HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	粗ベンゾールの常圧脱硫法の研究（I） ： ニツケル触媒による脱硫法について
Author(s)	伊藤，光臣；石川，昭男；佐藤，隆重
Citation	北海道大學工學部研究報告，41，259-269
Issue Date	1966-08-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40799
Type	departmental bulletin paper
File Information	41_259-270.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

粗ベンゾールの常圧脱硫法の研究 (I)

——ニツケル触媒による脱硫法について——

伊藤光臣*
石川昭男**
佐藤隆重*

(昭和41年5月6日受理)

Studies on Desulfurization of Crude Benzole (I)

Adsorption and Hydrogenolysis of Organic Sulfur Compounds in Crude Benzole over Nickel Catalysts

Mitsuomi ITOH, Akio ISHIKAWA
and Takashige SATO

Abstract

The removal of sulfur, especially organic sulfur compounds, from crude benzole has long been the subject of industrial research in relatively small scale commercial plants, which can not afford the expenses of high pressure hydrodesulfurization.

In this report, as one of the studies on the atomospheric desulfurization, desulfurization by means of adsorption and hydrogenolysis of organic sulfur compouds in commercial benzole over nickel catalysts is described.

In order to produce an extra pure benzene from commercial benzole, it is necessary that the organic sulfur content in the products should be lower than 1.0 ppm. As a first step in the studies, a complete desulfurization was attempted and a search for optimum conditions for atomospheric desulfurization of benzole over nickel catalst was instituted.

As the second step, the desulfurization ability of nickel to some sulfur compounds (thiophene, carbon disulfide and ethylmercaptane) was studied kinetically.

From the experimental results, it was found that the desulfurization by nickel catalysts was very effective under the following conditions,

Reaction temperature: 100–200°C
Liquidphase space velocity of benzole: 1–5
Geseous space velocity of hydrogen (or Mixed gas with nitrogen); 10
Sulfur contents ef sample: 20–300 ppm (as thiophene)

Kinetic orders of reaction in this process were 0.76th and 1.02th for thiophene and ethylmercaptan respoctively, and sulfurization activities of each reagents for nickel changed in the order of $C_2H_5SH > CS_2 > C_4H_4S$ and it seemed that the decomposition of thiophene over the catalyst was the rate determining step.

* 合成化学工学科有機合成化学研究室
** 苫小牧工業高等専門学校

1. 緒　　言

従来の硫酸洗滌方式にかわって，歩留の向上と脱硫率を高めるため，ベンゾール類の高圧水素添加精製に関する研究[1)~3)]は数多く行なわれているが，高圧技術及び生成パラフィンの処理等の問題がある。特に最近の合成繊維，合成樹脂等の原料として，硫黄含量の極めて低いベンゾールが要求されている[4)]。従ってベンゾール精製法としては，従来の硫酸洗滌方式では不充分であり，この技術の代りに本実験では，比較的容易な常圧脱硫法の研究を行なった。

本報では金属ニッケル触媒を用いて常圧流通固定床の場合の脱硫反応における最適条件を検討し，その機構及び速度論的考察を実施した。

金属ニッケルによる有機化合物の脱硫の最初の例は，1940年 Bougault ら[5)]により報告された。その時以来，その反応は合成及び構造の決定に輝かしい多くの成果を残してきている。

