[一般論文]

チオフェン型化合物の脱硫と生成物の付加反応 (第 4 報)
ベンゾチオフェンの脱硫に対する触媒特性の比較

三木 康朗*, 杉本 義一

物質工学工業技術研究所 機能表面化学部触媒反応研究室, 305 茨城県つくば市東 1-1

(平成 7 年 4 月 11 日受理)

ベンゾチオフェンの水素化脱硫に対するコバルト-モリブデン/アルミナ(CMA), ニッケル-モリブデン/アルミナ(NMA), ニッケル-タングステン/アルミナ(NWA) およびニッケル-タングステン/シリカ-アルミナ(NWSA) の 4 触媒の特性付けを脱硫, 脱硫を伴わない水素化, 脱硫を伴わない水素化開環, 脱硫生成物の付加および脱硫生成物の水素化の五つの反応面から行った。

脱硫および脱硫を伴わない水素化反応に対しては, CMA と NMA は同程度で最も高い活性を示し, NWSA の活性が最も低く, 脱硫中間体の付加反応性はその逆で, NWSA で最も進行した。脱硫を伴わない水素化開環および脱硫生成物の水素化は, CMA と NMA で反応率が高かったが, この場合には両触媒で反応率および選択率に大きな差が認められた。

脱硫を伴わない開環では, いずれの生成物の収率も CMA は NMA よりも著しく高く, 脱硫反応に対する活性と C-S 結合の脱硫を伴わない分解反応に対する活性とは, 直接的な関係は存在しないことが示唆された。脱硫生成物の水素化にはエチルベンゼンの水素化によるエチルシクロヘキサンの生成と, 付加生成物の水素化があり, NMA は前者に対する活性が高く, CMA は後者に対する活性が高かった。

1. 緒 言

化石燃料油の脱硫触媒としてはモリブデンあるいはタングステンを主金属とし, コバルトあるいはニッケルを主たる促進剤とした触媒系が広く用いられており, それらの組合せと触媒性能の関係については, 種々の知見が報告されている。コバルトおよびニッケルプロモーターの役割としては, 硫化モリブデンの微粒子を安定化させる働き¹⁾, モリブデンの電子密度を増大させることにより脱硫活性を増大させる働き²⁾, 硫化モリブデンのエッジに局在化して Co-Mo-S 相のような脱硫活性点を形成すること³⁾, あるいは硫化コバルト上で解離吸着した水素が硫化モリブデン上に移動し, そこに吸着している硫黄化合物と反応するため脱硫活性が増大する⁴⁾といった考えが示されている。またこれらの金属が脱硫反応に及ぼす相対的な寄与としては, ニッケルはコバルトよりも水素化活性が増大し^{5),6)}, 脱硫活性よりも脱窒素活性を大きく促進する⁷⁾と報告されているが, 脱硫活性の増大についてはニッケルの方が促進効果が大きいという報告^{8)~10)}と, コバルトの方が促進効果が大きいという報告¹¹⁾がある。モリブデンとタングステンでは, 脱硫活性は硫化モリブデンの方が高く^{5),8)}, 脱硫で生成した不飽和化合物の水素化には硫化タングステンの方が高い^{12),13)}とされている。脱硫反応に対するより具体的な寄与としては, 硫化タングステンは硫化モリブデンよりも炭素-水素結合の活性化に優れており¹⁴⁾, ニッケル-モリブデン系触媒においてニッケルは硫黄化合物の吸着は促進しないが, その分解を促進し, さらに他の炭化水素の吸着を阻害することにより脱硫活性の増大に寄与している¹⁵⁾と述べられている。これらの研究から, 脱硫反応

に対する個々の金属の特徴が次第に解明されてきたが, 触媒種と脱硫活性の関係については必ずしも結果が一致していない。この理由は, 脱硫反応には種々の反応が含まれているためであり, 脱硫触媒の活性評価は総括的な脱硫率に併せてそこに含まれる個々の反応を考慮する必要があると考えられる。

