



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	担体付金属触媒によるチオフェンの水素化分解に関する研究
Author(s)	杉岡, 正敏; 青村, 和夫
Citation	北海道大學工學部研究報告, 69, 231-239
Issue Date	1973-11-15
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41168
Type	departmental bulletin paper
File Information	69_231-240.pdf



担体付金属触媒によるチオフェンの 水素化分解に関する研究

杉 岡 正 敏* 青 村 和 夫*

(昭和48年4月12日受理)

The Study of Hydrocracking of Thiophene over Supported Metal Catalysts

Masatoshi SUGIOKA and Kazuo AOMURA

(Received April 12, 1973)

Abstract

Hydrocracking of thiophene over supported metal catalysts was investigated in order to clarify the nature of the effective active sites on the catalyst surface for this reaction.

The catalysts having the highest activity for this reaction were metal catalysts, which are capable of adsorbing hydrogen, supported on the acidic carriers such as silica-alumina and γ -alumina. Especially, Ni-silica-alumina and Mo- γ -alumina catalysts showed higher activity when an optimum amount of metal was supported on acidic carriers.

On the other hand, the catalytic activity of Ni-silica-alumina catalyst for both of the thiophene hydrocracking and cumene cracking decreased when the acid sites on the catalyst surface were poisoned by treatment with KOH solution.

From these results, it was concluded that one of the active sites of the metal catalysts supported on the acidic carriers for the thiophene hydrocracking is the acid sites of the catalyst surface.

1. 緒 言

石油とくに重質油を工業燃料として使用した場合、重質油中に含まれている種々の有機イオウ化合物が亜硫酸ガスなどのイオウ酸化物として大気中に排出されるため、大気汚染などの公害問題を引き起こしている。したがって、重質油中に含まれている有機イオウ化合物を除去する、いわゆる脱硫方法が各研究機関で積極的に研究されている。重質油の脱硫方法として現在工業的規模で行なわれている代表的な方法は、コバルト・モリブデン・アルミナ触媒などの脱硫触媒を使用して行なう水素化脱硫である。しかしながら、現段階ではこの脱硫触媒を使用した重質油の水素化脱硫によっても重質油中のイオウ化合物を完全に除去することは非常に困難である。したがって、近い将来重質油の水素化脱硫を完全に行なうためには、現在使用されている脱硫触媒よりもさらに優れた脱硫触媒の開発が必要である。このためには、重質油の水素化脱硫に関する基礎的研究が必要であり、現在まで多くの研究者達によって脱硫触媒の活性点および脱硫反応機構に関する研究がなされてきたが¹⁾、その努力にもかかわらず十分に解明されていない。その原因の1つには、重質油中には多種多様の有機イオウ化合物が存在しているため、脱硫反応は非常に

* 工業分析化学第二講座

複雑であることが載げられる。それ故、重質油の水素化脱硫反応の基礎的研究には、重質油中に存在し、かつ比較的安定な化合物であるチオフェンの水素化分解反応 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_6$, $\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{S}$) がモデル反応としてとりあげられ広く研究されている。

しかしながら、コバルト・モリブデン・アルミナ触媒によるチオフェンの水素化分解においては、コバルト、モリブデンおよびアルミナ同士が触媒調製時あるいは脱硫反応中に化合し合い複雑な種々の化合物を形成するので、チオフェンの水素化分解においても触媒の活性点はどのようなものであるかは現在なお十分に解明されていない。

一方、著者らは現在まで接触脱硫反応の基礎的研究として、固体酸触媒による有機イオウ化合物の接触分解反応を系統的に研究してきた。すなわち、固体酸触媒であるシリカ・アルミナ^{2,3)}、アルミナ⁴⁾、固体リン酸⁵⁾、ゼオライト⁵⁾などの触媒による脂肪族メルカプタン類の接触分解反応、シリカ・アルミナ触媒による脂肪族スルフィド類の接触分解反応^{6,7,8)} および脱硫触媒などによるチオフェンの水素化分解^{9,10,11,12)} を検討してきた。これらの研究結果より、有機イオウ化合物の接触分解には触媒の酸性質が大きく関与しているものと推察された。

