



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	有機硫黄化合物の分解反応性に関する研究（その3）：脱硫触媒上での有機硫黄化合物の水素化分解反応性
Author(s)	杉岡, 正敏; Sugioka, Masatoshi; 青村, 和夫 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 71, 207-215
Issue Date	1974-06-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41214
Type	departmental bulletin paper
File Information	71_207-216.pdf



有機硫黄化合物の分解反応性に関する研究 (その3)

—脱硫触媒上での有機硫黄化合物の水素化分解反応性—

杉岡正敏* 青村和夫*

(昭和48年10月30日受理)

Studies of the Cracking Reactivity of Organic Sulfur Compounds (Part 3)

—Hydrocracking Reactivity of Organic Sulfur Compounds on Desulfurization Catalysts—

Masatoshi SUGIOKA and Kazuo AOMURA

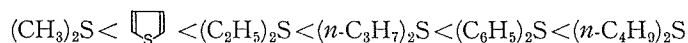
(Received October 30, 1973)

Abstract

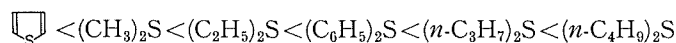
The hydrocracking reactivity of various organic sulfur compounds on the desulfurization catalysts such as Co-Mo-Al and NiS-SA was investigated with a pulse reactor.

The order of the hydrocracking reactivity of organic sulfur compounds on these catalysts in the range of 300°C–400°C were as follows:

on Co-Mo-Al catalyst,



on NiS-SA catalyst,



The order of hydrocracking reactivity of these sulfur compounds on these two catalysts were similar to each other.

Further, linear relationships were observed between the logarithms of the apparent first order rate constants in the hydrocracking of these sulfur compounds on these desulfurization catalysts and the bond dissociation energy of the c-s bond in these molecules as shown in the following equation;

$$\log k = c_1 - c_2 D(c-s) / 2,303 RT$$

where c_1 and c_2 are constants.

From these results, it was considered that the hydrocracking reactivity of organic sulfur compounds in petroleum on desulfurization catalyst can generally be expressed by the bond dissociation energy of the c-s bond of organic sulfur compounds.

1. 緒 言

著者らは石油中に含まれている有機硫黄化合物の分解反応性が有機硫黄化合物の分子のどのような特性因子で支配されているかを解明するため、これまでに無触媒下における脂肪族メルカプ

* 工業分析化学講座

タン類の熱分解反応性¹⁾、固体酸触媒上での脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の接触分解反応性²⁾などを検討してきた。この結果、脂肪族メルカプタン類の熱分解反応性はメルカプタン分子中の c-s 結合の強さに依存していることが明らかとなり、一方、固体酸触媒であるシリカ・アルミナ (SA) 上での脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の接触分解反応性はメルカプタン分子およびスルフィド分子より生成するアルキルカルボニウムイオンの安定性に依存していることが明らかとなった。

本報告は有機硫黄化合物の熱分解および接触分解よりもさらに反応が複雑であると考えられる脱硫触媒による有機硫黄化合物の水素化分解の場合において、有機硫黄化合物の水素化分解反応性が分子のどのような特性因子で支配されているかを検討したものである。この結果、有機硫黄化合物の脱硫触媒上での水素化分解反応性は主として分子中の c-s 結合の解離エネルギーによって整理されることが明らかとなった。

2. 実 験

2.1 実験装置および実験方法

実験は前報²⁾と同様に水素をキャリアガスとするパルス反応器を使用して行なった。実験方法も前報²⁾と同様である。なお、本報告での実験は比較的高沸点の有機硫黄化合物も扱う関係上、分離カラムとしてミリコン DC-550 1.5 m を使用した。

2.2 触 媒

本報告で用いた脱硫触媒は現在広く重質油の水素化脱硫に使用されている Girdler 社のコバルト・モリブデン・アルミナ触媒 (Co-Mo-Al) と著者らが調製した硫化ニッケル・シリカ・アルミナ触媒 (NiS-SA, NiS の担持量は 30 wt %) である。なお、いずれの触媒も使用前に 450°C, 4 時間反応管中で水素還元したのち反応に供した。