著者らはその考えに立って, まず脱硫反応に含まれる全反応の解明を目的に, これまでチオフェン類の詳細な反応解析を進めてきた。チオフェン型骨格構造を有する化合物間では, チオフェン, ベンゾチオフェン, ジベンゾチオフェンと環構造が増加するにつれて脱硫反応性が低下することが知られており^{16)~18)}, 著者らも同様の結果を得た¹⁹⁾が, 同時にこれらの化合物は脱硫反応に際して, 脱硫と同時に脱硫を伴わない水素化, 脱硫を伴わない水素化開環, 脱硫生成物の付加および脱硫生成物の水素化が並列して進行することを明らかにした^{19)~21)}。また, 脱硫触媒上では脱硫活性点と水素化活性点が異なることは広く認められているが²²⁾, 脱硫反応時には水素化活性点上での水素化に併せて脱硫活性点上でも水素化が進行することを示した²⁰⁾。

これまで, チオフェン型骨格構造を有する化合物の脱硫を対象とした研究では, 反応機構や触媒作用の解明に関しては主としてチオフェン類が, 難脱硫反応性物質の脱硫に有効な触媒の探索等の面からは主としてジベンゾチオフェン類が用いられてきた。著者らはこれらの化合物の中で, ベンゾチオフェンの脱硫中間体であるスチレンが未反応ベンゾチオフェンと容易に付加反応を起こすことを明らかにした^{19),21)}。

従来のベンゾチオフェンの反応性に関する研究では, 反応は C-S 結合の切断による脱硫と C=C 不飽和結合の水素化が並列的に進行し^{23),24)}, 生成物は主としてエチルベンゼンである

* 連絡先

が^{5),17),23)}, コバルト-モリブデン/アルミナ触媒上で分子量 138 の 2 種類の含硫黄化合物の生成が認められた。それらは生成したスチレンに硫化水素が付加した 1- および 2-フェニルエタンチオール類である²³⁾と報告されている。著者らはニッケル-モリブデン/アルミナ触媒上でのベンゾチオフェンの反応で同様に分子量 138 の 2 種類の含硫黄化合物を認め、それらはジヒドロベンゾチオフェンの二つの C-S 結合が脱硫を伴わずに開裂した 2-エチル-ベンゼンチオールおよび 2-フェニル-1-エタンチオールであることを示した¹⁹⁾。また他の生成物についてもその組成を詳細に解析し、ベンゾチオフェンの脱硫反応には上記の脱硫を伴わない水素化開環のほか、脱硫 (エチルベンゼンの生成)、脱硫を伴わない水素化 (ジヒドロベンゾチオフェンの生成)、脱硫生成物の付加 (分子量 238, 240 および 242 に相当する含硫黄化合物と分子量 208 および 210 に相当する硫黄を含まない化合物の生成) および脱硫生成物の水素化 (エチルシクロヘキサンの生成) の五つに大別できる反応が含まれることを示した¹⁹⁾。

ここではこれらの結果のほかの触媒系への適合性を検討し、併せて上記五つの反応の相対的關係に及ぼす触媒種の影響を明確にするため、4 種類の代表的な石油精製用触媒であるコバルト-モリブデン/アルミナ、ニッケル-モリブデン/アルミナ、ニッケル-タングステン/アルミナおよびニッケル-タングステン/シリカ-アルミナ触媒について、ベンゾチオフェンの水素化脱硫反応中の各ステップに対する活性および選択性を検討した。

2. 実 験

2.1. 試料

触媒は 4% CoO-12% MoO₃/Al₂O₃ (Ketjen/124, CMA), 3% NiO-15% MoO₃/Al₂O₃ (Ketjen/153, NMA), 3% NiO-20% WO₃/SiO₂-Al₂O₃ (試作触媒²⁵⁾, NWSA) および 3% NiO-20% WO₃/Al₂O₃ (試作触媒²⁵⁾, NWA) をそれぞれ 30~50 メッシュに粉碎、ふるい分けしたものを硫化処理して用いた。脱硫反応用調製試料はテトラデカンに 10 vol% のベンゾチオフェンと 0.4 vol% のノナン (内部標準) を混合したものをを用いた。