そこで、本報はチオフェンの水素化分解においても触媒の酸性質が関与しているかどうかをさらに検討するために触媒の構造が比較的単純な種々の担体付金属触媒を調製してチオフェンの水素化分解を行ない、どのような種類の触媒が高い分解活性を示すかを再検討したものである。

この結果、チオフェンの水素化分解には水素化触媒能を有する金属を固体酸性の有している担体に担持した触媒が高い分解活性を示すことがわかった。したがって、チオフェンの水素化分解においても触媒の酸性質が大きく関与しているものと考えられたので、その活性点に関して若干の考察を加えた。

2. 実 験

2.1 実験装置および実験方法

2.1.1 実験装置

柳本製 550 型ガスクロマトグラフの試料注入口と分離カラムとの間に反応管を設置した通常のパルス反応器を使用した。キャリアガスには市販の電解水素を使用した。反応管は内径 4 mm の硬質ガラス製 U 字管を使用し、これに所定量の触媒を充填して、電気炉中に挿入して加熱した。反応温度の調節は千野製自動温度調節器で行ない、 $\pm 1^\circ\text{C}$ の温度範囲に保つことができた。分解生成物と未分解チオフェンの分離は TCP カラム (tricresyl phosphate) 5 m を使用し、カラム温度 80°C で行なった。

2.1.2 実験方法

所定の温度に加熱されている触媒層にガスクロマトグラフの試料注入口より試料を毎回 $2\ \mu\text{l}$ 注入し、分解生成物と未分解チオフェンをカラムで分離させたのち、直ちに検出器に導入して検出した。また、TCP カラムでは分解生成物である炭化水素（ほとんどがブテンとブタン）と硫化水素の分離は良好ではないので生成物の定量は行わず、本報告では単に分解率のみを求めた。分解率は触媒を使用しないときのチオフェンのピーク面積と触媒を使用したときの未分解チオフェンのピーク面積より求めた。なお、本報告での触媒活性はチオフェンの分解率で表わす。

2.2 触 媒

担体付金属触媒はすべて含浸法により調製した。すなわち、所定の濃度の金属塩水溶液に所定量の担体を加え、蒸発乾燥後、 120°C で一昼夜乾燥する。この乾燥触媒を電気炉内で空气中、 500°C で 5 時間焼成した。この触媒を反応管に所定量充填し、使用前に 450°C 、4 時間水素還元

したのち反応に供した。なお、本報告の触媒調製に使用した金属塩は可能な限り硝酸塩を使用した。

2.3 触媒のアルカリ被毒方法

0.23 m mol/cc の濃度の水酸化カリウム水溶液に所定量の未還元触媒を浸漬し、蒸発乾固したのち、120°C で1昼夜乾燥して被毒触媒とした。

2.4 触媒の X 線解析

触媒の X 線解析は理学電機 KK 製を使用し、粉末法で行なった。

3. 実験結果と考察

3.1 担体付ニッケル触媒における担体の種類の影響

緒言において述べたように、チオフェンの水素化分解反応はコバルト・モリブデン・アルミナ触媒を用いて広く研究され、主として分解反応に有効な触媒の活性種の検討がなされている。しかしながら、触媒の酸性質とチオフェン水素化分解活性との関連性を検討した研究はほとんど見あたらない。そこで、チオフェンの水素化分解反応における触媒の酸性質の影響を明らかにする

Table 1. Catalytic activities of the supported metal catalysts in the thiophene hydrocracking at 400°C.
carrier gas (H₂) flow rate=30 ml/min. thiophene injection=2 μ l.