2.3 試 料

本報告で用いた有機硫黄化合物は Ethylmercaptan (EM), iso-Propylmercaptan (iso-PM), *n*-Butylmercaptan (*n*-BM), Phenylmercaptan (PM), Benzylmercaptan (BM) などのメルカプタン類, Di-methylsulfide (DMS), Di-ethylsulfide (DES), *D-n*-propylsulfide (*D-n*-PS), *D-n*-butylsulfide (*D-n*-BS), Di-phenylsulfide (DPS) などのスルフィド類および Thiophene (THP) である。いずれも市販 1 級品または特級品をそのまま用いたが、これらの試料をガスクロマトグラフで純度を調べたところ不純物は無視し得る程度であった。

3. 実 験 結 果

3.1 種々の有機硫黄化合物の水素化分解における分解温度と分解率との関係

キャリアガスである水素流速 25 ml/min, 試料注入量 2 μ l の一定条件で, Co-Mo-Al および NiS-SA による種々の有機硫黄化合物の水素化分解における分解温度と分解率との関係を検討した。なお、触媒量は Co-Mo-Al のときは 0.20 g, NiS-SA のときは 0.05 g である。水素化分解の生成物はスルフィド類では炭化水素とメルカプタンであったが、チオフェンでは炭化水素(ほとんどがブランとブタン類)であり、スルフィド類およびメルカプタン類は生成しなかった。しかしながら、メルカプタン類の水素化分解では水素化分解と同時に不均化反応が起こり、かなりの量のスルフィド類が生成した。このため、これらの脱硫触媒上でのメルカプタン類の水素化分解反応性の研究を行なうことができなかった。したがって、本報告では水素化分解以外の副反応が起こらなかつたスルフィド類とチオフェンの水素化分解反応性を研究した結果を示す。

Table 1 Hydrocracking of organic sulfur compounds on Co-Mo-Al catalyst
Catalyst weight=0.20 g, Carrier gas (H₂) flow rate=25 ml/min
Sample injection=2 μ l

Reactant	Reaction temperature (°C)	Conversion $\lambda(-)$	$k \times 10^{-2}$ (ml/g min)	Reactant	Reaction temperature (°C)	Conversion $\lambda(-)$	$k \times 10^{-2}$ (ml/g min)
DMS	360	0.16	0.20	D- <i>n</i> -BS	300	0.65	1.30
	380	0.22	0.31		320	0.76	1.68
	400	0.31	0.46		340	0.86	2.46
	420	0.49	0.83		360	0.95	3.75
	440	0.66	1.35				
DES	340	0.53	0.94	THP	360	0.15	0.20
	360	0.65	1.30		380	0.19	0.26
	380	0.73	1.61		400	0.24	0.35
	400	0.77	1.84		420	0.30	0.44
	420	0.84	2.29		440	0.37	0.58
	440	0.91	3.01				
D- <i>n</i> -BS	320	0.56	1.01	DPS	320	0.75	1.71
	340	0.66	1.33		340	0.81	2.04
	360	0.77	1.81		360	0.91	2.94
	380	0.86	2.46				

Table 2 Hydrocracking of organic sulfur compounds on NiS-SA catalyst
Catalyst weight=0.05 g, Carrier gas (H₂) flow rate=25 ml/min
Sample injection=2 μ l

Reactant	Reaction temperature (°C)	Conversion $\lambda(-)$	$k \times 10^{-2}$ (ml/g min)	Reactant	Reaction temperature (°C)	Conversion $\lambda(-)$	$k \times 10^{-2}$ (ml/g min)
DMS	380	0.15	0.82	D- <i>n</i> -BS	300	0.42	2.69
	400	0.19	1.05		320	0.56	4.10
	420	0.32	1.93		340	0.66	5.39
	440	0.39	2.48		360	0.78	7.56
	460	0.48	3.26				
DES	320	0.04	0.24	DPS	380	0.50	3.47
	340	0.23	1.32		400	0.59	4.46
	360	0.30	1.76		429	0.71	6.17
	380	0.38	2.39		440	0.77	7.34
	400	0.51	3.63		460	0.82	8.53
D- <i>n</i> -PS	280	0.15	0.82	THP	420	0.20	1.14
	300	0.19	1.04		440	0.30	1.76
	320	0.32	1.93				
	340	0.47	3.20				
	360	0.63	4.91				

表1, 2と図1, 2に Co-Mo-Al および NiS-SA によるスルフィド類とチオフェンの水素化分解における分解温度と分解率との関係を示す。なお, 表1, 2に示した分解率は触媒活性が十分に安定し, 定常的な活性を示したときの値である。これより, これらの有機硫黄化合物の水素化分解において分解率は分解温度の上昇とともに単調に増加する傾向にあることがわかった。