一般に金属ニッケルと水素による脱硫（ラネーニッケルの場合の如く）は，有機物質中のC-S結合の開裂と，通常少なくとも1つの新しいC-H結合の形成を伴うものである。

$$R-SH \xrightarrow{Ni\,(H)} R-H$$

$$R-S-R' \xrightarrow{Ni\,(H)} R-H+R'-H$$

以下常圧で安格な金属触媒を用いた場合の結果を報告する[6)]。

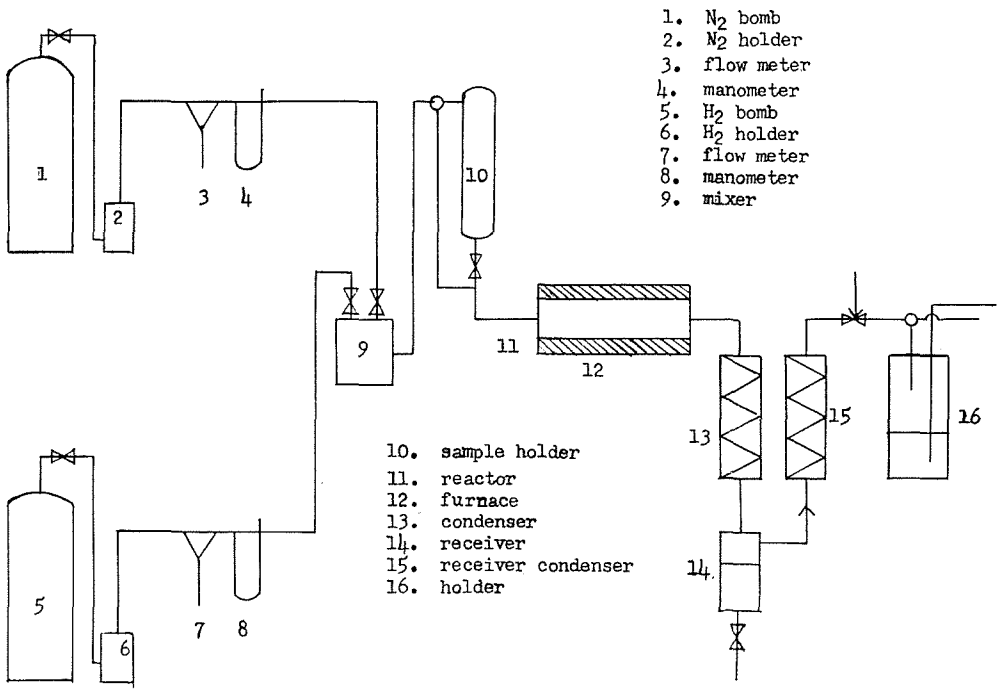

Fig. 1. Flow diagram of desulfurization reactor.

2. 実 験 方 法

2.1 フローダイヤグラム

実験装置の概要を Fig. 1 に示す。実験装置は石英管外径 30 m/m，全長 800 m/m のものと，20 m/m，300 m/m のものとを実験室的に組立てた 2 種の装置を用いた。小型の装置は触媒寿命を調べるために連続操作用として，大型の装置は，精製の最適条件を調べるための断続操作用に用いた。

外熱式電気炉中に各反応管を置き，粗ベンゾール中の硫黄を除去するため水素を添加して選択的に吸着除去出来るようにした。反応温度は触媒層入口で測定した。この反応は発熱反応であるため，触媒層の温度を出来るだけ等温に近づける必要があり，軸方向と半径方向への温度分布を極力少なくする様，充填方法，加熱方法に一考を要した。

2.2 分 析 方 法

全硫黄分の分析は，U.O.P. method 357-59[7] に基づいた。パラフイン分析はガスクロマトグラフを用いた。充填材は，T.C.P. (Trichloro Phosphate) で測定温度は，75°C で行なった。

2.3 触　　媒

触媒は，日揮化学 (株) 製耐硫黄ニッケル触媒 N-112 を使用した。

形状は 5 m/m ϕ×4 m/m ϕ の円柱状で，担体は珪藻土である。その化学的組成は次の通りである。Ni 46%，Cr 2～3%，Cu 2～3%，黒鉛 4～5%，珪藻土 27～29%

螢光 X 線分析を用いて，金属の定性を試みたが，明らかにニッケルが主成分で Cu 及び Cr の微量存在が確かめられた。

2.4 触媒の活性化法

市販の触媒は一部酸化状態になっているので，水素還元処理して用いる。活性化は，温度 200°C，水素ガス空間速度 (G.H.S.V.) 60 で，7～9 時間還元し，水滴生成が見られなくなるのを確めて終点とした。

2.5 原　　料

有機硫黄化合物としては，チオフェン，二硫化炭素，エチルメルカプタンの代表的な結合状態のものを用いた。これらは各々和光純薬製試薬最純を用いた。

ベンゼンは，特級ベンゼンで次の如き性状である。

比　　重	(15/4°C)，0.8835
分溜試験	(F.D.) 79.86　(D.P.) 80.11
反 応 性	中　　性
疑 固 点	5.47
全硫黄分	0.33 p.p.m.