2.2. 反応装置および反応操作法

反応には内容積 35 ml の振とう式ステンレス鋼製マイクロオートクレーブを用い、脱硫反応用調製試料 5 ml に予備硫化した触媒 0.5 g を加え、水素初圧 1.5~12 MPa、温度 275~350°C で 60 min 反応を行った。詳細は前報¹⁹⁾に記した。

2.3. 生成物の分析

液状生成物の分析は OV-1 溶融シリカ毛管カラムを備えたガスクロマトグラフ (GC-FID, HP-5880A), ガスクロマトグラフ-質量分析器 (GC-MS, HP-5970) およびガスクロマトグラフ-原子発光検出器 (GC-AED, HP-5921A) を用いて行った。生成物の収率 (mol%) は反応に用いたベンゾチオフェンの量を基準とし、ノナンを内部標準として GC-FID による面積値から換算して求めた。溶媒は計算上除去した。脱硫率はエチルベンゼン収率、エチルシクロヘキサン収率、硫黄原子を含まない付加生成物の収率の和に硫黄原子を含む付加生成物の収率 (いずれも炭素収支で計算) の 1/2 を加算して求めた。詳細は前報¹⁹⁾に記した。

3. 結果および考察

3.1. 反応の概観

反応後の生成物の分析から、いずれの触媒上の反応においても、未反応ベンゾチオフェンおよびテトラデカン溶媒のほか、反応主生成物としてジヒドロベンゾチオフェン (DHBT), 2-フェニル-1-エタンチオール (2PET), 2-エチルベンゼンチオール (2EBT), エチルシクロヘキサン (ECH), エチルベンゼン (EB), 分子量 238 および 240 の硫黄原子を含む化合物 (S-HC), 分子量 210 の硫黄原子を含まない化合物 (HC-HC) が認められた。既に報告¹⁹⁾したように、S-HC はベンゾチオフェンの脱硫中間体であるスチレンがベンゾチオフェンに付加した化合物およびその水素化物で、HC-HC はスチレン二量体の水素化物あるいは S-HC の脱硫生成物と考えられた。これらの生成物は著者らがこれまで報告してきたニッケル-モリブデン/アルミナ触媒上における結果と同一であり、これらの触媒上でも同様の反応経路が存在すると考えられた。そこで、本研究で用いた 4 種類の触媒上で起こるベンゾチオフェンの反応を、著者らのこれまでの取り扱い^{19)~21)}と同様、脱硫 (EB), 脱硫を伴わない水素化 (DHBT), 脱硫を伴わない水素化開環 (2PET, 2EBT), 脱硫生成物の付加 (S-HC, HC-HC) および脱硫生成物の水素化 (ECH) の 5 反応に大別して検討する。なお、ベンゾチオフェンの脱硫生成物中にスチレンが認められた例も報告¹⁷⁾されているが、ここではいずれの触媒上においてもスチレンの生成は認められなかった。

3.2. 脱硫および付加反応

ベンゾチオフェンの脱硫反応性は、本研究で用いた 4 種類の触媒間で大きな差異があり、また反応水素圧力にも大きく依存した。反応温度 275°C における各触媒によるエチルベンゼン収率、および付加生成物収率と水素圧の関係を Fig. 1a および Fig. 1b に示す。エチルベンゼン収率は CMA 触媒と NMA 触媒が同程度で最も高く、NWSA 触媒は最も低かった。いずれの触媒上でも水素圧が高くなるにつれてエチルベンゼン収率は増大したが、この反応温度ではエチルシクロヘキサンはほとんど生成しなかった。付加生成物の収率と触媒種の間はエチルベンゼン収率の場合とは逆で、NWSA 触媒で最も高く、NMA 触媒と CMA 触媒は同程度で低かった。また、付加生成物収率と水素圧力の関係をみると、いずれの触媒上でも付加生成物収率は水素圧の増加につれて始めは増大し、極大値を経た後減少した。したがって、付加生成物収率には、脱硫反応中間体であるスチレンの生成量と水素圧の両者が関与していることが示唆された。