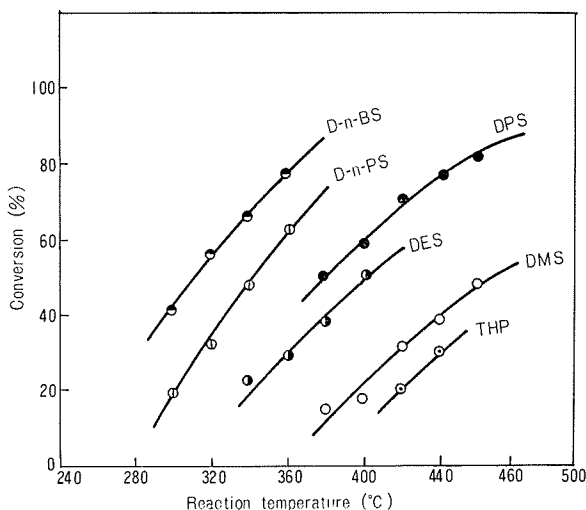


Fig. 1 Effect of the reaction temperature on the hydrocracking of organic sulfur compounds on Co-Mo-Al catalyst

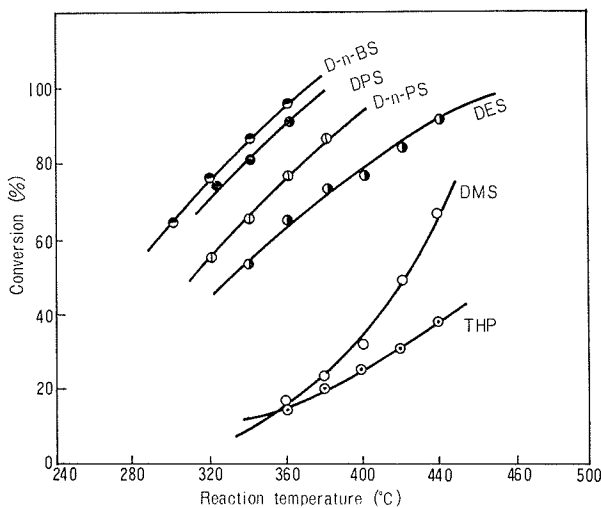


Fig. 2 Effect of the reaction temperature on the hydrocracking of organic sulfur compounds on NiS-SA catalyst

4. 考 察

4.1 水素化分解反応速度

前報^{1,2)}において、脂肪族メルカプタン類の熱分解反応および固体酸触媒である SA による脂肪族メルカプタン類、スルフィド類の接触分解反応をバルス反応器で行なった場合でも近似的に一次不可逆反応式で整理できることを示した。そこで、本報告での水素化分解反応は多量の水素存在下で行なっているので、水素化分解反応を近似的に有機硫黄化合物に対する一次不可逆反応式で整理できるものと考えた。そこで、スルフィド類とチオフェンの水素化分解に対して次式の一次不可逆反応式を適用して見かけの速度定数をもとめて表 1, 2 に示した。

$$k = \frac{F}{W} \ln \{1/(1-x)\} \quad (1)$$

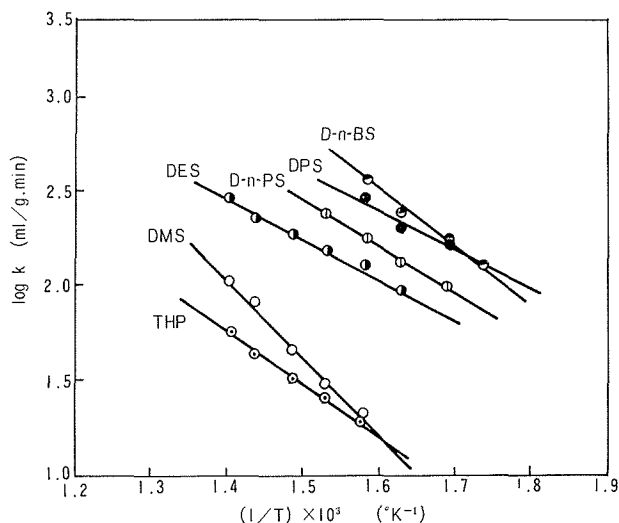


Fig. 3 Arrhenius plots of the apparent first order rate constants in the hydrocracking of organic sulfur compounds on Co-Mo-Al catalyst