水素及び窒素ガスは，市販のボンベ充填物を用いた。

2.6 実験方法

試料の調整は，有機硫黄化合物として，種類の異なるチオフェン (C_4H_4S)，二硫化炭素 (CS_2)，エチルメルカプタン (C_2H_5SH) の3種類をイオウ換算として全硫黄分約 20，70，300 p.p.m. になる様に調整した。

反応条件は，予熱温度 90°～100°C，反応温度は 100°～200°C，液空間速度 (L.H.S.V.) 1～5，水素ガス空間速度 (G.H.S.V.) 0～10，窒素ガス空間速度 (G.N.S.V.) 0～10 の場合につき，種々条件を変えて最適条件を見出した。

尚触媒の再生は，300°C で1時間 G.S.V. 60 で行ない，窒素ガス中に保存しておいた。

3. 実験結果と考察

3.1 硫黄化合物の種類による影響

ベンゾール類の脱硫反応の際に対象となる硫黄化合物は，チオフェン類及び二硫化炭素が主で，硫化水素，メルカプタン等は少量にすぎない。このうち共鳴構造を有しベンゼンと反応性の類似するチオフェン類の除去は最も困難である。各種硫黄化合物について水添反応性を比較したのが Fig. 2 であり，また触媒を変えた場合の結果が報告されている。

第1表はその結果である。

Fig. 2 によっても，最も脱硫し難いものとして，チオフェン，脱硫され易いものとしてメルカプタンがある。二硫化炭素は，メルカプタンと類似の脱硫率を示すが，経過時間が，7時間頃より脱硫率が低下している。

従って，チオフェンが選択水添を受ける条件下では，他の硫黄化合物の水添ははるかに容易である。

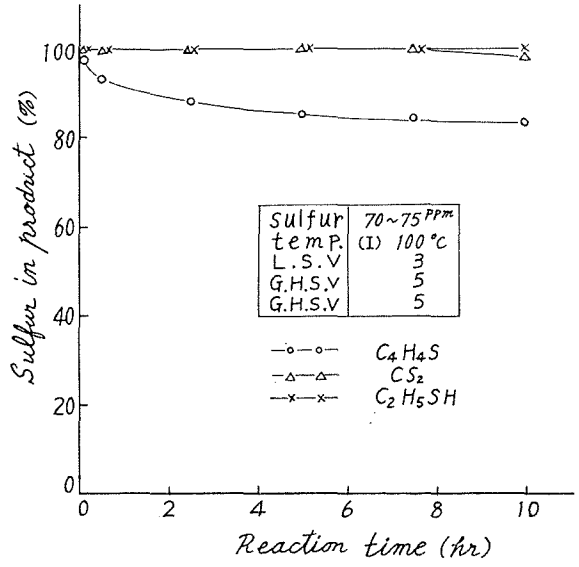

Fig. 2. Effect of difference of sulfur compounds.

第1表　有機硫黄化合物の反応性

触媒の種類	反応条件	水添反応性
MoS_2	20気圧　接触時間2分	200°C　250°C　300°C ベンゼン チオール > CS^2 > チオフェン
Ni	300°C	ジプロピルサルハイド > チオフェン
Ni	200°C	CS_2 > チオフェン
W-Ni 硫化物		1-ブタンチオール > チオフェン
MoS	350°C	100%　15% チオシクロペンタン > チオフェン

3.2　硫黄濃度による影響

Fig. 3 に C_4H_4S の場合についての実験結果を示している。チオフェン濃度 21.63 p.p.m., 75.34 p.p.m., 300 p.p.m. の3種の原料につきその影響を調べたが，濃度の増加に伴って急激に脱硫率が低下し，処理時間10時間後では濃度 300 p.p.m. の場合には，60% の脱硫率である。二硫化炭素の場合も，経過時間の増加と共に濃度が大きい場合，脱硫率は低下するが，チオフェン程ではなく，10時間後でも濃度 70.41 p.p.m. で 99% の脱硫率を示している。

