論文

ベンゼン-チオフェン系の接触水素化脱硫 反応の速度論的検討*

渡辺 孝**, 越後谷悦郎***, 森川 清***

Kinetic Study of Catalytic Hydrodesulfurization of Benzene-Thiophene System*

by Takashi Watanabe**, Etsuro Echigoya*** and Kiyoshi Morikawa***

Summary : The reaction rates of hydrodesulfurization of benzene-thiophene system ($x \text{ C}_6\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_4\text{S} + 4 \text{ H}_2 \rightarrow x \text{ C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{S} + \text{C}_4\text{H}_{10}$) over the 6 wt% CoO-12 wt% MoO₃-Al₂O₃ catalyst were measured under the following conditions: the reaction temperature range from 359 to 450°C, pressure of 1 atm, feed molar ratio of benzene to thiophene of 14~44.5, hydrogen to thiophene of 15~45.5, hydrogen to benzene-thiophene of 1~2.15, and contact time (W/F_0) of 6.6~33.8 g-cat·hr/mol-feed. On the analysis of experimental data, the rate equation and the reaction scheme were investigated and the following results were obtained.

- (1) The kinetic data under the pressure of 1 atm can be expressed by the following equation;

$$r = k \cdot P_T \cdot P_H$$

where

r : reaction rate in mol/g-cat·hr·atm.

P_T, P_H : partial pressure of thiophene and hydrogen in atm. respectively.

- (2) The activation energy was 3.3 kcal/mol.

- (3) Following reaction scheme was postulated, i.e., the reaction rate determining step may be the surface reaction between thiophene molecules and hydrogen molecules, both of which are weakly adsorbed on the different sites of catalyst surface.

1 緒 言

石油中の有機いおう化合物の接触水素化脱硫に関してはすでに多数の方法が企業化され、各種の提案および研究報告も少なくない。一方、速度論的に反応を解析した報告^{1)~6)}はあまり見当たらない。本研究では石油の水素化脱硫に先立ち、油としてベンゼンを、有機いおう化合物としてチオフェンを選び、すでに報告⁷⁾したコバルト-モリブデン-アルミナ系触媒を用いて、ベンゼン-チオフェン系の水素化脱硫の反応速度を反応温度範囲 359~450°C, 反応圧力 1 atm の条件下で流通法により実測し

た。そしてこれらの実測データを解析して反応速度表式および活性化エネルギーを求め、反応モデルの推定を試みることにした。

2 実 験

2.1 実験装置

使用した実験装置は通常の固定触媒式流通反応装置であって、その大略は Fig. 1 のとおりである。

2.2 原 料

使用したベンゼンおよびチオフェンは市販特級試薬であって、ベンゼン中にチオフェンをいおう分として 1~3 wt% になるように加えた。

2.3 触 媒

使用した触媒はコバルト-モリブデン-アルミナ系であり、モリブデン酸コバルトとアルミナゲルとの混捏法で調製した。元素分析の結果は 6 wt% CoO-12 wt% MoO₃-Al₂O₃ であった。触媒は 500°C で 2 時間空気気流中で焼成処理し、通油開始前に 2 時間還元処理を行なった。かさ比重は 0.75 g/cc であった。

2.4 分析方法

送込油および生成油の中に含まれるチオフェンをガスクロマト分析装置によって定量した。これらは使用中、ときどき既知濃度検定用混合試料で検定補正した。ガスクロマト装置のカラム充填剤には TCP を用い、内径 6 mm, 長さ 250 cm の銅管に 30 ml を充てんした。キャリアーガスとして水素を用い、

* 昭和 42 年 9 月 3 日受理

** 石川島播磨重工業株式会社技術研究所 (東京都江東区深川豊洲 2-1) Research Institute, Ishikawajimaharima Heavy Industry Co., Ltd., (Fukagawa Toyosu, Koto-ku Tokyo).