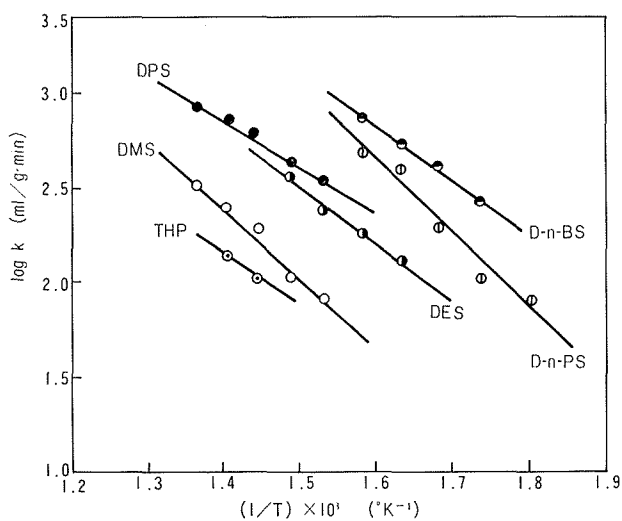


Fig. 4 Arrhenius plots of the apparent first order rate constants in the hydrocracking of organic sulfur compounds on NiS-SA catalyst

ここで、 F はキャリアガス流速 (ml/min), W は触媒量 (g), x は分解率 (-) である。

また、表 1, 2 に示した見かけの速度定数のアレニウスプロットを行なったのが、図 3, 4 である。いずれの脱硫触媒上においても、スルフィド類とチオフェンの見かけの速度定数 k のアレニウスプロットはよい直線性を示しているの、水素化分解反応は近似的に一次不可逆反応として取り扱えるものと考えられる。さらに、図 3, 4 に示したアレニウスプロットより水素化分解反応の見かけの活性化エネルギーおよび頻度因子をもとめると、それぞれのスルフィド類とチオフェンの見かけの速度定数は次式で表わされることがわかった。

Co-Mo-Al 上での見かけの速度定数

$$\text{DMS, } k = 2.57 \times 10^3 \exp(-20.900/RT) \text{ (ml/g min)} \quad (2)$$

$$\text{DES, } k = 5.50 \times 10^3 \exp(-10.600/RT) \quad (3)$$

$$\text{D-}n\text{-PS, } k = 1.38 \times 10^6 \exp(-11.300/RT) \quad (4)$$

$$\text{D-}n\text{-BS, } k = 8.70 \times 10^6 \exp(-12.700/RT) \quad (5)$$

$$\text{DPS, } k = 8.90 \times 10^6 \exp(-13.000/RT) \quad (6)$$

$$\text{THP, } k = 4.38 \times 10^6 \exp(-15.900/RT) \quad (7)$$

NiS-SA 上での見かけの速度定数

$$\text{DMS, } k = 2.09 \times 10^7 \exp(-16.200/RT) \quad (8)$$

$$\text{DES, } k = 3.30 \times 10^6 \exp(-12.400/RT) \quad (9)$$

$$\text{D-}n\text{-PS, } k = 2.82 \times 10^3 \exp(-16.700/RT) \quad (10)$$

$$\text{D-}n\text{-BS, } k = 2.45 \times 10^7 \exp(-13.000/RT) \quad (11)$$

$$\text{DPS, } k = 5.35 \times 10^3 \exp(-19.400/RT) \quad (12)$$

$$\text{THP, } k = 7.60 \times 10^7 \exp(-18.500/RT) \quad (13)$$

4.2 脱硫触媒上での水素化分解反応性の序例

脱硫触媒上でのスルフィド類とチオフェンの水素化分解は約 300~400°C の温度範囲で行なっているため、4.1 で示した見かけの速度定数の式から、300, 350, 400°C の各温度におけるこれらの有機硫黄化合物の水素化分解反応性 $\log k$ をもとめて表 3 に示した。表 3 より、実験を行なった温度範囲におけるこれらの有機硫黄化合物の水素化分解反応性はつぎの順序であることがわかった。

Table 3 Hydrocracking of organic sulfur compounds on Co-Mo-Al and NiS-SA catalyst

