著者はこれまで酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒を使用し、静止系反応装置によるプロピレン低次重合反応において、気相生成物中には炭素数 4, 5, 6 のパラフィンおよびオレフィンよりなる各炭化水素が存在していることを報告した⁵⁾。そのさい、炭素数 4 および 5 (三量体の解重合により生成したものと考えられる) の炭化水素中には相当量の飽和炭化水素が含まれ、炭素数 6 はオレフィンであった。したがって著者が得た高波数側に存在する 2950 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} および 2870 cm^{-1} の各吸収は Little らの報告している重合化学種によるものと考えられる。さらに Leftin および Little らの報告でブテンの吸着では見られなかった 913 cm^{-1} に、 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ による CH_2 面外変角振動と帰属させることができるスペクトルが得られた。 913 cm^{-1} の吸収は一定温度で排気を強くしたり、排気しながら加熱を続けると消失することから、活性点に弱く化学吸着 (または、強い物理吸着) した化学種によるものと考えられる。

ピリジンを触媒に吸着後、プロピレンを吸着させ赤外吸収スペクトルを測定した結果を図 6 に示す。触媒はあらかじめ 300°C , 2 時間加熱排気してある。 200°C に温度を保ち、ピリジン 13 mmHg を導入し 1 時間後 $1 \times 10^{-5}\text{ mmHg}$ で 30 分排気した。その後プロピレン $230 \sim 247\text{ mmHg}$ を導入し、2 時間後 $1 \times 10^{-3}\text{ mmHg}$ まで排気した。両触媒ともピリジン吸着後において、プロピレン吸着において見られた $2870 \sim 2950\text{ cm}^{-1}$ および $1380 \sim 1460\text{ cm}^{-1}$ の各吸収はまったく見られず、弱く化学吸着していると考えられる化学種による 913 cm^{-1} の吸収のみが観察された。

図 6 ピリジン吸着した酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒のプロピレン吸着による赤外吸収スペクトル

a: ピリジン吸着後 $1 \times 10^{-5}\text{ mmHg}$ で排気, b: その後プロピレン吸着後 $5 \times 10^{-3}\text{ mmHg}$ で排気, c: プロピレンのみを吸着後 $5 \times 10^{-3}\text{ mmHg}$ で排気, スペクトルはすべて 200°C で判定

この実験結果は前者は活性点にピリジンが化学吸着していることを示すものである。したがってこの活性点は酸点と考えられる。一方、後者はピリジン吸着後でもなお $\text{CH}_2=\text{CHR}$ における CH_2 面外変角振動と考えられる吸収が観察されることより、酸点によって生成した化学種ではなく酸点以外の活性点 (便宜上吸着点と呼んでいる) によって生成した化学種であると考えられる。

(1970 年 8 月, 日本化学会 および 化学関係学協会連合秋季大会講演(一部))

モリブデン-アルミナ系触媒の還元状態および硫化状態

(昭和 45 年 12 月 15 日 受理)

加 部 利 明・山田谷正子・大 場 昌 明・三 木 康 朗^{*1}

MoO_3 含量 $5 \sim 63\text{ wt}\%$, CoO 含量 $1.5 \sim 7\text{ wt}\%$ モリブデン-アルミナおよびコバルト-モリブデン-アルミナ触媒の $400 \sim 600^\circ\text{C}$ で水素による還元速度および 400°C で硫化水素-水素混合ガスによる硫化速度を調べた。 MoO_3 含量 $20\text{ wt}\%$ 以下のモリブデン-アルミナ触媒では三酸化モリブデンはアルミナに結合しており、 550°C での水素還元により $\text{MoO}_{1.5}$ (平均組成) まで還元された。 MoO_3 含量 $20\text{ wt}\%$ 以上の触媒では MoO_3 含量の多い程還元が進み、アルミナに結合していない遊離の酸化モリブデンは金属にまで還元されることが示された。いずれの場合もその還元速度は Elovich の式で表わされ、還元のみかけの活性化エネルギーは還元初期でそれぞれ 30 および 11 kcal/mol であり、前者は還元が進むにしたがい急速に増加した。モリブデン-アルミナ触媒は 400°C , 硫化水素濃度 10% の水素気流中での硫化によりアルミナに結合したモリブデンは $\text{MoO}_{1.5}\text{S}_{1.5}$ (平均組成) に近い組成となるが、アルミナに結合していない遊離の酸化モリブデンの硫化は困難であった。コバルト-モリブデン-アルミナ触媒は硫化状態では $\text{MoO}_{1.5}\text{S}_{1.5} \cdot \text{CoS}$ (平均組成) に近い組成となると考えられた。これらの結果を基にして、モリブデン-アルミナ系触媒の還元状態および硫化状態について考察した。