	catalyst	wt%-metal supported	catalyst weight (g)	initial conversion (%)	steady conversion (%)
I*	Ni-SA	8.0	0.35	100	30
	Ni-SiO ₂	8.0	0.23	71	5
	Ni- α -Al ₂ O ₃	8.0	0.41	10	0
	Ni- γ -Al ₂ O ₃	8.0	0.44	0	0
	Ni-MgO	8.0	0.19	0	0
	Ni-ZnO	8.0	0.40	45	4
	Ni-kieselgel	8.0	0.15	10	0
II	Ni-SA	25.0	0.30	100	53
	Mo-SA	25.0	0.30	97	50
	Cu-SA	25.0	0.30	64	4
	Ag-SA	25.0	0.30	30	5
	Co-SA	25.0	0.30	14	6
	Cr-SA	25.0	0.30	5	4
	V-SA	25.0	0.30	6	6
	W-SA	25.0	0.30	0	0
	Zn-SA	25.0	0.30	0	0
	Al-SA	25.0	0.30	0	0
	Fe-SA	25.0	0.30	0	0
III	Mo-SA	25.0	0.30	100	50
	Mo- α -Al ₂ O ₃	25.0	0.30	30	5
	Mo- γ -Al ₂ O ₃	25.0	0.30	80	50
	Mo-SiO ₂	25.0	0.30	50	3
	Mo-MgO	25.0	0.30	50	25
	Mo-ZnO	25.0	0.30	25	10
	Mo-kieselgel	25.0	0.30	0	0

* Calcined at 800°C for 5 hours.

ために、水素化触媒能を有しているニッケルを種々の担体に担持させた担体付ニッケル触媒を使用して、反応温度 400°C、キャリアーガス流速 30 ml/min、チオフェン注入量 2 μ l の一定条件下でチオフェンの水素化分解を行ない、担体の種類の影響を検討した。結果を表 1 の I に示す。なお、表 1 において、初期活性とは第 1 回目のパルスにおけるチオフェンの分解率であり、定常活性とはチオフェンの分解率がパルス回数に対してほぼ一定となったときの値である。

表 1 の I の結果より、担体付ニッケル触媒において、担体として固体酸性を有しているシリカ・アルミナ (SA と略記) を使用したときのみ高い定常活性を示すことが明らかとなった。これより、担体付ニッケル触媒によるチオフェンの水素化分解においては触媒の酸性質が大きく関与しているものと推察される。

なお、担体付ニッケル触媒においては、いずれのパルス回数においても分解生成物はブテン、ブタンと硫化水素であり、メルカプタン類、スルフィド類およびテトラヒドロチオフェンなどは生成せず、これは他の触媒についても同様であった。

3.2 SA 担持ニッケル触媒のニッケル担持量の影響

つぎに、ニッケル担持量の異なる種々のニッケル・シリカ・アルミナ (Ni-SA と略記) 触媒によるチオフェンの水素化分解を行なった結果を図 1 に示す。図 1 の横軸のニッケル担持量は触媒中の酸化ニッケル (NiO) が完全に金属ニッケル (Ni) に水素還元されたものとしたときの値である。この結果、SA 単独の場合はチオフェンの水素化分解に対してはほとんど活性を示さず、ニッケル単独の場合にも第 1 回目のパルス以後にはほとんど活性を示さなかった。しかし、Ni-SA 触媒は高い定常的な分解活性を示し、分解活性はニッケル担持量約 25 wt% のとき最大となった。

3.3 Ni-SA 触媒のパルス回数による分解活性の変化

Ni-SA 触媒によるチオフェンの水素化分解におけるパルス回数と分解活性の変化との関係を図 2 に示す。なお、パルス間の時間は約 10 分である。図 2 の結果ニッケル担持量 25 wt% の場合である。

これより、Ni-SA 触媒の初期活性は非常に高くチオフェンは完全に分解したが、それ以後は分解活性は急激に低下し、あるパルス回数以上ではほぼ一定の分解活性を示すようになった。このパルス回数による分解活性の変化はつぎのように説明される。

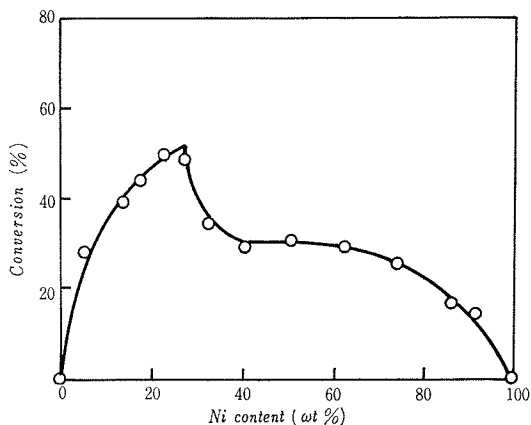


Fig. 1 Relationship between nickel content and conversion in the thiophene hydrocracking on Ni-SA catalyst at 400°C.