Catalyst	Reaction temperature (°C)	log k (ml/g min)					
		DMS	DES	D- <i>n</i> -PS	D- <i>n</i> -BS	DPS	THP
Co-Mo-Al	300	0.41	1.65	2.09	1.88	1.99	0.96
	350	1.07	1.97	2.48	2.07	2.39	1.27
	400	1.52	2.25	2.81	2.45	2.73	1.57
NiS-SA	300	1.14	1.79	2.43	2.08	2.14	0.82
	350	1.65	2.18	2.83	2.59	2.43	1.39
	400	2.06	2.49	3.17	3.02	2.68	1.87

Co-Mo-Al 上での水素化分解反応性

$$\text{DMS} < \text{THP} < \text{DES} < \text{D-}n\text{-PS} < \text{DPS} < \text{D-}n\text{-BS}$$

NiS-SA 上での水素化分解反応性

$$\text{THP} < \text{DMS} < \text{DES} < \text{DPS} < \text{D-}n\text{-PS} < \text{D-}n\text{-BS}$$

これより、これらの有機硫黄化合物の水素化分解反応性は Co-Mo-Al と NiS-SA 上においてもほぼ同じ序列であり、脂肪族スルフィド類の水素化分解反応性に関しては両者の触媒上では完全に一致していることがわかった。

4.3 水素化分解反応性 $\log k$ と c-s 結合の解離エネルギー $D(c-s)$ との関係

前報¹⁾での無触媒下での脂肪族メルカプタン類の熱分解反応性の研究において、熱分解反応性はメルカプタン分子中の c-s 結合の解離エネルギー $D(c-s)$ と直線関係にあり、熱分解反応性は c-s 結合の強さで支配されていることが明らかとなった。そこで、固体触媒を使用した場合でも有機硫黄化合物の分解反応性は c-s 結合の解離エネルギーで一般的に整理できるか否かを検討す

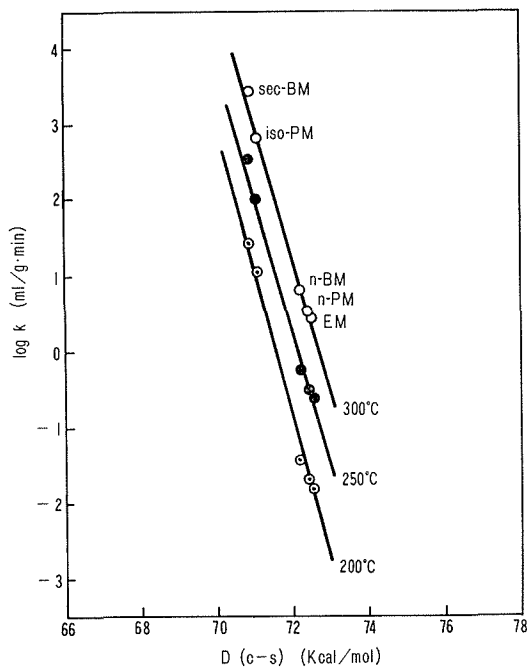


Fig. 5 Relationship between $D(c-s)$ and $\log k$ in the cracking of aliphatic mercaptans on SA catalyst

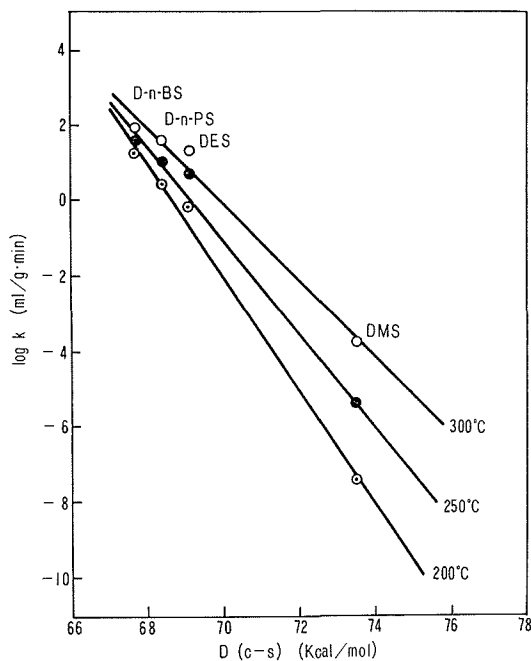


Fig. 6 Relationship between $D(c-s)$ and $\log k$ in the cracking of aliphatic sulfides on SA catalyst