上記付加生成物収率に及ぼすスチレン生成量と水素圧の影響を分離して考える手段として、Fig. 2a および Fig. 2b に 275°C における脱硫率と水素圧の関係および脱硫生成物の付加反応に対する選択性と水素圧の関係を示す。脱硫率は Fig. 1a のエチルベンゼン収率にエチルシクロヘキサン収率、HC-HC 収率 (炭素収支で計算) および S-HC 収率の 1/2 を加算した値であり、反応中間体として生成したスチレンの収率に相当する。脱硫生成物の付加反応に対する選択性は、HC-HC 収率と S-HC 収率の 1/2 の和を脱硫率で除しそれに 100 を掛けた値で、脱硫反応中間体であるスチレンが水素化されてエチルベン

○: NMA catalyst, ●: CMA catalyst, △: NWSA catalyst, ▲: NWA catalyst, Temperature: 275°C.

Fig. 1 Dependence of Yields of Ethylbenzene and Addition Products on Hydrogen Pressure

○: NMA catalyst, ●: CMA catalyst, △: NWSA catalyst, ▲: NWA catalyst, Temperature: 275°C.

Fig. 2 Dependence of HDS Value and Selectivity to Addition Reaction on Hydrogen Pressure

ゼン（エチルシクロヘキサン）として触媒表面から脱離する前に、付加反応を起こして HC-HC または S-HC を生成する割合を表す。

Fig. 2 から Fig. 1b の付加化合物の収率と水素圧の関係で極大値が得られた理由は次のように考えられる。付加反応は水素圧によって抑制されるが、脱硫反応は水素圧によって促進される。水素圧の低い条件下では、水素圧の増加による脱硫反応中間体の生成に対する促進 (Fig. 2a) が付加反応の抑制 (Fig. 2b) を上回り、付加生成物収率は水素圧とともに増加し、高水素圧下では両者の関係が逆転して、付加生成物収率は水素圧の増加につれて減少するようになる。

Fig. 2b は付加反応への選択性はいずれの触媒についても水素圧の増加につれて減少することを示している。この減少曲線は付加反応への選択率の高い触媒、すなわち NWSA と NWA 触媒で選択率に及ばず水素圧の影響が低いことを示しており、その結果これらの触媒上では付加生成物収率のピークが他の二触媒よりも高圧側に現れた (Fig. 1b) と考えられる。

Fig. 2a が示すように、脱硫率の値は NMA 触媒と CMA 触媒ではエチルベンゼン収率に近いが、NWA 触媒および NWSA 触媒ではそれよりもかなり大きな値になった。すなわち、ベンゾチオフェンの脱硫率をエチルベンゼン収率で代用する場合と、ここに示したような方法で計算する場合とで、特に速度論的な取扱いに関して、触媒によっては大きな差が生じる

ことが示された。

3. 3. ベンゾチオフェンの水素化

ベンゾチオフェンの脱硫あるいは分解を伴わない水素化物として、ジヒドロベンゾチオフェンの生成が認められた。Fig. 3a に 275°C における未反応ベンゾチオフェンの濃度と水素圧の関係を、Fig. 3b にジヒドロベンゾチオフェンの収率と水素圧の関係を示す。脱硫反応の場合と同様に、ジヒドロベンゾチオフェン収率は NMA と CMA 触媒が同程度で最も高く、NWSA 触媒が最も低かった。また、NWSA 触媒は NWA 触媒に比べて高水素圧下における水素圧効果が低かった。