*** 東京工業大学 (東京都目黒区大岡山 1) Tokyo Institute of Technology (Ookayama, Meguro-ku Tokyo).

Fig. 1 Apparatus

その流速を 35~40 ml/min, セル温度 80°C, 液体試料を 10 μ l 注入した。

反応前後の触媒の分析は, 硝酸と塩酸の混液 (1:3) 30 ml で試料約 200 mg を溶解し, 蒸発乾固し, これを塩酸で溶解した後, 分取してモリブデンはチオシアン酸ナトリウムでかっ色に, コバルトはニトロソ R 塩で赤色に, アルミニウムはオキシソで発色させて, 主に比色法で行なった。いおうは塩化バリウムで白色沈殿にして重量法で行なった。

2.5 実験方法

触媒の上下にラシヒリング (2.5 mm ϕ , 2.5 mm 長) をおいて反応管の所定位置に充てんする。実験に先き立ち, 触媒の還元処理を行なったが, 還元条件は温度 400°C, 還元時間 2~3 hr, 水素流速約 5 l/hr (標準条件) とした。還元処理に続いて, 所定の速度で水素および油を送入して反応させた。触媒層の中心軸に沿ってアルメル-クロメル熱電対を移動させて触媒層の温度分布を求め, その算術平均値を反応温度とした。触媒層中の

温度差は通常最大 4°C の範囲内にあった。熱生成ガスは Fig. 1 に示したような方法により順次冷却して液状生成物とガス生成物とに分離し, 前者は容積および重量を, 後者は容積を測定し, その一部を分析に供した。通常原料油を供給し始めてから反応の進行が定常状態に達するまでには数時間を要した。実験データはこの時間を除外して, 数時間後の値からとった。実験はできる限り連続して行なった。やむをえず中断した場合は触媒活性の変動を防ぐため標準条件で再還元した後反応を再開したが, 触媒の取換えによる変動は小さく, また本実験における再現性はチオフェンの転化率として $\pm 3\%$ 以内であったが, この種の反応速度の測定値としては許容できる程度のもと考えられる。

反応条件はつぎの範囲内で変化させた。すなわち反応速度式を求める実験では, 反応温度 400°C 一定, 反応圧力 1 atm 一定, ベンゼン対チオフェンのモル比 (n) 14~44.5, 水素対チオフェンのモル比 (m) 15~45.5, 水素対ベンゼン-チオフェンの供給モル比 1~2.15 および触媒重量と原料供給速度の比 (W/F_0) 6.6~33.8 g-cat/mol $\cdot$ hr $^{-1}$ とした。そして活性化エネルギーを求める実験では, 反応温度 359, 375, 400, 425, 450°C の 5 点, 反応圧力 1 atm 一定, ベンゼン対チオフェンのモル比 (n) 14, 水素対ベンゼン-チオフェンの供給モル比 1, 触媒重量と原料供給速度の比 (W/F_0) 17.8 g-cat/mol $\cdot$ hr $^{-1}$ とした。

2.6 実験結果の表示法

実験結果はすべてチオフェンのモル数基準で表示した。そして, チオフェンの硫化水素およびブタンへの転化率 (Q_T) をもって脱硫率とした。すなわち式 (1) のとおりである。

$$\text{脱硫率 (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

3 実験結果とその考察

3.1 反応速度式

反応温度 400°C, 反応圧力 1 atm の条件で, ベンゼン対チオフェンのモル比 (n) 14~44.5, 水素対チオフェンのモル比 (m) 15~45.5 の範囲内で変え, W/F_0 と脱硫率との関係を求めた。その実験結果を Table 1 に示す。ベンゼン-チオフェン系の水素化脱硫反応は式 (2) で表わされる。すなわち任意の時間

Table 1 Kinetic Data on Hydrosulfurization of Benzene-Thiophene System

Cata. 6 wt% CoO-12 wt% MoO $_3$ -Al $_2$ O $_3$
React. Temp. 400°C
React. Press. 1 atm.