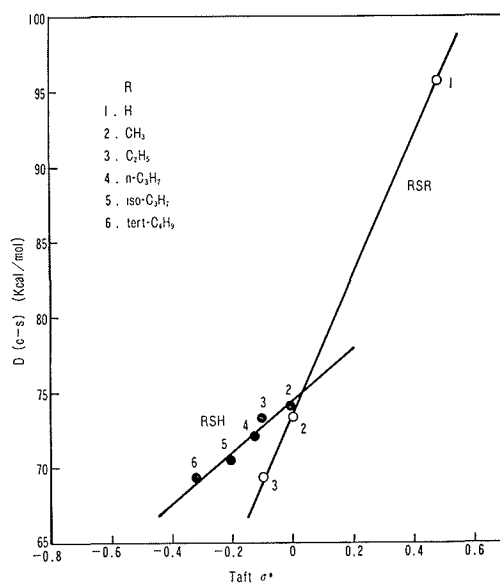


Fig. 7 Relationship between Taft σ^* of alkyl group and the bond dissociation energy of $c-s$ bond in aliphatic mercaptan and sulfide molecules

Table 4 Relationship between Taft σ^* and bond dissociation energy of $c-s$ bond in mercaptan and sulfide molecules

RSR	$D(c-s)_{calc} = 15.74 \sigma^* + 74.21$		
R	σ^*	$D(c-s)_{obs}$	$D(c-s)_{calc}$
CH_3	0	74.2 Kcal/mol	74.2 Kcal/mol
C_2H_5	-0.100	73.4	72.6
$n-C_3H_7$	-0.115	72.1	72.4
$iso-C_3H_7$	-0.200	70.6	71.1
$n-C_4H_9$	-0.130	unknown	72.2
$sec-C_4H_9$	-0.210	unknown	70.9
$tert-C_4H_9$	-0.320	69.4	62.2

RSR	$D(c-s)_{calc} = 44.43 \sigma^* + 73.49$		
R	σ^*	$D(c-s)_{obs}$	$D(c-s)_{calc}$
H	0.49	95.3 Kcal/mol	95.3 Kcal/mol
CH_3	0	73.2	73.5
C_2H_5	-0.100	69.3	69.1
$n-C_3H_7$	-0.115	unknown	68.4
$n-C_4H_9$	-0.130	unknown	67.7

るため、前報²⁾で示した SA 上での脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の接触分解反応性 $\log k$ とメルカプタン分子およびスルフィド分子中の $c-s$ 結合の解離エネルギー $D(c-s)$ との関係

を検討した。この結果、図5、6に示されるように、いずれの分解温度においても $\log k$ と $D(c-s)$ との間に直線関係が成立することがわかった。すなわち、有機硫黄化合物の分解反応性は無触媒および触媒存在下のいかにかわらず、また、分解反応の機構が推定不可能であり、したがって、分解反応機構に関連した分解反応性を支配している因子の推定が不可能であったとしても、一般的に有機硫黄化合物の分子中の $c-s$ 結合の解離エネルギー $D(c-s)$ で整理できることを示唆しているものと考えられる。なお、図5、6で用いた $c-s$ 結合の解離エネルギーの値は、前報¹⁾の熱分解反応性の研究の場合に行なったと同様にして算出した。すなわち、Franklin²⁾らが電子衝撃法でもとめた $D(c-s)$ とメルカプタンおよびスルフィドの分子中において硫黄原子に隣接しているアルキル基の電子供与度の尺度である Taft $\sigma^{*4)}$ との間には図7に示されるような直線関係が成立することを見出したので、この直線関係を最少自乗法により数式化し、未知のメルカプタンおよびスルフィドの $D(c-s)$ の値を既知のアルキル基の Taft σ^* の値より算出した。このような方法で算出した未知のメルカプタンおよびスルフィドの $D(c-s)$ の値を表4に示した。なお、THP、DPS に対してはこのような方法は適用できないで $D(c-s)$ の値は明らかではない。