従って，本触媒は，きょくりょく低濃度の脱硫に有効である。

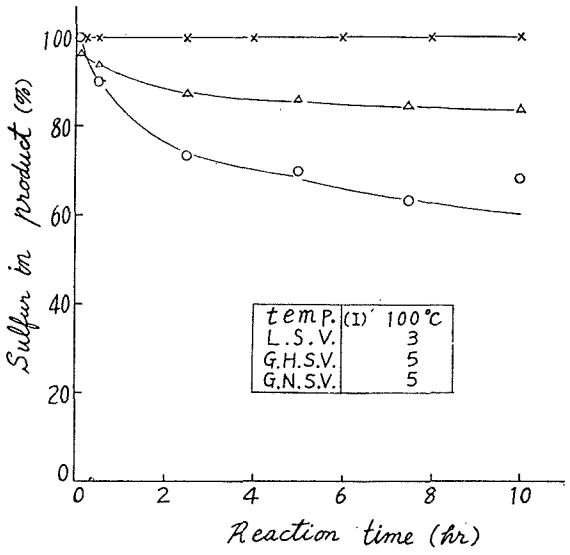

Fig. 3.　Effect of sulfur comcentration (C_4H_4S)

3.3　反応温度の影響

脱硫には，比較的高温処理が望まれるが余り高温になると，ベンゾールの核水添が起り，パラフィン分が増加するばかりでなく熱分解のため触媒に炭化物が付着して活性を害すことになるので温度の影響を検討した。

その結果 Fig. 4 に示す如く，100°C では脱硫率が低下するが，200°C では非常に脱硫率がよい。後述する如く反応温度は高い方が脱硫率は良好で，たとえ，G.S.V. が低くとも，或いは，L.S.V. が高い場合でも温度が高ければ脱硫率は良い結果を示す。然しパラフィン分（この場合はシクロヘキサン）が増加してくるため，温度は 150°C 前後が良好であろう。

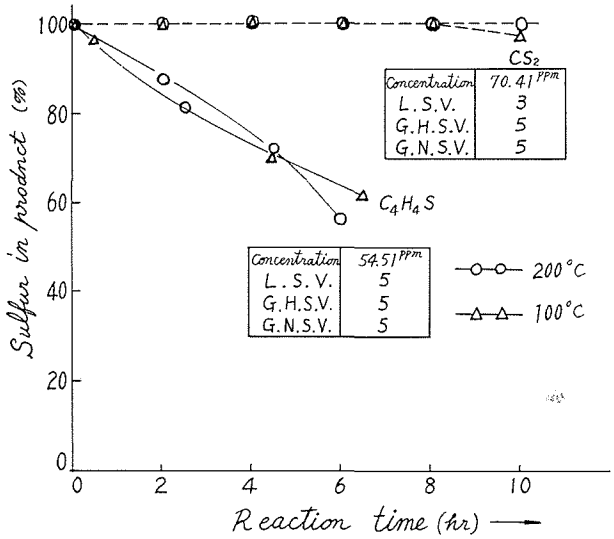

Fig. 4. Effect of Treating Temperature.

3.4 液空間速度の影響

原料の流通速度 (L.S.V.) によって，脱硫率が如何に変化するかを Fig. 5 に示してある。L.S.V. が大きくなるにつれて脱硫率は急激に低下している。これは，ベンゾールが気相状態で