Run No.	W [g]	F_T [mol/hr]	F_H [mol/hr]	m	F_B [mol/hr]	n	F_0 [mol/hr]	W/F_0 [g $\cdot$ hr/mol]	Q_T	$f(m, n, Q_T)$
2,107	1.4	0.0071	0.1067	15	0.0996	14	0.2134	6.6	0.36	0.829
2,407	2.4	0.0071	0.1067	15	0.0996	14	0.2134	11.2	0.59	1.83
2,209	3.8	0.0071	0.1067	15	0.0996	14	0.2134	17.8	0.70	2.49
2,326	4.6	0.0071	0.1067	15	0.0996	14	0.2134	21.8	0.75	2.88
1,904	7.0	0.0071	0.1067	15	0.0996	14	0.2134	33.8	0.89	4.66
2,410	2.4	0.0071	0.1735	24.5	0.0996	14	0.2802	8.6	0.60	1.57
2,337	4.6	0.0071	0.1735	24.5	0.0996	14	0.2802	16.4	0.77	2.38
2,415	2.4	0.0071	0.2290	32.2	0.0996	14	0.3357	7.2	0.61	1.38
2,341	4.6	0.0071	0.2290	32.2	0.0996	14	0.3357	13.7	0.79	2.28
2,423	2.4	0.0047	0.1067	22.7	0.1020	21.7	0.2134	11.2	0.58	1.76
2,426	2.4	0.0024	0.1067	45.5	0.1043	44.5	0.2134	11.2	0.57	1.70

におけるチオフェンの濃度は $(1-Q_T)/(1+m+n-3Q_T)$ atm で表わされる。さて一般に流通系における反応速度 r_0 (mol/g-cat·hr) は式 (3) で与えられる。

$$r_0 = -\frac{dy_0}{d(W/F_0)} \quad (y_0 \text{ は気相におけるチオフェンのモル分率}) \quad (3)$$

したがって分圧で表わして、反応速度 r (mol·atm/g-cat·hr) は式 (4) となる。

$$r = -\frac{1}{1+m+n} \times \frac{d(1-Q_T)}{d(W/F_0)} \quad \text{または} \quad r = \frac{1}{1+m+n} \times \frac{dQ_T}{d(W/F_0)} \quad (4)$$

いまベンゼン-チオフェン中のチオフェンの水素化分解反応の反応速度がチオフェンの分圧に1次、水素の分圧に1次であるとする

$$r = k_0 P_T P_H = k \times \frac{1-Q_T}{1+m+n-3Q_T} \times \frac{m-4Q_T}{1+m+n-3Q_T} \quad (5)$$

で表わされる。

式 (4), (5) から

$$d(W/F_0) = \frac{1}{1+m+n} \times \frac{dQ_T}{k \times \frac{1-Q_T}{1+m+n-3Q_T} \times \frac{m-4Q_T}{1+m+n-3Q_T}} \quad (6)$$

式 (6) を数値積分して、一般式として式 (7) が得られる。

$$k \times W/F_0 = \frac{1}{1+m+n} \cdot \frac{9}{4} \left\{ Q_T - \frac{4 \times 2,303}{9} \times \frac{(m+n-2)^2}{m-4} \log(1-Q_T) + \frac{2,303}{36} \times \frac{(m+4n+4)^2}{m-4} \log\left(\frac{m-4Q_T}{m}\right) \right\} \quad (7)$$

Table 1 の最後の欄に式 (7) より計算した $k \cdot W/F_0$ の値、すなわち $f(m, n, Q_T)$ の値を示した。Fig. 2 は横軸に W/F を、縦軸に式 (7) から算出された m, n, Q_T の関数 $f(m, n, Q_T)$ の値をプロットしたものである。各点は原点を通る直線の上にほぼ乗っていることから式 (5) の仮定が成立することになる。すなわちベンゼン中のチオフェンの水素化脱硫の反応速度はチオフェンの分圧に1次、水素の分圧に1次として整理される。そして直線のこう配から反応速度定数 k は 0.139 mol/g-cat·hr·atm である。

3.2 活性化エネルギー

Fig. 2 Verification of Eq. (7)

Table 2 Rate Constants Calculated from Eq. (7) at Various Reaction Temperatures

React. press. 1 atm.

