えないものと考えられる。

触媒粒子を構成する結晶の面間隔変化が、活性に変化を与えるであろうことは、チオフェンの脱硫においては、吸着チオフェンと水素との表面反応が律速と考えられていること¹⁶⁾、チオフェンは 2 点あるいは多点で吸着されていると考えられていること¹⁷⁾、などから推測することが可能である。さらに Balandin¹⁸⁾ も面間隔減少が活性化エネルギーの減少をきたすことがあることを報告しており、著者ら^{3,5)} は若干の触媒において、圧縮による面間隔

の減少が、活性化エネルギーの減少を招くことを見出している。ただ、本研究の場合、面間隔の減少が二つの成型圧力で、明瞭かつ不連続的に現われ、活性との対応が歴然としているのが珍しいところである。

- 17) V. I. Komarewsky, E. A. Knaggs, *Ind. Eng. Chem.*, 43, 1414 (1951).
18) A. A. Balandin, *Uspekhi Khim.*, 31, 1265 (1962).

脱硫触媒でのチオフェン水素化分解反応に対する予備硫化の影響

(昭和 44 年 7 月 3 日 受理)

難波 征太郎・青 沼 孝 正・斯 波 忠 夫^{*1}

二硫化炭素を用いて、350~450°C、分圧 20~39 torr の条件で予備硫化したコバルト-モリブデン-アルミナ系触媒で、チオフェンの水素化分解反応を、常圧・流通法で行なった。

チオフェン水素化分解の定常活性は、予備硫化条件により著しく異なった。予備硫化を行なわない場合に比して、450°C、3 時間予備硫化を行なった触媒は、約 4 倍の反応速度を与えた。予備硫化における二硫化炭素分圧は定常活性に影響を与えなかった。予備硫化を 3 時間以上行なうと、予備硫化時間は定常活性に無関係となった。化学分析により求めた触媒のイオウ含量の結果を加味すると、高温で予備硫化した触媒ほどイオウ含量が多く、活性も高かった。

予備硫化条件の異なる二種の触媒を用いてチオフェン水素化分解反応の活性化エネルギーを求めたところ、6.6 kcal/mol と一致した。

モリブデン-アルミナ系触媒との比較より、コバルト-モリブデン-アルミナ系触媒におけるコバルトは、触媒の硫化を助ける働きがあると結論された。

1 緒 言

重油の水素化脱硫触媒として広く知られているコバルト-モリブデン-アルミナ系触媒は、担体のアルミナを除いて 2 成分系であることも加わって、その作用機構についてはいまだに不明確な点が多い。

触媒中のコバルトおよびモリブデンの酸化物は、予備硫化あるいは脱硫反応によって硫化物になるとされているが、これらを定量的に扱った報告¹⁾ はあまりない。

バナジウム-モリブデン-アルミナ系触媒について多羅間ら²⁾ は、触媒のバナジウムとモリブデンの比を変えた場合、触媒の硫化され易さと触媒活性とは相関関係があるとしているが、触媒活性は直接に硫化され易さによるものか、またはより硫化された触媒の活性が高いということなのか、これらの点については明確でない。

本報告においては、コバルト-モリブデン-アルミナ系触媒の作用機構を解明する一段階として、チオフェンの水素化分解反応に対する予備硫化の影響を調べることを目的とした。つまり、予備硫化条件を変えることにより触媒の硫化状態を変え、これに対するチオフェン水素化分解反応に対する活性を検討することを目的とした。

チオフェンの水素化分解反応については、動力学および反応機構についての報告^{3~7)} は数多くあるが、それらは予備硫化条件がそれぞれ異なっているために、これらを比較することはチオフェンの水素化分解反応のみでなく、触媒の硫化をも含んでいる可能性があるため困難な点もある。したがって、予備硫化に関する知見を得ることは有意義なことである。

2 実 験

2.1 反 応

反応装置は常圧・流通式のものである。反応管は内径 8 mm のパイレックス製で、触媒 500 mg が詰められてあり、その中央に外径 1 mm のステンレス管で保護されている熱電対が入れている。予備硫化にさきがけ、触媒を窒素気流中 500°C で 1 時間処理した。予備硫化はおもに二硫化炭素で行ない、二硫化炭素はマイクロフィーダーにより水素中に加えられた。二硫化炭素分圧はおもに 39 torr で、水素流速は 50 ml/min とした。予備硫化温度は 350~450°C であった。

チオフェン水素化分解反応は定常活性を早く得るために、高濃度のチオフェン (分圧 60 torr, 水素流速 50 ml/min) で 1.5 時

*1 Seitarō NAMBA, Takamasa AONUMA, Tadao SHIBA
東京工業大学工学部：東京都目黒区大岡山。

- 1) J. T. Richardson, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 3, 154 (1964).
2) 多羅間公雄ら, 燃料協誌, 42, 99 (1963).