1 緒 言

モリブデン-アルミナ系触媒の用途は広く、特に石油化学工業においては、脱水素、水素化脱硫および水素化分解などに用いられている。酸化モリブデン-アルミナ系触媒については、その調製法と性状の関係¹⁾ および X 線回折法²⁾ や ESR 法^{3,4)} でしらべた

モリブデンの化合形態と活性の関係に関する報告があるが、多くの触媒が還元または硫化雰囲気中で用いられているにもかかわらず、それらの状態を明らかにした報告は少ない。助野ら⁵⁾ は担体付酸化モリブデンの形態をしらべ、シリカ担体とアルミナ担体の場合 (MoO_3 担持量 $15\text{ wt}\%$) でその水素還元割合が異なり、 550°C で水素還元するとシリカ担体の場合は MoO , アルミナ担体では

*1 Toshiaki KABE, Shoko YAMADAYA, Masaaki OBA, Yasuo MIKI 東京工業試験所第 6 部: 東京都目黒区三田.

1) 山田谷, 大場, 長谷川, 工化投稿中.

2) 白崎, 申, 加藤, 森川, 触媒, 4, 337 (1962).

3) 石井, 松浦, 日化, 88, 497 (1967).

4) M. J. Masson, M. J. Nechtschein, *Bull. Soc. Chim. France*, 10, 3933 (1968).

5) 助野, 三村, 野村, 工化, 68, 1838 (1965).

MoO_3 の平均組成まで還元されることを示した。しかし、モリブデン-アルミナ系触媒ではモリブデン担持量により H_2 - D_2 交換活性⁶⁾ や水素化分解活性⁷⁾ が著しく変わることが知られており、担持量で還元度が異なることが予想される。

コバルト-モリブデン-アルミナ触媒は重油の水素化脱硫用触媒として重視され基礎的な研究も行なわれるようになった。Lipsch⁸⁾はこの系の市販触媒のX線回折、DTA 分析、IR スペクトル測定の結果からコバルトはコバルト-アルミネートとなり、モリブデンは表面に単分子層で分散していると報告している。これに対して Ashley⁹⁾は、コバルトは表面により分散した状態にあり、表面上のモリブデンと相互作用をもつと報告している。Richardson¹⁰⁾はこの触媒は硫化状態で CoAl_2O_4 、 Co_9S_8 および MoS_2 の組成をとると述べている。

本報では、モリブデンおよびコバルトの含量を変えた酸化モリブデン-アルミナおよびコバルト-モリブデン-アルミナ触媒を用い酸化状態での構造をしらべ、さらに、還元および硫化処理過程における重量変化を微量天秤で追跡した結果から触媒の作用状態での化合形態を推定した。

2 実 験

2.1 試 料

モリブデン-アルミナは既報¹⁾で用いた試料を使用した。原料は沈殿法でつくった γ -アルミナ¹¹⁾ とパラモリブデン酸アンモニウム水溶液で、所定量のペースト混合物を攪拌式ニーダーでつくり、押出成形して 1 mm 径のペレットにし、空気中で 500°C、3 時間焼成した。用いた試料は 5, 12.5, 27, 46 および 63 wt% MoO_3 - Al_2O_3 で、それらの BET 表面積はそれぞれ 203, 188, 137, 81 および 49 m^2/g であった。

コバルト-モリブデン-アルミナ試料は硝酸コバルトおよびパラモリブデン酸アンモニウム混合溶液とアルミナから同様の方法でつくった。

2.2 物 性 測 定

X 線回折：粉末法で行なった。X 線回折装置は“ガイガーフレックス D-3 F 型ディフラクトメーター”を用い、 $\text{Cu}\cdot\text{K}\alpha$ 線（ニッケルフィルター）を使用した。