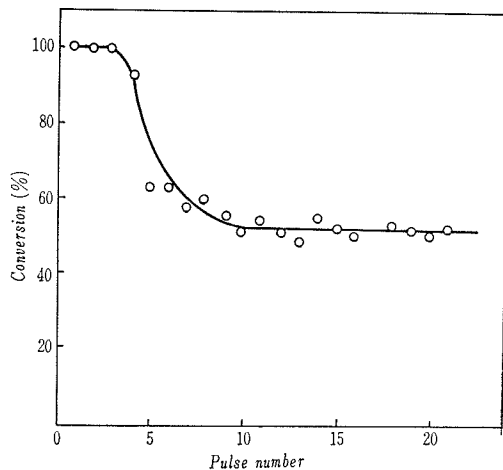


Fig. 2 Relationship between the pulse number and conversion in the thiophene hydrocracking on Ni-SA catalyst at 400°C.
catalyst: nickel content=25 wt%.

まず、Ni-SA 触媒の強い初期活性は SA 上の金属ニッケル単独によるものであり、その後の急激な活性低下の原因は金属ニッケルがチオフェンの水素化分解生成物である硫化水素などで被毒され、ニッケル表面が硫化物となるためと考えられる。

3.4 SA 担持各種金属触媒のチオフェン水素化分解活性

3.1 で担体付ニッケル触媒において、担体として固体酸性を有している SA を使用したときのみ高い定常活性を示すことが明らかとなったので、SA にニッケル以外の種々の金属を担持させた触媒を使用してチオフェンの水素化分解を行なった。結果を表 1 の II に示す。なお、Ni-SA 触媒ではニッケル担持量 25 wt% のとき最大の分解活性を示したので、SA に対する金属の担持量はいずれも 25 wt% とした。

この結果、SA 担持金属触媒によるチオフェンの水素化分解において、高い初期活性および定常活性を示したのはニッケルとモリブデンであった。このことは、重質油の水素化脱硫において、ニッケルおよびモリブデンが脱硫触媒の主体をなすことに関連して興味深い。

3.5 担体付モリブデン触媒の担体の種類の影響

SA にモリブデンを担持した Mo-SA 触媒は Ni-SA 触媒と同様に高い分解活性を示すことが表 1 の II より明らかとなったので、担体付ニッケル触媒の場合と同様に担体の種類の影響を検討した。結果を表 1 の III に示す。これより、担体付モリブデン触媒においても、固体酸性を有している SA および $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を担体としたときが高い分解活性を示すことがわかった。このことは、担体付モリブデン触媒によるチオフェンの水素化分解においても触媒の酸性質が大きく関与していることを示唆している。

3.6 SA 担持モリブデン触媒および $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担持モリブデン触媒におけるモリブデン担持量の影響

Ni-SA 触媒の場合と同様に Mo-SA 触媒および Mo- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒においてもモリブデン担持量とチオフェンの水素化分解における定常活性との関係を検討した結果を図 3.4 に示す。これより、SA および $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のいずれを担体としたときも、モリブデン担持量が約 25 wt% のところで分解活性は最大となった。

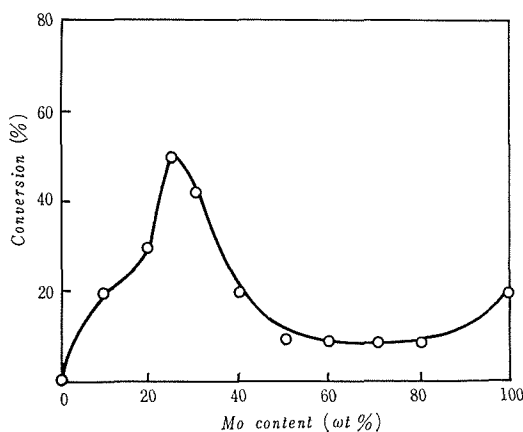


Fig. 3 Relationship between molybdenum content and conversion in the thiophene hydrocracking on Mo-SA catalyst at 400°C.