- 3) C. N. Safferfield, G. W. Roberte, *A. I. Ch. E. Journal*, 14, 159 (1968).
4) 渡辺 孝ら, 石油誌, 10, 18 (1967).
5) R. H. Griffith et al., *Proc. Royal Soc. (London)*, A 197, 194 (1949).
6) C. H. Amberg et al., *Can. J. Chem.*, 42, 843 (1964).
7) P. Kieran, C. Kemball, *J. Catalysis*, 4, 394 (1965).

間反応を行ない、その後低濃度のチオフェン（分圧 20 torr, 水素流速 75 ml/min）で反応を行なった。反応温度はおもに 350°C とした。

分析のために内部標準物質として四塩化炭素を用いた。反応物質であるチオフェンおよび内部標準物質である四塩化炭素は、蒸発器および一定温度に保たれた飽和器を用いて反応系に導入した。四塩化炭素は反応管出口で反応生成ガスに加えた。

2.2 分析

反応物、反応生成物および内部標準物質の分析は、すべてガスクロマトグラフィーによった。四塩化炭素とチオフェンの分析には、PEG 5 m カラム, 68°C, 水素をキャリアガスとして用い、ブタンおよびブテン類の分析は、プロピレンカーボネート・アルミナ 10 m カラム, 常温で行なった。

触媒中のイオウ含量の定量は化学分析⁸⁾によった。

2.3 触媒

コバルト-モリブデン-アルミナ系触媒 ($\text{CoO} \cdot \text{MoO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$) としては、Girdler 社製の G-35 B を空气中 550°C, 3 時間焼成し、10~20 メッシュに調製したものをを用いた。この触媒のコバルトおよびモリブデンはそれぞれ 2.1%, 5.6% である。BET 表面積は 230 m^2/g である。

モリブデン-アルミナ系触媒 ($\text{MoO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$) は、含浸法によりアルミナにパラモリブデン酸アンモニウムを添加し、空气中 550°C, 3 時間焼成し、10~20 メッシュに調製したものである。モリブデン含量は 10.4% であり、BET 表面積は 303 m^2/g である。

2.4 試料

チオフェン、二硫化炭素および四塩化炭素は、市販特級品をそのまま用いた。

3 結果および考察

予備硫化におけるすべての場合、二硫化炭素は水素化分解により硫化水素となり、未反応のものはトレース量であった。

チオフェン水素化分解反応の生成物としては *n*-ブタン, *n*-ブテン類, 硫化水素が検出され、テトラヒドロチオフェン, メルカプタン類, プタジエン, イソブチレン, イソブタンは検出されなかった。

予備硫化後（予備硫化を行なわない場合も含む）チオフェン（分圧 20 torr）の水素化分解を行なうと、触媒の活性低下があり、4 時間後においても定常活性が得られない場合もあった（図 1 参照）。高濃度チオフェン（分圧 60 torr）を 1.5 時間反応させた後は、図 1 に示されるようにチオフェン（分圧 20 torr）の水素化分解反応は定常活性を示した。予備硫化条件によらず、このような定常活性はすべての場合に得られた。したがって、以後活性の比較には、すべてこのようにして得られた定常活性を用いた。

3.1 予備硫化温度の影響

$\text{CoO} \cdot \text{MoO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を用いた場合、予備硫化温度と時間に対する、チオフェン水素化分解の定常活性を表わしたものが図 2 である。各温度とも 3 時間以上では一定の活性を示し、予備硫化時間の影響はなかった。また予備硫化温度 350°C, 400°C, 450°C において、高温における予備硫化の方が高い活性を示し、明らかに有効である。400°C, 3 時間予備硫化を行なった触媒の BET 表