電子顕微鏡：JEM-6A 型電子顕微鏡を使用し、既報¹⁾の方法で観察した。

2.3 熱天秤装置

熱天秤による重量測定装置を図 1 に示した。真空容器 (A) に入ったカーン精密電気天秤 (RG 型、秤量感度 1 μg)、試料加熱部 (B)、圧力計 (C)、(D) および (E)、ガス導入系および高真空系から成っている。試料ホルダー (F) に試料 (約 100 mg) を入れ、乾燥空気中で 550°C、3 時間焼成し、同温度で 3 時間排気 (10^{-4} mmHg) した後、再び乾燥空気を導入し、前と同一重量で

図 1 熱天秤装置

A：カーン精密電気天秤，B：電気炉，C：圧力計，D：ピラニ真空計，E：水銀マンオメーター，F：試料ホルダー，G：流量計

あることを確認した。この状態で触媒中のモリブデンおよびコバルトは MoO_3 および CoO であるとした。測定時の浮力による補正は 1 気圧の空気中で約 0.05 mg であり、外部ノイズによる測定誤差は 0.01 mg 以下であった。

還元のに用いた水素は高純度水素 (99.999%) で、1 気圧で約 100 ml/min の速度で試料部に流し、重量変化を測定した。

硫化処理には、水素中に硫化水素を 10% 加えた混合ガスを使用し、天秤の部分 (A) には硫化水素が混入しないよう上部よりヘリウムを約 100 ml/min で流して天秤を保護し、同様に重量変化を追跡した。

3 結 果

3.1 モリブデン-アルミナおよびコバルト-モリブデン-アルミナの性状

モリブデン-アルミナの酸化状態の性質については、前に報告したように、担持 MoO_3 量が 20% 以下ではモリブデンは担体表面に微細に分散した状態であり、X 線回折および電子顕微鏡のいずれも酸化モリブデンをとらえることはできなかった。しかし、担持量が 20% を越えると遊離の酸化モリブデンの存在が認められ、モリブデンで覆われたアルミナと遊離の酸化モリブデンとの混合状態とみなされた。

コバルト-モリブデン-アルミナ試料の組成と窒素吸着による BET 法で求めた比表面積を表 1 に示した。これらの X 線回折図は図 2 に示すように 12.5% $\text{MoO}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ および 1.5% $\text{CoO}\cdot 12.5\% \text{MoO}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ の場合は回折線の幅がやや広がった感じではあるが、担体アルミナとほとんど同じであった。しかし、3.5% $\text{CoO}\cdot 12.5\% \text{MoO}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ および 7% $\text{CoO}\cdot 12.5\% \text{MoO}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ の場合は酸化モリブデンの回折線が現われた。図 3 に示した電子顕微鏡像でも、12.5% $\text{MoO}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ および 1.5% $\text{CoO}\cdot 12.5\% \text{MoO}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ の図 3-a および図 3-b では大部分アルミナ担体粒子の集合体とみなせるが、図 3-c の 3.5% $\text{CoO}\cdot 12.5\% \text{MoO}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ では大小多数の丸い結晶粒子の存在が認められた。

表 1 コバルト-モリブデン-アルミナ触媒の組成および表面積

触媒番号	MoO_3 含量 (wt%)	CoO 含量 (wt%)	表面積 ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
No. 21	12.5	0	188
No. 28	12.5	1.5	159
No. 22	12.5	3.5	172
No. 51	12.5	5.5	153
No. 24	12.5	7.0	214

6) G. S. John, M. J. D. Herder, R. J. Mikovsky, R. F. Water, *Adv. Catalysis*, 9, 252 (1957).

7) 三木, 加部, 山田谷, 大場, 小寺, 触媒, 12, 63 P (1970).

8) J. M. J. G. Lipsch, G. C. A. Schuit, *J. Catalysis*, 15, 163 (1969).

9) J. H. Ashley, P. C. H. Mitchell, *J. Chem. Soc., (A)* 2821 (1968), 2730 (1969).

10) J. T. Richardson, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 3, 154 (1964).

11) 山田谷, 木下, 下村, 内田, 工化, 73, 847 (1970).