上述したように、付加生成物 S-HC には分子量 238 と 240 の 2 種類の化合物が認められた。これらはそれぞれベンゾチオフェンおよびジヒドロベンゾチオフェンにスチレンが付加した化合物と考えられる¹⁹⁾。Fig. 4a および Fig. 4b にジヒドロベンゾチオフェンとベンゾチオフェンの比 (DHB/T) および分子量 240 の S-HC (ADD240) と分子量 238 の S-HC (ADD238) の比と水素圧の関係を示す。両図における触媒間の活性の序列は、b において CMA>NMA であることを除けば非常に類似しており、S-HC (ADD238) および S-HC (ADD240) はそれぞれ主としてベンゾチオフェンおよびジヒドロベンゾチオフェンにスチレンが付加して生成することが示唆された。一方、CMA 触媒と NMA 触媒でベンゾチオフェンの水素化ではほぼ等しい値が得られたが、水素化された付加生

○: NMA catalyst, ●: CMA catalyst, △: NWSA catalyst, ▲: NWA catalyst, Temperature: 275°C.

Fig. 3 Dependence of Content of Benzothiophene and Yield of Dihydrobenzothiophene on Hydrogen Pressure

成物の割合では CMA 触媒の方が高い値が得られた。CMA 触媒上では S-HC (ADD238) の水素化による S-HC (ADD240) の生成も起こると考えられる。

3. 4. 脱硫を伴わない C-S 結合開裂の選択性

ベンゾチオフェンの硫黄原子は 2 種類の炭素原子と結合しており、その結合の開裂により 2 種類のチオール類、すなわち 2PET と 2EBT が生成する。Fig. 5a および Fig. 5b に各触媒について 275°C における両チオールの収率と水素圧の関係を示す。上述の脱硫反応では CMA 触媒と NMA 触媒とで活性が非常に似ていたが、脱硫を伴わない C-S 結合の開裂に関しては、CMA 触媒上での反応率は NMA 触媒よりもほぼ 2 倍高かった。一方、NWA 触媒と NWSA 触媒とでは、脱硫反応に関しては NWA 触媒の方が高活性であったが、脱硫を伴わない C-S 結合の開裂に関しては両触媒間でほとんど差がなかった。

上記 2 種類のチオールの収率の比は、2 種類の C-S 結合の相対的分解反応性の指標となる。Fig. 6 に各触媒について、275°C における 2EBT/2PET の値と水素圧の関係を示す。図からこの値は水素圧が高くなるにつれて減少すること、換言すれば、水素圧が高くなるにつれてフェニル基と硫黄原子の間の結合の方が相対的に切断されやすくなることが示された。また、Fig. 5a および Fig. 5b と Fig. 6 の比較から、チオール類生成への活性が高い触媒上ではフェニル基と硫黄原子の間の

○: NMA catalyst, ●: CMA catalyst, △: NWSA catalyst, ▲: NWA catalyst, Temperature: 275°C.

Fig. 4 Dependence of Ratios of Dihydrobenzothiophene (DHBT) to Benzothiophene (BT) and Addition Products with MW 240 (ADD240) to Addition Products with MW 238 (ADD238) on Hydrogen Pressure

結合が相対的に切断されやすいことが示された。

3. 5. エチルベンゼンの水素化

脱硫反応に伴って起こる水素化として、これまで原料ベンゾチオフェンおよび付加生成物の水素化について述べてきたが、さらに脱硫生成物であるエチルベンゼンの水素化によりエチルシクロヘキサンが生成する。上述の 275°C の条件下ではエチルシクロヘキサンの生成はほとんど認められなかったが、ベンゾチオフェンよりも脱硫反応性が低い化合物の脱硫を対象とする場合などでは反応条件はさらに厳しくなり、脱硫生成物の水素化も十分起こりうる。Fig. 7 に各種触媒について、水素圧 12 MPa、温度 275~350°C におけるエチルシクロヘキサンとエチルベンゼンの収率の比 (ECH/EB) の値と反応温度の関係を示す。付加生成物の水素化に関しては CMA 触媒は NMA 触媒よりも高活性であった (Fig. 4b) が、エチルベンゼンの水素化に関しては NMA 触媒の方が高活性であることが示された。