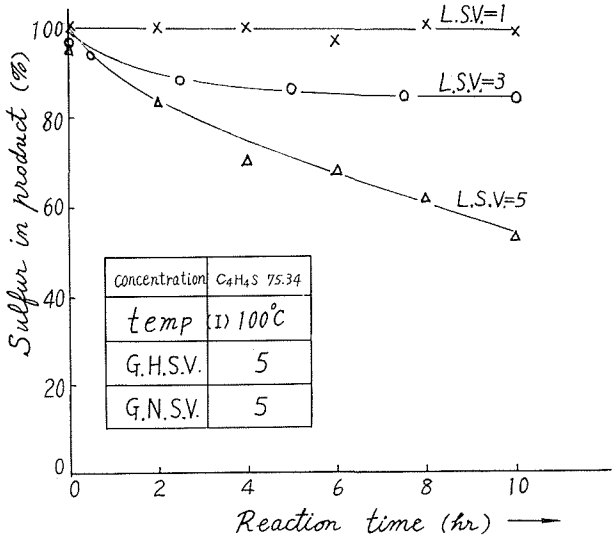

Fig. 5. Effect of L.S.V..

触媒中を通過するため，触媒との接触時間が急激に早まるためである。L.S.V. が小さい場合，特に1の場合は，処理時間10時間の場合でも 99% 以上の脱硫率を示している。

然し L.S.V. が小さいと Fig. 6 に示す如く，パラフィン分が増加して来る。L.S.V. 1 の場合は，0.5% 近くの生成であるが，5 前後ではほとんどその生成は見受けられない。従って，L.S.V. に関しては脱硫率との関係から 3～4 が良好である。

3.5 ガス空間速度の影響

触媒層中に水素ガス又は水素を含む不活性ガスを通じて触媒層を還元状態に保つことが，活性低下防止のためには必要であるが，その水素分圧及び流速が脱硫効果と，ベンゼンの核水添によるパラフィン生成に如何に影響を与えるかを Fig. 7 及び Fig. 8 に示してある。Fig. 7 には，チオフェンの場合につき実験した結果であるが，G.H.S.V. を変えてその水素化分解量を測定するため，G.N.S.V. を0とした場合如何なる変化を示すかを図示している。この関係は 3.6 で詳述するが，いずれにせよ G.H.S.V. と G.N.S.V. の関係は顕著ではなく，脱硫率に作用しているのは水素ガス量であり，G.N.S.V. を増減しても水素ガス量が同じになる様に操作した場合は，脱硫率はほぼ同じになることが知れる。Fig. 8 にはガス空間速度とパラフィン分の関係を示してある。G.N.S.V.=5 で G.H.S.V. を種々変化させた場合，20 ではパラフィン分は

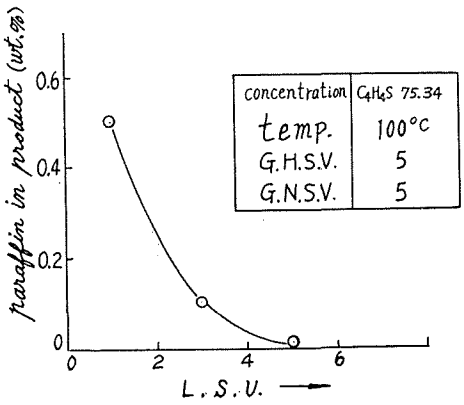

Fig. 6. L.S.V. and paraffin in product.

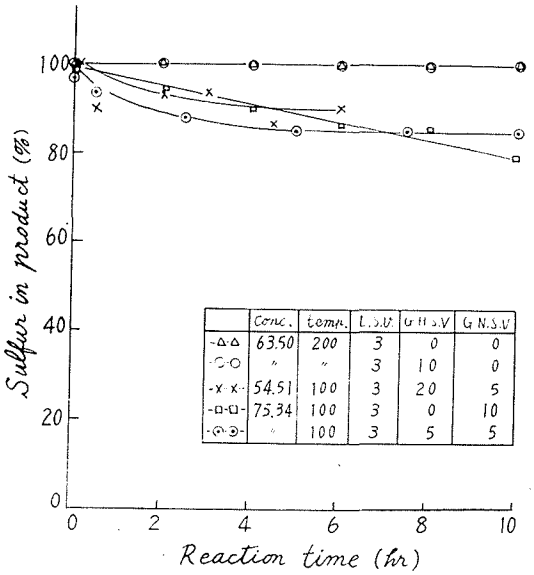

Fig. 7. Effect of G.S.V. (C_4H_4S).