図 1 反応活性の経時変化

●: 予備硫化ナシ, ■: 400°C, 3 hr 予備硫化
白スキの符号は高濃度のチオフェン反応後

図 2 活性に対する予備硫化の影響

△: 450°C, □: 400°C, ○: 350°C, ●: 予備硫化ナシ
反応温度 350°C, H_2 流速 75 ml/min, $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ 分圧 20 torr

面積は 230 m^2/g であり、これは使用前の触媒の表面積と一致した。したがって、予備硫化温度による活性の差は、表面積の変化によるものではない。

予備硫化を行なわない場合の活性は、転化率として 15.8% であるが、450°C, 3 時間予備硫化を行なったものは 50.0% であり、反応速度をチオフェン圧に 1 次⁴⁾ とすれば、約 4 倍の速度になる。

予備硫化を二つの異なった温度で連続して行なった場合の結果を表 1 に示した。二つの温度において、その高温の方が支配的であることは、高温の方のみによる予備硫化に対する活性と一致し

8) Treadwell, Fall, "Analytical Chemistry", John Wiley and Sons. (New York) (1935).

表 1 二つの温度における予備硫化

予備硫化条件	チオフェン水素化分解活性
400℃, 3 hr の後 450℃, 3 hr	50%
400℃, 3 hr の後 350℃, 3 hr	43
450℃, 3 hr の後 350℃, 3 hr	50
400℃, 3 hr	43
450℃, 3 hr	50

ていることから明白である。

表 2 は予備硫化における二硫化炭素濃度を、通常の場合の 39 torr, その 3/4, 1/2 と変化させた場合の影響を調べたものである。450℃ における予備硫化において、0.75 時間、3 時間ともに二硫化炭素濃度の影響はみられなかった。

表 2 二硫化炭素濃度の影響 (450℃)

予備硫化条件	チオフェン水素化分解活性
CS ₂ 分圧 39 torr, 3 hr	50%
29 torr, 3 hr	50
20 torr, 3 hr	50
39 torr, 0.75 hr	43
20 torr, 0.75 hr	44

コバルトを含まない MoO₃-Al₂O₃ 触媒を用いた場合の結果を表 3 に示した。この触媒においては CoO-MoO₃-Al₂O₃ 触媒と異なり、予備硫化温度の影響はなかった。また活性もコバルトを含む触媒に比して小さく、コバルトを含む触媒において予備硫化を行わない場合と同程度のものである。

表 3 MoO₃-Al₂O₃ 触媒について

予備硫化条件	チオフェン水素化分解活性
350℃, 3 hr	16%
450℃, 3 hr	16

3・2 チオフェンによる予備硫化

450℃ で予備硫化をチオフェン (60 torr) を用いて行なった場合およびチオフェン (60 torr) 共存下で二硫化炭素を用いて行なった場合の、予備硫化時間と活性の関係を、二硫化炭素のみの場合とともに図 3 に示した。チオフェンによる予備硫化において、3 時間以上で一定の活性を与えることなしに、時間とともに活性は増大している。しかも二硫化炭素による場合に比して、予備硫化の

図 3 チオフェンによる予備硫化

△: CS₂ (39 torr), 450℃, ▲: CS₂ (39 torr)+C₄H₄S (60 torr), 450℃, ×: C₄H₄S (60 torr), 450℃

効果は著しく小さい。チオフェンで 3 時間予備硫化を行ない反応に供した触媒を、再び二硫化炭素で 3 時間予備硫化を行なうと、活性は 49% となり、二硫化炭素のみで予備硫化を行なった場合の活性 50% とほぼ一致する。

チオフェン共存下での二硫化炭素による予備硫化では、3 時間で活性は 44% となるが、5 時間では 36% と活性は減少した。二硫化炭素のみの場合に比してこの場合も、予備硫化の効果は小さい。

二硫化炭素に 1-ブテン (分圧 15 torr) を共存させて予備硫化を行なった場合の活性は 50% であり、1-ブテンの影響はみられなかった。チオフェン共存下で二硫化炭素で 5 時間予備硫化を行ない、反応に供した触媒を再び 450℃, 3 時間二硫化炭素のみで予備硫化を行なうと、活性は 47% と増大したが 50% に比して若干の活性低下があった。

以上の結果より、チオフェンは予備硫化速度を低下させ、またチオフェン水素化分解活性をも低下させる。チオフェンを 450℃ で触媒層に送入すると反応管出口に液体が微量付着したが、チオフェンは高温あるいは酸の存在下でピチオフェンなどの縮合体を生成する⁹⁾とされている。もしこの縮合体が生成しているとすれば、予備硫化速度の低下はチオフェンまたはこの縮合体が触媒酸化物に強く吸着することによると説明される。