図2 コバルト-モリブデン-アルミナのX線回折図

a) 12.5% MoO₃·Al₂O₃ b) 1.5% CoO·12.5% MoO₃·Al₂O₃ c) 3.5% CoO·12.5% MoO₃·Al₂O₃

図3 コバルト-モリブデン-アルミナの電子顕微鏡像

3.2 モリブデン-アルミナの酸素還元処理

図1の装置を用いて、モリブデン-アルミナの還元雰囲気における重量変化を追跡し、還元進行状況を調べた。図4に5% MoO₃·Al₂O₃を550°Cで真空排気した場合と水素气流中で処理した場合の重量変化を示した。排気処理でもMoO₂ (平均組成)に相当する重量まで変化し、ここに酸素を加えると可逆的に戻ることがわかる。排気後の水素処理ではさらに重量減少が起こりMoO_{1.5}まで還元されるが、酸素を加えると元に戻った。

図5には5, 12.5および27% MoO₃·Al₂O₃を550°Cで水素処理した場合の還元時間と重量変化の関係を示した。図6には63% MoO₃·Al₂O₃で同様の測定を400~600°Cで行なった結果を示した。550°Cではモリブデンは平均組成でMoO_{0.6}まで還元され、同温度で空気を導入すると再び元の酸化状態と同じ重量に戻った。図7に400°Cおよび550°Cで水素処理を20時間行なった時の重量から求めた酸化モリブデンの平均組成とモリブデン担持量の関係を示した。400°Cでは担持量20%付近までは酸化モリブデンの組成はMoO_{2.6}でほぼ一定しているが、20%以上の試料では担持量の増加にしたがって還元進行が著しくなる傾向がみられた。550°Cではこの傾向がさらに顕著になり、20%以上の遊離の三酸化モリブデンは金属モリブデンの状態に近い組成にまで還元された。

図4 5% MoO₃-Al₂O₃の排気および還元による重量変化 図5 5%, 12.5% および 27% MoO₃-Al₂O₃の還元進行状況

図 6 63% $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ の 400～600°C における還元
の進行状況

図 7 還元状態での酸化モリブデンの平均組成と MoO_3
担持量との関係

図 8 a) : 12.5% $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ および b) : 63% $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ の還元および硫化の進行状況

3.3 モリブデン-アルミナの硫化処理

モリブデン-アルミナを水素-硫化水素 (10%) 中で処理した時の重量変化の過程を図 8 に示した。図 8-a は 12.5% $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ を真空排気後、400°C で水素-硫化水素 (10%) 中で硫化処理 (I) し、再び 550°C で空気酸化し、550°C で水素還元処理 (II) 後、再び水素-硫化水素 (10%) 中で 400°C で硫化処理した場合の重量変化を示した。(I) の処理条件で約 1 時間の処理ではほぼ硫化平衡に到達することを示している。(II) の還元状態を経て、さらに同じ硫化処理を行なった状態 (III) は (I) とほぼ一致している。(I) の状態に 550°C で酸素 (約 50 mmHg) を入れて酸化したときに発生する SO_2 の量より求めた S 量は、Mo 1 原子当り、S 1.1～1.5 原子に相当した。図 8-b には 63% $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 試料で図 8-a と同様の処理を行なった結果を示した。

3.4 コバルト-モリブデン-アルミナの還元および硫化状態

図 9 の左側にコバルト-モリブデン-アルミナの各試料を 550°C で水素還元した場合の重量の経時変化を示した。コバルト担持量が増すと重量減少が著しくなり、一定重量に到達する時間が長くなる傾向がみとめられる。この処理につづいて、水素-硫化水素

図 9 コバルト-モリブデン-アルミナの還元および硫化
の進行状況

— : 12.5% $\text{CoO}\cdot 12.5\% \text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, --- : 3.5% $\text{CoO}\cdot 12.5\% \text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$,
- - - : 5.5% $\text{CoO}\cdot 12.5\% \text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, — · — : 7.0% $\text{CoO}\cdot 12.5\% \text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

図 10 コバルト-モリブデン-アルミナ触媒の還元量とコ
バルト含量の関係

—○— : 550°C, 20 時間還元, --- : $\text{Co}\cdot\text{MoO}_2$ としての計算値,
— · — : $\text{Co}\cdot\text{MoO}$ としての計算値

図 11 コバルト-モリブデン-アルミナ触媒の硫化量とコバルト含量との関係

—●—: 400°C, 20% $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2$ 中で4時間硫化, —○—: 硫化後 400°C で12時間水素還元, ---: $\text{CoS} \cdot \text{MoS}_2$ としての計算値