$n=14, m=15$

Molar ratio of hydrogen to benzene-thiophene 1

$W/F_0=17.8 \text{ g-cat}\cdot\text{hr/mol}$

$W=3.8 \text{ g}$

Run No.	Temp. [°C]	$1/T \times 10^3$ [°K ⁻¹]	Q_T	k	$\log k$
2,213	359	1.582	0.644	0.119	-0.923
2,232	375	1.542	0.677	0.131	-0.882
2,209	400	1.499	0.702	0.139	-0.857
2,239	425	1.433	0.721	0.149	-0.827
2,216	450	1.383	0.757	0.165	-0.782

Fig. 3 Arrhenius Plot for Desulfurization of Benzene-Thiophene System

反応圧力 1 atm, ベンゼン対チオフェンのモル比 (n) 14, 水素対チオフェンのモル比 (m) 15, 水素対ベンゼン-チオフェンのモル比 1, W/F_0 17.8 g-cat·hr/mol の条件下で反応温度を 359, 375, 400, 425, 450°C と変化させて脱硫率を求めた。反応温度と式 (7) から算出した速度定数 k (mol/g-cat·hr·atm) の値とを Table 2 に示す。そして Table 2 の中の反応温度と速度定数との関係をアレニウスプロットした結果を Fig. 3 に示す。直線のこう配から見かけの活性化エネルギーは 3.3 kcal/mol と算出された。

3.3 反応模型の推察

ベンゼン-チオフェン系の水素化脱硫反応の反応速度はチオフェンの分圧に1次、水素の分圧に1次として整理されることがわかった。そしてヒンシエルウッド・ラングミュア型での反応機構に従い速度式を検討すると以下に示す4通りの場合が考えられる。ベンゼンと水素のみを通した場合、水素化反応の転化率は 0.18% でほとんど無視できるのでベンゼンは反応に関与しないものとし、吸着物質としてはチオフェンと水素のみを考えた。

1. 等しい吸着点に吸着

$$r = k \frac{\alpha_T \beta_H P_T P_H}{(1 + \alpha_T P_T + \beta_H P_H)^2}$$

(α_T : チオフェンの吸着平衡定数)
(β_H : 水素の吸着平衡定数)

(1) $1 > \alpha_T P_T, 1 > \beta_H P_H$ のとき $r = k' P_T P_H$

(2) $1 > \alpha_T P_T, 1 < \beta_H P_H$ のとき $r = k' P_T / P_H$

2. 異なる吸着点に吸着

$$r = k \frac{\alpha_T P_T}{1 + \alpha_T P_T} \times \frac{\beta_H P_H}{1 + \beta_H P_H}$$

(1) $1 > \alpha_T P_T$, $1 > \beta_H P_H$ のとき $r = k' P_T P_H$

(2) $1 > \alpha_T P_T$, $1 < \beta_H P_H$ のとき $r = k'' P_T$

したがって, 1 (1), 2 (1) の二つの場合が考えられる。しかし高压での反応が有機いおう化合物に 1 次であるという報文²⁾と考え合わせると, 1 の吸着点を等しいとする反応機構では高压の場合の説明がつかず, 2 の異なる吸着点を考えた場合には, 高压では 2 (2) に相当すると考えられ, 常圧, 高压いずれの場合とも 2 の機構をとった場合には満足に説明できる。したがって, 常圧での場合には 2 (1), すなわち弱く吸着したチオフェンと異なる吸着点に弱く吸着した水素との触媒表面での化学反応が律速過程であるとするのが妥当と思われる。また得られた活性化エネルギーは表面反応律速とする反応模型には小さな値であるが, 粒径の影響があつて細孔内拡散の影響が現れたか, あるいは触媒の形態が若干変化したためかとも考えられる。

4 結 論

6 wt% CoO—12 wt% MoO₃—Al₂O₃ 触媒を使用して, 反応温度範囲 359~450°C, 反応圧力 1 atm, ベンゼン対チオフェン, 水素対チオフェン, 水素対ベンゼン-チオフェンの供給モル比をそれぞれ 14~44.5, 15~45.5, 1~2.15 として流通法によりベンゼン-チオフェン系の水素化脱硫反応の反応速度を測定した。そして実験データを解析して反応速度式および活性化エネルギーを求め, 反応模型の推定を試み, 次の結果を得た。

1) 常圧において, ベンゼンとチオフェンと水素との供給モル比を変えて実験した結果から反応速度 r は次式で整理される

ことがわかった。

$$r = k P_T P_H$$

2) そして反応模型は触媒表面の異なった活性点にともに弱く, 吸着したチオフェン分子と水素分子との表面反応が律速過程であると推察された。

Nomenclature

W : catalyst weight (g)