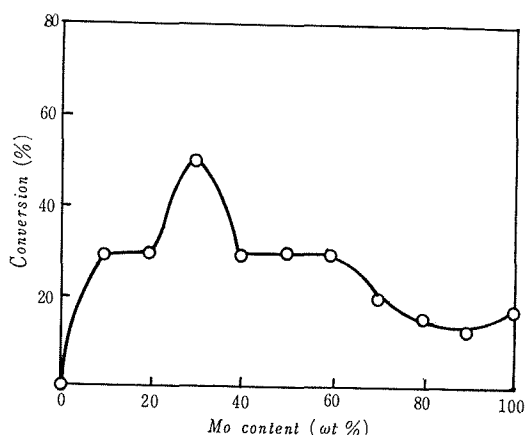


Fig. 4 Relationship between molybdenum content and conversion in the thiophene hydrocracking on Mo- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst at 400°C.

3.7 Ni-SA 触媒の X 線解析による表面構造の推定

表 1 に示した I~III の結果より、チオフェンの水素化分解には水素化触媒能を有する金属を

固体酸性を有している担体に担持した触媒が高い定常的な分解活性を示すことが明らかとなった。さらに、担体に担持する金属には最適な担持量が存在することが図 1, 3, 4 の結果から明らかとなった。このことは、担体付金属触媒によるチオフェンの水素化分解には触媒中に存在する金属と触媒の酸性質とが協同的に作用することを示唆しているものと考えられる。そこで、このことをさらに確めるために初期活性および定常活性とも高い分解活性を示し、かつ触媒の構造が比較的単純であると考えられる 25 wt% のニッケルを SA に担持した触媒について詳細に検討した。

まず、Ni-SA 触媒の構造についての知見を得るために (1)、500°C、5 時間触媒焼成後水素還元前、(2)、450°C、4 時間水素還元後使用前および (3)、400°C でチオフェンの水素化分解を行ない定常活性に達した後の触媒の各々の構造を X 線解析で検討した。結果を図 5 に示す。

図 5 より、(1) では酸化ニッケル (NiO) のみ、(2) では金属ニッケル (Ni) のみ、(3) では金属ニッケル (Ni) とニッケルの硫化物 (Ni_3S_2) の回折線の観察された。しかしながら、X 線解析の結果のみでは触媒中にこれら NiO, Ni, Ni_3S_2 および SA 以外の化合物が全く存在しないとは結論できない。なぜならば、著者の一人青村ら¹³⁾ は、SA 担持酸化ニッケル触媒では NiO と SA とが容易に化合して難還元性であり、かつ非晶質の化合物 (本報告では $[\text{NiO}\cdots\text{SA}]$ として表わす) を形成すると報告している。したがって、本報告のように、SA に対して 25 wt% ものニッケルが存在する触媒ではかなりの量の $[\text{NiO}\cdots\text{SA}]$ が生成していると考えるのは妥当であろう。それ故、Ni-SA 触媒の表面の大部分は $[\text{NiO}\cdots\text{SA}]$ で覆われているものと推察され、 $[\text{NiO}\cdots\text{SA}]$ の形成に余った NiO が X 線解析で観察されたものと考えられる。さらに、(2) で観察された金属ニッケルはこの余った NiO が水素還元されたものであり、(3) で観察された Ni_3S_2 は金属ニッケルがチオフェンの水素化分解生成物である硫化水素などでその表面が硫化されて生じたものであることは容易に推察される。したがって、チオフェンの水素化分解において、定常的な活性を示すところでの触媒表面の構造は図 6 のように表わされるものと考えられる。なお、図 6 において、 $[\text{NiO}\cdots\text{SA}]$ 上の Ni_3S_2 粒子間にはプロトン H^+ が存在しているが、これについては後ほど説明する。

3.8 Ni-SA 触媒のアルカリ被毒の影響

チオフェンの水素化分解には触媒の酸性質が大きく関与していることが、これまでの実験から推察された。そこで、このことをさらに確めるために Ni-SA 触媒の酸点をアルカリで被毒して、その影響を検討した。図 7 に種々の量のアルカリで被毒した 25 wt% Ni-SA 触媒によるチオフェンの分解活性とパルス回数との関係を示した。なお図中の数字はアルカリ被毒量 (meq/g-cat)