3. 6. CMA と NMA の活性比較に対する考察

CMA と NMA は代表的な石油精製触媒であり、その活性は金属の担持量に依存するが、一般的には水素化を抑えて脱硫を進めたい場合には CMA 触媒が、反応の前段階として水素化が必要な脱窒素反応には NMA 触媒が好ましい^{5)~7)}と言われ

○: NMA catalyst, ●: CMA catalyst, △: NWSA catalyst, ▲: NWA catalyst, Temperature: 275°C.

Fig. 5 Dependence of Yields of 2-Ethylbenzenethiol (2EBT) and 2-Phenylethanethiol (2PET) on Hydrogen Pressure

ている。本研究において、脱硫反応中に起こる種々の反応について、両触媒間で多くの類似性と相違性が認められた。

水素化についてみると、付加生成物の水素化率は CMA 触媒上で高く、エチルベンゼンの水素化率は NMA 触媒上で高く、ベンゾチオフェンの水素化率は両触媒上で等しかった。両触媒系には脱硫に有効な活性点と水素化に有効な活性点が存在し、両活性点は異なった構造である²²⁾ことが広く認められている。著者らは前に脱硫に伴う水素化には、水素化活性点上に吸着した状態での水素化と脱硫活性点上に吸着した状態での水素化の2種類の水素化が考えられることを示した¹⁹⁾。すなわち、脱硫によって生成したフラグメントは脱硫活性点上に吸着した状態であり、その脱離と水素化が競争反応的に起こると考えられた。Dirotte ら⁴⁾は、水素化活性点で活性化された水素原子が脱硫活性点上の吸着物質に供給されると述べている。ここで付加生成物の水素化は主として脱硫活性点上に吸着した状態で進行し、エチルベンゼンの水素化は水素化活性点上に吸着した状態で進行すると考えると、両反応で触媒の相対的寄与が異なることが説明できる。あるいは、両水素化は水素化活性点上で起こるが、CMA 触媒はオレフィン型不飽和結合の水素化に対する活性が高く、NMA 触媒は芳香族性不飽和結合の水素化に対する活性が高いと考えることもできる。いずれにしても、脱硫反応に NMA 触媒を使うと水素の消費量が高くなるのは、芳香族化合物の水素化が進行することによって考えられた。

○: NMA catalyst, ●: CMA catalyst, △: NWSA catalyst, ▲: NWA catalyst, 2EBT: 2-ethylbenzenethiol, 2PET: 2-phenylethanethiol, Temperature: 275°C.

Fig. 6 Dependence of Selectivity in C-S Bond-rupture on Hydrogen Pressure

○: NMA catalyst, ●: CMA catalyst, △: NWSA catalyst, ▲: NWA catalyst, Hydrogen pressure: 12 MPa.

Fig. 7 Dependence of Ratio of Ethylcyclohexane (ECH) to Ethylbenzene (EB) on Reaction Temperature

ベンゾチオフェンの脱硫を伴わない開環では、2EBT/2PET 比の値は CMA 触媒の方が低かった (Fig. 6)。このことは、CMA 触媒の方がベンゼン環と硫黄原子の間の結合の開裂に有効であることを示しており、水素消費量を抑えて脱硫を進める場合に CMA 触媒は NMA 触媒よりも優れていることの一因になっていると考えられる。

本研究で用いたベンゾチオフェンは環内に存在する硫黄原子が二つの結合で結びついており、脱硫には両結合の切断が必要となる。一方の結合の切断によるチオール類の生成と両結合の切断による脱硫の相対的反応性は、触媒によって異なることが示された。この差は下記の理由によって考えられる。