F_0 : feed rate of the reactant (mol/hr)

F_T : feed rate of the thiophene (mol/hr)

F_B : feed rate of the benzene (mol/hr)

F_H : feed rate of the hydrogen (mol/hr)

Q_T : conversion of thiophene at stationary condition

C_0 : moles of thiophene in the reactant (g-mol)

C : moles of thiophene in the product (g-mol)

P_T : partial pressure of thiophene (atm)

P_H : partial pressure of hydrogen (atm)

k : rate constants (mol·g-cat⁻¹·hr⁻¹·atm⁻¹)

m : molar ratio of hydrogen to thiophene

n : molar ratio of benzene to thiophene

参 考 文 献

- 1) Wilson, W.A., Voreck, W.E., Malo, R.V., *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 657 (1957).
- 2) 新波, 大塚, 清水, 高压ガス協会誌, **20**, 121 (1956).
- 3) 新波, 長田, 高压ガス協会誌, **21**, 364 (1957).
- 4) 新波, 触媒, **1**, 49 (1957).
- 5) 多羅間, 寺西, 服部, 東, 燃料誌, **42**, (429), 42 (1963).
- 6) Beuther, H., Schmid, B.K., 6th World Petrol. Congress, June 19-26 (1963).
- 7) 渡辺, 越後谷, 森川, 日本化学会 19 年会講演, Apr. 2 (1966).

国内ニュース

通産省, 43 年度も共同石油育成 通産省は, 43 年度も共同石油(社長・林一夫氏)を育成していく方針にしており, 開銀融資を 180 億円(本年度 80 億円)に増ワクするよう要求する。これまで, 共石向け開銀資金は油そう所—ガソリンスタンドなど流通機構の整備を中心に融資されていたが, 43 年度は同グループの東亜・川崎, 富士石油—など各製油所の設備資金が 50% を上回ることになる。なお, 本年度の開銀融資予定額は 80 億円, 前年度の残 10 億円, 計 90 億円は近く支出される。(日本工業 10/17)

ペルシア湾の 3 土侯国と利権交渉取りやめ 石油開発公団は 8 月にペルシア湾のシャルジャー土侯国などトルーシャル・コーストの 3 土侯国と石油の利権契約に仮調印したあと日本側の開発体制の確立に努めていたが, 3 土侯国から正式調印の最終期限と通告された今月 21 日までに開発体制が整わないためこのほど交渉を取りやめることを決め, 3 土侯国側に通告した。同公団では石油開発の表銀座であるペルシア湾における鉱区取得ができるとあって, 仮調印後, 日本側の開発体制を早く固めようとしていたが, 探鉱開発資金が

100 億円を越えるので, 最初に開発主体となるよう求めた出光興産に断られ, ついで外国の石油会社と組んで共同開発しようとした話を進めていたものの, 3 土侯国から通告された期限内にこの話もまとまらなかったものである。公団では相手国側が交渉の継続を望む場合には再交渉する用意があるようである。(日本経済 10/21)

アラスカ石油, キャスル・マウンテン地区から探鉱 アラスカ石油(社長・林一夫氏)はさきにアラスカ州政府から鉱区を獲得, 今後の開発の進め方について提携しているガルフオイル(アメリカ)と話し合いを進めていたが, 当面, ガルフが 60% の株式をもつブリティッシュ・アメリカン社と共同で, もっとも有望とみられるキャスル・マウンテン地区の探鉱にはいることになった。順調にいけば来年 6 月には試掘を開始する予定である。具体的には, この中旬からブリティッシュ・アメリカン社は, 約 33 万ドルの資金で探鉱を行なうが, アラスカ石油, ガルフの両社はこの 40%(アラスカ石油の拠出分は 20%)を拠出し, 成功したときの利益配分は, 拠出割合とすることになっている。探鉱は冬季に行ない, これを来年ははじめから解析し, 6 月から試掘にはいる。8~9 月ごろには, 第 1 号井の結果が出る予定である。

(日本工業 11/4)