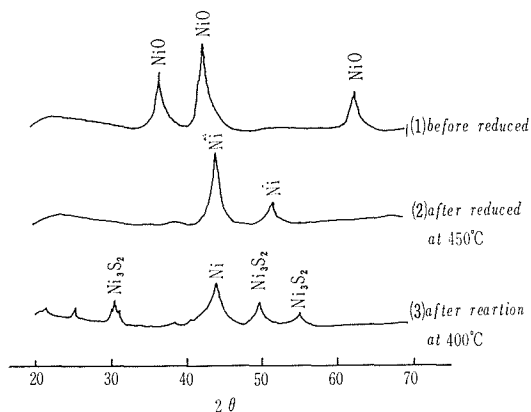


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of Ni-SA catalysts at various states.

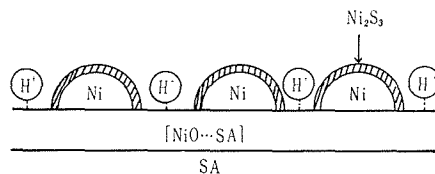


Fig. 6 Estimation of the surface structure of Ni-SA catalyst at the steady state in the thiophene hydrocracking.

を表わす。この結果、初期活性はアルカリ被毒量に関係なくいずれの触媒も 100% の分解活性を示したが、定常活性は被毒量の増加とともに低下した。一方、アルカリは Ni-SA 触媒の酸点を被毒すると同時にニッケルの活性点も被毒している可能性がある。しかしながら、3.3 でも述べたように、図 7 の初期活性はあくまでも金属ニッケルの活性と考えられるので、アルカリの被毒量にかかわらず初期活性がいずれも 100% を示したのは、アルカリはニッケルの活性点には全く影響を及ぼしていず、Ni-SA 触媒の $[\text{NiO}\cdots\text{SA}]$ の酸点のみを選択的に被毒しているものと考えられる。

3.9 アルカリ被毒 Ni-SA 触媒によるクメンの接触分解およびベンゼンの水素化

3.8 でアルカリは Ni-SA 触媒のニッケルの活性点は被毒せず、触媒中の $[\text{NiO}\cdots\text{SA}]$ の酸点のみを被毒しているものと考えられた。このことをさらに確めるため、種々の量のアルカリで被毒した新しい触媒を 450°C で 4 時間水素還元して、反応温度 200°C でベンゼンの水素化反応を行なった。結果を図 8 に示す。図 8 のベンゼン水素化反応活性は、パルス回数とともに活性が低下したので、第 1 回目のパルスよりもとめたものである。なお、反応生成物はシクロヘキサンのみであった。さらに、再び新しい被毒触媒を 450°C、4 時間水素還元してキャリアガスをヘリウムに切り換えてクメンの接触分解を反応温度 400°C で行なった。この結果も図 8 に示す。なお、クメンの接触分解の分解率も第 1 回目のパルスよりもとめた。なお、実験はいずれも触媒量 0.30 g、キャリアガス流速 30 ml/min、試料注入量 2 μl の条件で行なった。

この結果、クメンの接触分解およびチオフェンの水素化分解の活性はアルカリ被毒量の増加とともに低下したが、ベンゼンの水素化活性は低下しなかった。このことより、アルカリは Ni-SA 触媒のニッケルの活性点は被毒せず、酸点のみ ($[\text{NiO}\cdots\text{SA}]$ の酸点) を選択的に被毒していることがわかり、チオフェンの水素化分解には酸点が大きく関与していることは明らかである。また、クメンの接触分解は固体酸触媒の B 酸点で進行するとされているので、Ni-SA 触媒でクメ

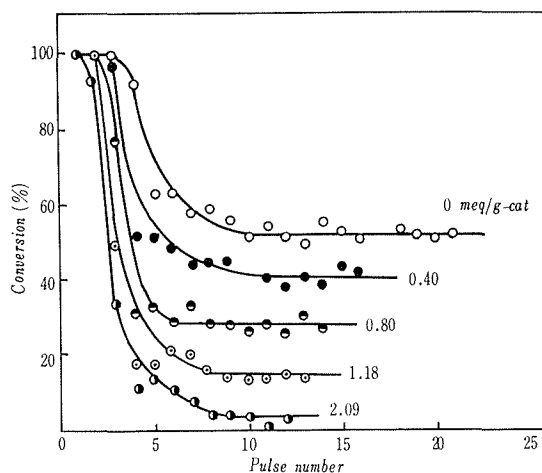


Fig. 7 Relationship between the pulse number and conversion in the thiophene hydrocracking on the alkali poisoned Ni-SA catalysts at 400°C. Numerical values in figure show the amounts of alkali poisoning.

