浸液の pH より高いといえる。よって、Rh-P 触媒は他の触媒より多核化が進行した Rh 種が担持されたため、100 °C 付近のピークが見られなかったと考えられる。また、Rh/P 触媒では、焼成前および焼成後の TPR プロファイルにおいてリン酸ロジウムの還元由来のピークが主に確認された。

以上のことから、P、Rh の順で担持することで、Rh 錯体の多核化が抑制され、高い分散度を有する Rh₂P 触媒が調製でき、この触媒は高い HDS 活性を示すことを明らかにした。

Table 1 HDS activities, crystallite size, and CO uptake of Rh₂P/SiO₂ catalysts reduced 600 °C.

Catalysts	Conversion [%]	Crystallite size [nm]	CO uptake [μmol/g]
Rh/P	74.7	3.1	87.9
Rh-P	62.8	7.6	51.5

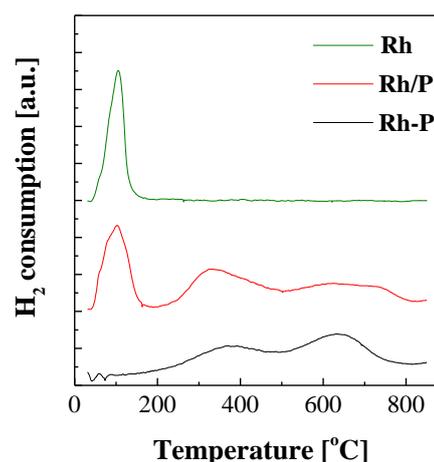


Fig. 1 TPR profiles of catalysts before calcination.

- 1) Y. Kanda et al., *Catalysts*, **8** (2018), 171-178.
- 2) G. Munuera et al., *Catal. Today*, **2** (1988), 663-673.
- 3) J.H.A. Martins et al., *Appl. Catal.*, **46** (1989), 31-44.
- 4) A. Drljaca et al., *Inorg. Chem.*, **35** (1998), 985-990.