脱硫反応では、脱硫生成物が触媒表面から脱離した後も硫黄

原子は触媒上にしばらく滞り、その後硫化水素として脱離することによって触媒の脱硫活性点が回復することが、 ^{35}S を含むジベンゾチオフェンの反応において認められている²⁶⁾。それに対して脱硫を伴わない C-S 結合の開裂では硫黄原子は触媒上に捕そくされないで、反応物の脱離と同時に触媒の脱硫活性点が回復される。したがって、脱硫を伴わない C-S 結合の開裂は触媒が有する C-S 結合の分解能に依存し、脱硫反応はそれに加えて触媒表面の硫黄を硫化水素として脱離する活性にも依存すると考えられる。

以上の考察から、C-S 結合の分解能は CMA 触媒の方が NMA 触媒よりも高いと結論された。また、NMA 触媒は CMA 触媒に比べて、チオール類の収率はほぼ 1/2 であったにもかかわらず脱硫率はほぼ等しかった。このことから、脱硫反応の進行に必要な硫黄原子の脱離による脱硫活性点の回復には、NMA 触媒の方が優れていると結論された。

3. 7. 結言

NMA, CMA, NWA および NWSA の 4 触媒上でベンゾチオフェンの脱硫反応性を調べた結果、次の点が明らかになった。

- 1) いずれの触媒上においても生成物は前に報告した NMA 触媒上での結果に等しく、これらの触媒上でもベンゾチオフェンの脱硫反応は脱硫、脱硫を伴わない水素化、脱硫を伴わない水素化開環、脱硫生成物の付加および脱硫生成物の水素化の 5 反応に大別できることが示された。
- 2) 脱硫率は NMA 触媒および CMA 触媒で高く、付加生成物の収率は NWSA 触媒で高かった。
- 3) エチルベンゼンの水素化率は NMA 触媒の方が CMA 触媒よりも高く、付加生成物の水素化率は CMA 触媒の方が高かった。このことから、エチルベンゼンの水素化は水素化活性点上で起こり、付加生成物の水素化は脱硫活性点上で起こると考えられた。
- 4) 脱硫を伴わない C-S 結合の切断によるチオール類の収率は、CMA 触媒が NMA 触媒のほぼ 2 倍高く、特にフェニル基と硫黄原子の間の結合の切断に対する選択性が他の触媒に比べて高かった。
- 5) 脱硫で生成したエチルベンゼンの水素化率は NMA 触媒が最も高かった。
- 6) 水素圧の増加に伴い、脱硫速度、脱硫を伴わない C-S 結合の分解速度およびベンゾチオフェンの水素化速度は増大した。付加生成物の収率は水素圧に対し極大値を有した。