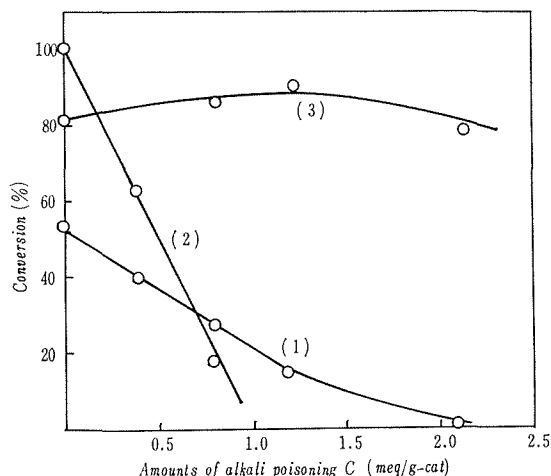


Fig. 8 Effects of the amounts of alkali poisoning on the catalytic activities for various kinds of catalytic reactions over Ni-SA catalyst. (1) Thiophene hydrocracking at 400°C. (2) Cumene cracking at 400°C in a helium stream. (3) Benzene hydrogenation at 200°C.

ンの接触分解が起こるのは（未還元触媒でも起こる）、触媒表面上にプロトンが存在していることを示している。すなわち、本報告のように、SA に対して 25 wt% ものニッケルが触媒表面に存在していても（一部は $[\text{NiO}\cdots\text{SA}]$ の形成に使用されるが）クメンの接触分解が進行するのは、必ずしもニッケルが $[\text{NiO}\cdots\text{SA}]$ の全表面を均一に覆っているのではなく、ニッケルがクラスター状で存在し、図 6 に示したように各々のクラスターの間でプロトンが表面に露出しているためと考えられる。

以上の実験結果より、Ni-SA 触媒によるチオフェンの水素化分解における水素およびチオフェンの吸着点に関してはつぎのように考えられる。すなわち、Griffith ら¹⁴⁾により、 Ni_3S_2 には水素がチオフェンよりも優先的に吸着すると報告されているので、チオフェンの水素化分解が定常活性を示すところでの水素の吸着は触媒表面に存在する Ni_3S_2 において起こるであろう。一方、塩基性有機イオウ化合物であるチオフェンは Ni_3S_2 よりも $[\text{NiO}\cdots\text{SA}]$ の酸点に優先的に吸着するであろうことは容易に推察される。

したがって、Ni-SA 触媒によるチオフェンの水素化分解が定常的に起こるところでは、 Ni_3S_2 に水素が吸着し、 $[\text{NiO}\cdots\text{SA}]$ の酸点にチオフェンが優先的に吸着して分解反応が進行するものと考えられる。すなわち、チオフェンの水素化分解における触媒の酸点の作用は触媒に吸着するチオフェンの表面濃度を増加させることにあると結論される。

4. 総 括

チオフェンの水素化分解における触媒の活性点についての知見を得るため、比較的触媒の構造が単純な種々の担体付金属触媒を調製して実験を行ない、つぎの知見を得た。

1) チオフェンの水素化分解に対して高い定常的な分解活性を示した触媒は、水素化触媒能を有する金属を固体酸性を有している担体に担持したものであった。とくに、Ni-SA, Mo-SA および $\text{Mo-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ などの触媒がとくに高い分解活性を示した。また、これらの触媒では担持する金属には最適な担持量が存在し、いずれの触媒においても約 25 wt% の担持量のところで最大の分解活性を示した。

これより、チオフェンの水素化分解には触媒の酸性質が大きく関与していることが推察された。そこで、Ni-SA, Mo-SA および $\text{Mo-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒のうちでも比較的触媒の構造が単純であると考えられる Ni-SA 触媒の活性点を詳細に検討した。