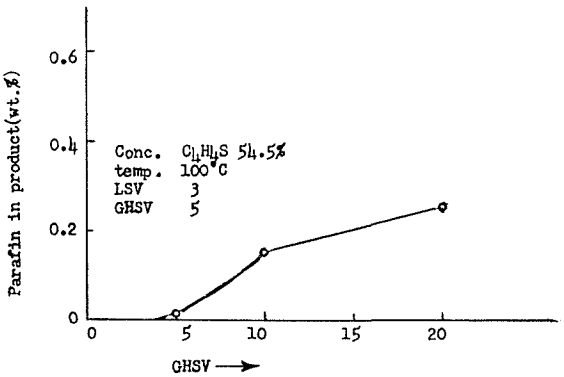

Fig. 8. G.S.V and paraffin in product.

0.25% 近く生成するが，5位ではほとんどその生成は見られない。従って水素化分解を促進し又パラフィン分を少なくする上からも G.H.S.V. は10 前後が良好の様である

3.6 水素化分解量の推定

水素ガスの影響については，前述したがこれを詳述したのが，第2表と Fig. 9 である。

第2表 水素化分解量と G.H.S.V. の関係

原料ベンゾール		実験条件				時間	脱硫率	硫黄吸着量 (1)	触媒蓄積量 (2)	(1)−(2)/(2)
硫黄化合物	全硫黄分 (p.p.m.)	温度 (°C)	L.S.V.	G.H.S.V.	G.N.S.V.	(hr)	(%)	(g/cc-cat.)	(g/cc-cat)	(%)
C_4H_4S	63.50	200	3	0	0	10	100.0	16.80×10^{-4}	16.30×10^{-4}	+ 3.1
CS_2	70.41	100	3	0	0	10	95.9	18.23×10^{-4}	18.90×10^{-4}	− 3.5
CS_3	27.40	100	3	5	5	10	98.3	6.52×10^{-4}	6.03×10^{-4}	+ 8.1
C_4H_4S	63.50	200	3	10	0	10	100.0	16.80×10^{-4}	15.05×10^{-4}	+11.6
C_4H_4S	54.51	90	3	20	5	6	91.0	7.96×10^{-4}	6.81×10^{-4}	+16.9

第2表と Fig. 9 は水素化分解の定量化のため，G.H.S.V. を 0, 5, 10, 20 と変化させた場合，脱硫率より図式積分して求めた硫黄吸着量 (1) と，実際に触媒表面に吸着している硫黄分を分析した値 (2) との関係を示している。両者には一定の関係が与えられ，この差は水素化分解量として求めることが出来る。これによると G.H.S.V. を大きくするにつれて水素化分解量も増大し，20 では 16% 近く分解している。従って吸着能力も増大し，触媒の活性も持続することになる。

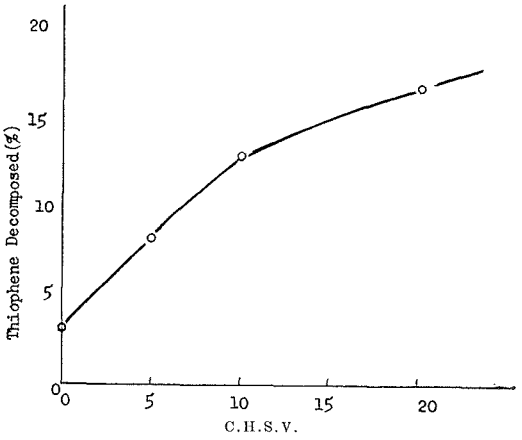

Fig. 9. Decomposition of Thiophene with Hydrogen.