3・3 反応の活性化エネルギー

図 4 は予備硫化条件の異なる触媒を用いた場合の Arrhenius プロットである。予備硫化条件の違いによる活性の差はあるが、チオフェン水素化分解反応の活性化エネルギーは 6.6 kcal/mol と一致した。

渡辺⁴⁾により求められた同様な触媒におけるチオフェン水素化分解反応の活性化エネルギーは 3.3 kcal/mol (359~450℃),

図 4 Arrhenius プロット

△: CS₂ で 450℃, 3 hr 予備硫化, ○: C₄H₄S で 450℃, 5 hr 予備硫化
ただし、速度定数は 1 次式⁴⁾のものである

Satterfield ら⁹⁾によるものは 3.7 kcal/mol (235~265°C), Amberg ら¹⁰⁾による 25 kcal/mol (210~275°C), そしてここで得られた 6.6 kcal/mol (320~380°C) などの値は一致していないが, これは触媒の差異, 速度の求め方の差異, 温度範囲の違いに関係しているのではないかと考える。

3.4 触媒のイオウ含量と活性

反応に使用した触媒のイオウ含量 (定常活性を示す状態におけるイオウ量) を化学分析により求め, 活性との関係を示したものが図5である。イオウ量と活性とは相関関係があった。つまりイオウ量の多い触媒の方が活性が高いという傾向がある。予備硫化を行なわないものより行なった方が, 高温で行なった方がイオウ量も多く活性も高い。

表4には, $\text{CoO} \cdot \text{MoO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{MoO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒における予備硫化条件と, 予備硫化の度合を示した。予備硫化の度合を表わすために, 次の式で表わされる x および n を用いた。

$$\text{硫化率 } x = \frac{S}{S_0} \times 100\%$$

図5 イオウ含量と活性の関係

△: CS_2 , 450°C, □: CS_2 , 400°C, ○: CS_2 , 350°C, ●: 予備硫化ナシ

表4 予備硫化条件と硫化の度合

予備硫化条件	触 媒	x (%)	n
予備硫化ナシ	$\text{CoO} \cdot \text{MoO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$	53.4	0.82
350°C, 5 hr	$\text{CoO} \cdot \text{MoO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$	77.2	1.43
400°C, 5 hr	$\text{CoO} \cdot \text{MoO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$	87.4	1.72
450°C, 5 hr	$\text{CoO} \cdot \text{MoO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$	93.8	1.85
450°C, 3 hr	$\text{MoO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$	74.5	1.49

ただし, S : 触媒のイオウ含量

S_0 : 触媒中のコバルトおよびモリブデンが, すべて

$\text{Co}_9\text{S}_8, \text{MoS}_2$ になるために必要なイオウ量

n は触媒の硫化反応式をつぎのように表わした場合の値

ただし, $0 \leq n \leq 2$

予備硫化により $\text{CoO} \cdot \text{MoO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒におけるコバルトおよびモリブデンは, ほとんどすべて ($x=93.8, n=1.85$ at 450°C) 硫化され得るが, $\text{MoO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒では 450°C において硫化率は 74.5% であった。したがって, $\text{CoO} \cdot \text{MoO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒におけるコバルトは, 予備硫化を助ける働きをすることは明らかである。しかし, Richardson¹⁾は脱硫のおもなる活性点はコバルトによる影響を受けている二硫化モリブデンであるとしているが, このようなコバルトの働きについてはここでは明らかではない。

4 結 論

$\text{CoO} \cdot \text{MoO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒において, 二硫化炭素による予備硫化速度は二硫化炭素圧によらない。

高温における予備硫化の方が, 触媒の硫化の度合も高く, チオフェン水素化分解反応の定常活性も高い。

チオフェンによる予備硫化は, 二硫化炭素の場合に比して効果が小さい。

硫化の度合によらずチオフェン水素化分解反応の活性化エネルギーは 6.6 kcal/mol である。

$\text{CoO} \cdot \text{MoO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒におけるコバルトは, 触媒の硫化を助ける働きがある。

10) C. H. Amberg et al., *Advan. Chem. Ser.*, 33, 182 (1961).