(10%) 中で処理した場合の重量の時間的変化を同図の右側に示した。この場合はどの試料でも1時間で一定重量に達した。さらにこれを同温度で水素還元すると重量減少が起こり、空気を導入して酸化処理を行えば元の重量に戻った。さらに、図9に示した水素還元状態の重量 (550°C, 20 時間) と硫化状態 (400°C, 4 時間) の重量を CoO 含量についてプロットしたのが図10および図11である。図11には硫化後 400°C で12時間水素還元した時の重量も合わせて示した。

4 考 察

すでに述べたようにアルミナに担持されたモリブデンは酸化状態で担持 MoO_3 量 20% 附近を境にして分布状態を異にすることが、X線回折および電子顕微鏡の測定によって認められ、担持量の少ない場合はモリブデンはアルミナに結合していると考えられる。このアルミナに結合した三酸化モリブデンの担持状態としては次のような結合状態が可能である。

ここで、アルミナ担体の表面積は $288 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのでアルミナ表面上の露出している O^{2-} イオン ($8 \text{ \AA}^2$)¹²⁾ の数は 3.6×10^{21} 個/g であり、表面 O^{2-} イオン3個に Mo 原子1個が結合するので Mo 原子としては 1.2×10^{21} 個/g がアルミナ表面に並ぶことができる。これは MoO_3 量に換算すると 21.8% に相当する。このように考えるとモリブデン-アルミナ系触媒のモリブデン担持量とその分布状態に関する測定結果がほぼ一致する。

コバルト-モリブデン-アルミナ触媒の酸化状態の構造については、3・1に示したX線回折図および電子顕微鏡像の観察結果から、

コバルトの担持量が増加すると、モリブデンの構造が変化することが示された。すなわち、1.5% $\text{CoO} \cdot 12.5\% \text{MoO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ では 12.5% $\text{MoO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と同様モリブデンはほぼ均一に分散しているが、担持 CoO 量が 3.5% 以上になると電子顕微鏡像には酸化モリブデンの遊離した粒子がみられ、X線回折でも $2\theta = 25.5^\circ$ 附近に酸化モリブデンの回折像が現われた。これらの結果から、コバルト-モリブデン-アルミナ系触媒ではモリブデンにくらべてコバルトの方がアルミナに強く結合して分散担持されるためにその分だけモリブデンは前に述べたアルミナに結合した担持状態がとれなくなり、遊離の酸化モリブデンの状態になると考えられる。

4・1 モリブデン-アルミナの還元状態

酸化状態では 20% 程度の酸化モリブデンがアルミナに結合した担持状態を考えたが、還元状態では図6に示したように MoO_3 20% 附近を境に還元率が変化した。550°C の水素処理で 12.5% $\text{MoO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ までは $\text{MoO}_{1.5}$ の組成であるが、27% $\text{MoO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ では MoO となり、その後は担持 MoO_3 量が増すにしたがい急激に酸化モリブデンの還元が進行する。この現象から先に述べたように担持 MoO_3 量 20% 以下のモリブデン-アルミナではモリブデンはアルミナと結合した状態であるため、遊離の酸化モリブデンにくらべて還元が困難であり、 $\text{MoO}_{1.5}$ の組成に相当するところまでの還元で止まると考えられる。しかし、助野ら⁵⁾ はこの状態で還元は MoO_2 で止まると報告しているので、この点をさらに定量的に検討する。

図5のデータから 5% および 12.5% $\text{MoO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の還元率 θ ($\text{MoO}_{1.5}$ に転換した割合) を還元時間の対数でプロットすると図12に示すような直線関係が得られる。したがって、この還元反応の速度は次の Elovich 式で表わされる。

$$\frac{d\theta}{dt} = a \exp(-b\theta) \quad (1)$$

図 12 還元時間と還元率 θ との関係

触媒: 12.5% $\text{MoO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, —○—: 550°C, —●—: 500°C,
—●—: 450°C, —●—: 400°C
触媒: 5% $\text{MoO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, ---: 550°C

図 13 還元時間と還元率 θ との関係

触媒：63% $\text{MoO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ，—○—：550°C，—●—：500°C，
—○—：450°C，—●—：400°C