然し，やはりベンゾールの核水添による損失の恐れがあるため，G.H.S.V は 10 前後にする必要がある。

3.7 触媒の再生効果と硫黄濃度の影響

Fig. 10 には，触媒の再生効果と脱硫率の関係について示してある。再生条件は，温度 300°C，時間 1 hr，G.H.S.V. 60 である。この結果では，脱硫率は復旧するが，その低下速度が段々と早くなるため無限に再生をくりかえすことは出来そうにない。

Fig. 11 には活性の低下した触媒をそれよりも硫黄濃度の低い原料で処理した場合の実験である。これによると脱硫率が低下した触媒でも硫黄濃度を下げると，脱硫率は復旧することから，まだ活性を有していることが確認された。これは第2表で述べた様に，吸着量と水素化

分解量の平衡状態が硫黄濃度を下げたために，水素化分解量の方が多くなり脱硫率の上昇が見られたためと思われる。

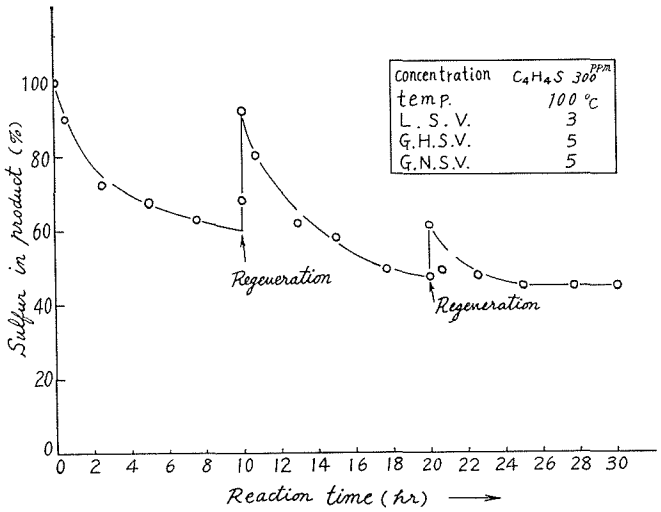

Fig. 10. Effect of Regeneration of Catalyst.

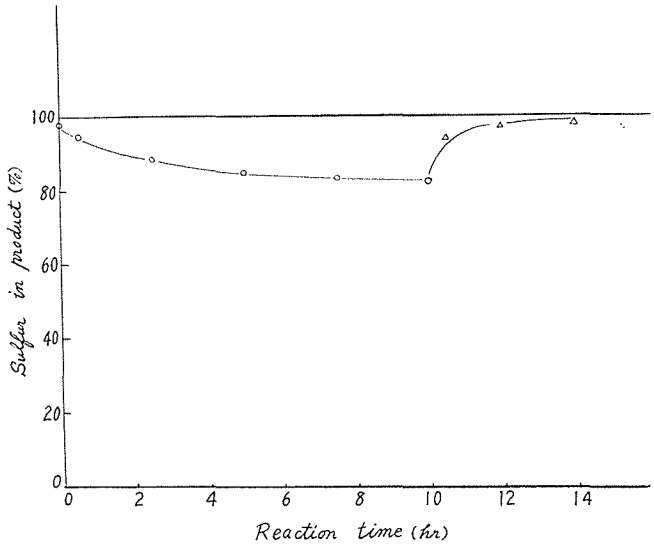

Fig. 11. Effect of charge of sulfer concentration.

3.8 脱硫反応速度について

これまで脱硫の反応速度や反応塔内の解析を行なっている研究は数少ない。そこで著者らはまず脱硫反応の速度次数を決定するため次の如き方法を用いた。まず触媒を硫黄化合物を含有する水素を用いて硫化した重量変化の結果を Fig. 12 に示している。硫黄化合物には，C_4H_4S と C_2H_5SH を用いているが，ある期間以後は，ほぼ直線的に増加するのでこの勾配を硫化初速度 v(mg/Hr-cot.g) として，これに対する硫黄濃度 $S\%$ の影響を調べた。

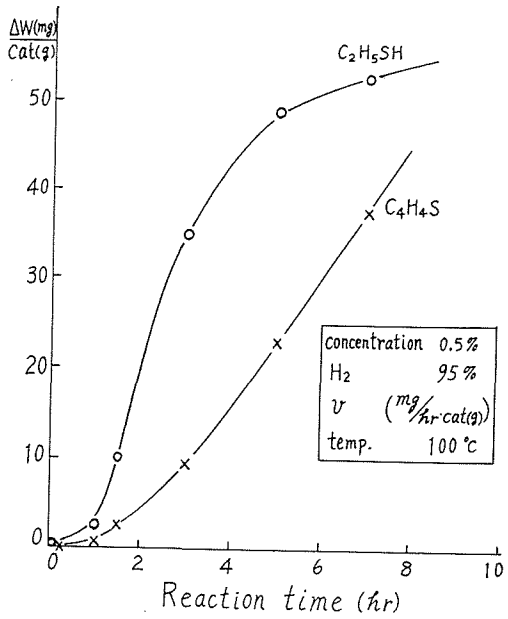

Fig. 12. Sulfurization of Catalyst.