2) 25 wt% のニッケルを担持した Ni-SA 触媒によりチオフェンの水素化分解を行なうと、初期活性は非常に高いがパルス回数の増加とともに活性は急激に低下し、その後ほぼ一定の活性を示すようになった。これは、パルス回数の増加とともに触媒の表面構造が変化してゆくことを示していると考えられたので、つぎに触媒の X 線解析により表面構造を検討した。

3) Ni-SA 触媒の X 線解析では、水素還元前は酸化ニッケル (NiO) のみであり、水素還元すると NiO が金属ニッケルに変化していた。さらに、チオフェンの水素化分解が定常活性を示すところでは、Ni の表面は Ni_3S_2 に硫化されていた。しかしながら、これらの X 線解析で観察された化学種の他に、SA と NiO より生成する非晶質な化合物 ($[\text{NiO}\cdots\text{SA}]$) が存在することが考えられたので、この $[\text{NiO}\cdots\text{SA}]$ の存在をも考慮して触媒の表面構造を推察した。

4) Ni-SA 触媒によるチオフェンの水素化分解に対する触媒の酸性質の影響をさらに検討するために、触媒を種々の量のアルカリで被毒した触媒によるチオフェンの水素化分解、ベンゼンの水素化およびクメンの接触分解を行なった。この結果、アルカリ被毒量の増加とともにチオフェンの水素化分解における定常活性は低下したが、初期活性は変化しなかった。さらに、被毒量の

増加とともにクメンの接触分解活性も低下したが、ベンゼンの水素化活性は低下しなかった。このことはアルカリは Ni-SA 触媒の酸点のみを選択的に被毒していること示し、チオフェンの水素化分解には触媒の酸点が大きく関与していることを示していると考えられた。

以上の実験結果より、Ni-SA 触媒によるチオフェンの水素化分解は触媒中の Ni_3S_2 に水素が吸着し、 $[\text{NiO} \cdots \text{SA}]$ の酸点にチオフェンが優先的に吸着して分解反応が定常的に進行するものと結論された。

さらに、一般的に、担体付金属触媒によるチオフェンの水素化分解において、高い定常的な分解活性を示す触媒では、触媒中の金属（または金属硫化物）に水素が吸着し、触媒中の酸点にチオフェンが優先的に吸着して分解反応が進行すると解釈された。

終りに、触媒の X 線解析に援助していただいた本学工学部応用化学科第六講座の土田猛助手に感謝いたします。

文 献

- 1) 総説として、栗田 学：触媒，**11**, 1 (1969). 若林勝彦：燃料協会誌，**49**, 825 (1970).
- 2) 杉岡正敏，四ツ柳隆夫，青村和夫：工業化学雑誌，**73**, 2172 (1970).
- 3) 杉岡正敏，平野稔幸，四ツ柳隆夫，青村和夫：工業化学雑誌，**73**, 2176 (1970).
- 4) 杉岡正敏，青村和夫：日本化学会誌，**1973**, 471.
- 5) 杉岡正敏，青村和夫：日本化学会誌，**1973**, 1279.
- 6) 杉岡正敏，平野稔幸，青村和夫：日本化学会誌，**1972**, 1597.
- 7) 杉岡正敏，平野稔幸，四ツ柳隆夫，青村和夫：北海道大学工学部研究報告，**57**, 201 (1970).
- 8) M. Sugioka, and K. Aomura: *Bull. of Japan Petr. Inst.*, **15**, No2 (1973).
- 9) 杉岡正敏，平野稔幸，四ツ柳隆夫，青村和夫：工業化学雑誌，**74**, 129 (1971).
- 10) 杉岡正敏，小林栄治，佐野正勝，四ツ柳隆夫，青村和夫：工業化学雑誌，**74**, 1492 (1971).
- 11) 杉岡正敏，青村和夫他：石油学会第 14 回研究発表会講演要旨集，p. 20 (1971).
- 12) M. Sugioka, and K. Aomura: *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 投稿中.
- 13) 佐野正勝，四ツ柳隆夫，青村和夫：工業化学雑誌，**72**, 2393 (1969).
- 14) E. H. M. Badger, R. H. Griffith and W. B. S. Newling: *Proc. Royal Soc. (London)*, **A 197**, 184 (1949).