References

- 1) Vrinat, M., De Mourgues, L., *Appl. Catal.*, **5**, 43 (1983).
- 2) Harris, S., Chianelli, R. R., *J. Catal.*, **98**, 17 (1986).
- 3) Topsøe, H., Clausen, B. S., Candia, R., Wivel, C., Norup, S., *J. Catal.*, **68**, 433 (1981); *J. Catal.*, **68**, 463 (1981).
- 4) Dirotte, D., Zabala, J. M., Grange, P., Delmon, B., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **90**, 1239 (1981).
- 5) de Beer, V. H. J., Dahlmans, J. G. J., Smeets, J. G. M., *J. Catal.*, **42**, 467 (1976).
- 6) Vrinat, M., Lacroix, M., Breysse, M., Frety, R., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **93**, 697 (1984).
- 7) Vit, Z., Zdravil, M., *J. Catal.*, **119**, 1 (1989).
- 8) Urimoto, M., Sakikawa, N., *Sekiyu Gakkaishi*, **15**, (11) 926 (1972).
- 9) Satterfield, C. N., Modell, M., Mayer, J. F., *AIChE J.*, **21**, 1100 (1975).
- 10) de Beer, V. H. J., van Sint Fiet, T. H. M., van der Steen, G. H. A. M., Zwaga, A. C., Schuit, G. C. A., *J. Catal.*, **35**, 297 (1974).
- 11) Farragher, A. L., Cossee, P., Proc. 15th Intern. Congr. on Catalysis, North-Holland, Amsterdam (1973), p. 1301.
- 12) Kieran, P., Kemball, C., *J. Catal.*, **4**, 380 (1965).
- 13) Kieran, P., Kemball, C., *J. Catal.*, **4**, 394 (1965).
- 14) Ahuja, S. P., Derrin, M. L., Le Page, J. F., *Ind. Eng. Chem.*, **9**, 272 (1970).
- 15) Yitzhaki, D., Aharoni, C., *J. Catal.*, **107**, 255 (1987).
- 16) Bartsch, R., Tanielian, C., *J. Catal.*, **35**, 353 (1974).
- 17) Nag, N. K., Sapre, A. V., Broderick, D. H., Gates, B. C., *J. Catal.*, **57**, 509 (1979).
- 18) Frye, C. G., Mosby, J. F., *Chem. Eng. Progr.*, **63**, (9), 66 (1967).
- 19) Miki, Y., Sugimoto, Y., Yamadaya, S., *Sekiyu Gakkaishi*, **35**, (4), 332 (1992).
- 20) Miki, Y., Sugimoto, Y., Yamadaya, S., *Sekiyu Gakkaishi*, **36**, (1), 32 (1993).
- 21) Miki, Y., Sugimoto, Y., *Sekiyu Gakkaishi*, **37**, (4), 386 (1994).
- 22) Satterfield, C. N., Roberts, G. W., *AIChE J.*, **14**, 159 (1968).
- 23) Daly, F. P., *J. Catal.*, **51**, 221 (1978).
- 24) Parijs, I. A. V., Hosten, L. H., Froment, G. F., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **25**, 437 (1986).
- 25) Yamadaya, S., Oba, M., Miki, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 79 (1977).
- 26) Gachet, C. G., Dhainaut, E., De Mourgues, L., Candy, J. P., Fouilloux, P., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **90**, 1279 (1981).

Summary

Desulfurization of Thiophene-type Compounds and Addition Reactions of the Intermediates (Part 4) Comparison of Properties of Catalysts in HDS of Benzothiophene

Yasuo MIKI and Yoshikazu SUGIMOTO

Catalyst Design Lab., Dept. of Surface Chemistry, National Institute of Materials and Chemical Research,
1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305

Catalytic properties of cobalt-molybdenum/alumina(CMA), nickel-molybdenum/alumina(NMA), nickel-tungsten/alumina(NWA) and nickel-tungsten/silica-alumina(NWSA) catalysts, in hydrodesulfurization(HDS) of benzothiophene were studied. The study was pursued on five types of reaction: HDS, hydrogenation of benzothiophene without HDS, hydro-ring-opening of benzothiophene without HDS, addition reaction of HDS intermediates and hydrogenation of HDS products.

In the reactions of HDS and hydrogenation without HDS, both CMA and NMA catalysts showed the highest and comparable activities and NWSA catalyst showed the lowest activity, while in the addition reaction, NWSA catalyst showed the highest activity. In the

reactions of hydro-ring-opening of benzothiophene without HDS and of hydrogenation of HDS products, CMA and NMA catalysts showed higher but different activities.

In the hydro-ring-opening of benzothiophene, CMA catalyst showed much higher activity, which suggests that the rupture of C-S bonds without HDS does not relate to HDS directly.

The hydrogenation of HDS products consists of two reactions: hydrogenation of ethylbenzene and hydrogenation of addition products. The NMA catalyst showed higher activity in the former reaction while the CMA catalyst showed rather higher activity in the latter reaction.

.....

Keywords

Benzothiophene, Hydrodesulfurization, Cobalt molybdenum catalyst, Nickel molybdenum catalyst, Tungsten catalyst, Sulfur compound