ここで a は θ に独立な定数であり， b は反応の活性化エネルギーに関係する項である。また，この活性化エネルギーは θ の関数で θ と共に増加する。一方，担持量が 20% を越えたときの遊離の三酸化モリブデンは金属まで還元されると考えられるので，63% $\text{MoO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を 37% に相当するアルミナに結合した 9.3% の結合 MoO_3 と 52.7% の遊離の MoO_3 に区別し，前者は $\text{MoO}_{1.5}$ まで還元され，後者は Mo 金属まで還元されるとし，後者の還元率 θ と時間の対数との関係で示すと図 6 の結果は図 13 のような直線関係になる。ここで式 (1) を次のように展開して還元の活性化エネルギー $E(\theta)$ を求める¹³⁾。

$$\frac{d\theta}{dt} = a \exp(-b\theta) = A(\theta) \exp[-E(\theta)/RT] \quad (2)$$

$$\ln \frac{d\theta}{dt} = \ln a - b\theta = \ln A(\theta) - \frac{E(\theta)}{RT} \quad (3)$$

式 (3) を用いて図 12 および図 13 から各 θ の値について 12.5% および 63% $\text{MoO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の活性化エネルギーを求めると図 14 となる。これより 12.5% $\text{MoO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 試料では θ の増加にしたがって活性化エネルギーは直線的に増加し， $E(\theta) = 30 + 52\theta$ kcal/mol で表わされるのに対し，63% $\text{MoO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 試料では θ によりあまり変化せず， $E(\theta) = 11 + 13\theta$ であり，ほぼ 20 kcal/mol 附近である。助野ら⁵⁾ の 10.5% $\text{MoO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ で 550°C の還元処理により MoO_2 までの還元で止まり，その活性化エネルギーは約 30 kcal/mol との報告は還元のごく初期 (30 分) での結果によるためであり，長時間還元では $\text{MoO}_{1.5}$ まで還元される。以上のことから，12.5% $\text{MoO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 試料の還元には高い活性化エネルギーを要し，550°C，20 時間の水素処理条件では $\text{MoO}_{1.5}$ に近い組成であり，前に示した酸化状態でのモリブデンとアルミナとの結合担持状態はこの還元処理で次のように変わると考えられる。

13) F. H. Dorer, *J. Catalysis*, 13, 65 (1969). 図 14 還元率 θ と活性化エネルギーの関係

—○—：12.5% $\text{MoO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ，—●—：63% $\text{MoO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

4.2 モリブデン-アルミナの硫化状態

一般に行なわれている実用触媒の予備硫化処理条件は水素-硫化水素 (10~20%) 中で，温度 350~450°C，1~3 時間程度とされている¹⁴⁾。これと同程度の硫化処理で図 8-a に示した結果では 12.5% $\text{MoO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の場合安定状態になっていて，その組成は $\text{MoO}_{1.5}\text{S}_{1.1-1.5}$ に相当し，次のような結合形態が推定される。

アルミナとモリブデンの結合はかなり強く， Mo-O-Al の結合は上記の硫化処理条件では切れずに残っているであろう。 MoO_3 担持量の多い触媒では，図 8-b に示すように上記の硫化処理では硫化反応がきわめて遅く，測定条件下では安定な硫化状態を得るのが難しい。これは遊離の三酸化モリブデンは大きな結晶となっており，イオウ原子の結晶内部への拡散が律速になっているためであろう。

4.3 コバルト-モリブデン-アルミナの還元および硫化状態

水素還元処理したコバルト-モリブデン-アルミナの重量は図 10 に示すように CoO 量に対し直線的に減少し，この直線は MoO_3 が MoO および MoO_2 となり， CoO が Co まで還元されたとして求めた 2 本の直線のほぼ中間を通る。これから，これらの試料の平均組成は $\text{Co} \cdot \text{MoO}_{1.5} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ となっているものと思われる。

水素還元続く硫化処理での重量と CoO 担持量の関係も図 11 に示すように直線的な重量増加が観察された。この場合には硫化反応で Co が CoS になり，モリブデンの方は 4.2 で記したように $\text{MoO}_{1.5} \cdot \text{S}_{1.5}$ に変わるとして求めた直線とほぼ一致している。したがって硫化処理によって触媒の平均組成は $\text{CoS} \cdot \text{MoO}_{1.5} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ となっていると推定される。

おわりに本研究に必要な触媒を心よく提供してくださった小寺部長，長谷川技官等当試験所触媒製造グループの方々に厚く御礼申し上げます。

14) 難波，青沼，斯波，*工化*，73，272 (1972)。