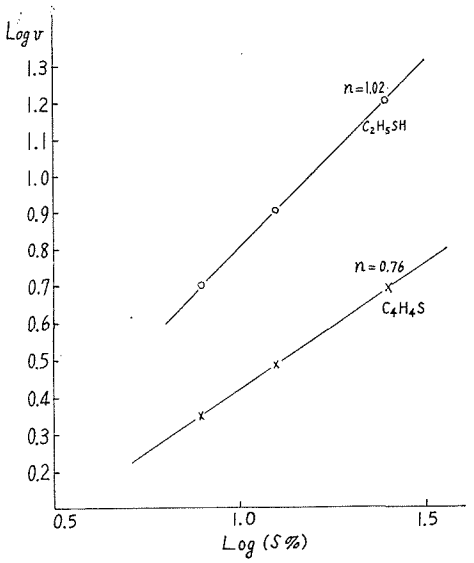

Fig. 13. Order of sulfurization.

この硫化初速度 v と硫黄濃度 S の対数をとって $\log v$ と $\log S$ の関係をプロットしたのが Fig. 13 であり，この直線の傾きから反応次数を決定することが出来る。この結果，チオフンは約 0.76 次，メルカプタンは 1.02 次である。従ってチオフェンの場合は濃度の上昇に伴って，脱硫率が急激に減少することが知られる。

これはニッケル触媒が硫化を受けてこれまでの条件では，チオフエンが表面で分解し，その表面を硫化する段階が律速のためと思われる。このためチオフエンが濃度の上昇とともに逆比例するだけではなく，それ以上に脱硫率の低下を来たす理由とも考えられる。従って二硫化炭素，メルカプタンなどの場合よりも，チオフェンの場合は濃度の依存性が大きいことが知られる。

4. 結　　言

常圧脱硫法の一方法として，金属ニッケル触媒によるベンゾール精製法につき研究を行なった。金属ニッケル触媒を用いた場合，条件の選択如何では著しく脱硫効果を高め，又触媒寿命を害わさないことが認められた。

即ち温度 150～200°C，液空間速度 3，ガス空間速度 10 で処理した場合，ベンゼン核の水添も起らず効果的に脱硫精製でき高品位ベンゾールを得た。

但し，硫黄濃度に依存して触媒活性が著しく影響を受ける。本実験の結果では，チオフェンは約 0.76 次，メルカプタンは約 1 次であることから，この脱硫条件下においてはチオフェンが表面で分解し，表面を硫化する段階が律速と考えるのが妥当であろう。すなわち脱硫速度の

チオフェン濃度に対する依存性は1次以下であるからチオフェン反応率がチオフエン濃度の上昇に伴い低下するわけであろう。

参考文献

1) Grothe, W.: Erdöl and Kohle, 4508 (1953).
2) Wilson, W. A.,: Ind. Eng.Chem., **49**, 657 (1957).
3) Hoog, H.: J. Inst. petro. Tech., **36**, 73 (1951).
4) Bochwann, K. W. and Venn, R. J.: The Gas Wovld, Feb. 31, Csking Section (1958).
5) Bougault, Cattelain, and Chabrier,: Bull. Soc. Chim. France., **7**, 781 (1940).
6) 伊藤・佐藤・塚田: 日本化学会第18年会発表 (1965, 大阪).
7) U. O. P. methsd 35 M-59 "Traces of Sulfur in petroleum Distillates by the Nickel Reduction Method".
8) 多羅間公雄・他: 硫酸、**6**, 241 (1953).