そこで、 $D(c-s)$ の値が既知である脂肪族スルフィド類について脱硫触媒上での水素化分解反応性 $\log k$ と $c-s$ 結合の解離エネルギー $D(c-s)$ との関係を検討したところ、図8、9に示すように両者の触媒においても $\log k$ と $D(c-s)$ との間には直線関係が成立することがわかった。したがって、脱硫触媒上での脂肪族スルフィド類の水素化分解反応性はスルフィド分子中の $c-s$ 結合の解離エネルギー $D(c-s)$ で整理でき、水素化分解反応性は次式で表わせることが明らかとなった。

$$\log k = c_1 - c_2 D(c-s)/2,303RT$$

ここで c_1 , c_2 は定数である。

このことより、脱硫触媒上での有機硫黄化合物の水素化分解において、水素化分解反応性は触

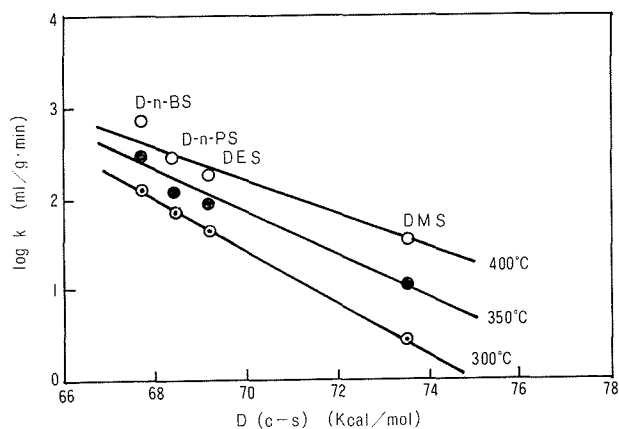


Fig. 8 Relationship between $D(c-s)$ and $\log k$ in the hydrocracking of aliphatic sulfides on Co-Mo-Al catalyst

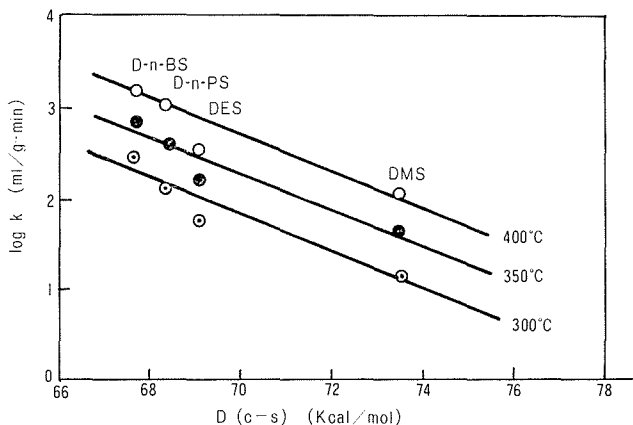


Fig. 9 Relationship between $D(c-s)$ and $\log k$ in the hydrocracking of aliphatic sulfides on NiS-SA catalyst

媒の種類によらず、有機硫黄化合物の分子中の c-s 結合の解離エネルギー $D(c-s)$ で一般的に整理できるものと考えられる。また、脱硫触媒上での有機硫黄化合物の水素化分解反応性 $\log k$ が $D(c-s)$ で整理できることより、有機硫黄化合物の水素化分解反応の律速段階は分子中の c-s 結合の解裂にあると考えられる。

5. 総 括

Co-Mo-Al および NiS-SA などの脱硫触媒上での種々の有機硫黄化合物の水素化分解反応性に関する研究を行ない、つぎの知見を得た。

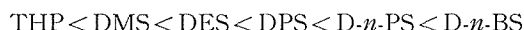
1. 脱硫触媒上でのメルカプタン類の水素化分解では水素化分解と同時に不均化反応がかなり進行しスルフィド類が生成するので、メルカプタン類の水素化分解反応性を検討することができなかった。

2. 脱硫触媒上でのスルフィド類およびチオフェンの水素化分解の見かけの一次速度定数の対数 $\log k$ の値より、水素化分解反応性はつぎの序列であった。

Co-Mo-Al 上での水素化分解反応性の序列



NiS-SA 上での水素化分解反応性の序列



これより、脱硫触媒の種類が変わっても水素化分解反応性の序列はほぼ同じであることがわかった。とくに、脂肪族スルフィド類に関しては両者の触媒上での序列は完全に一致した。

3. SA 上での脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の接触分解反応性 $\log k$ は分解反応機構に関係なくメルカプタンおよびスルフィド分子中の c-s 結合の解離エネルギー $D(c-s)$ で整理できることが明らかとなったので、固体触媒上での有機硫黄化合物の接触分解反応性は一般に分子中の c-s 結合の解離エネルギー $D(c-s)$ で整理できるものと推察された。

4. そこで、脱硫触媒上での有機硫黄化合物の水素化分解反応性 $\log k$ と c-s 結合の解離エネルギー $D(c-s)$ との関係を検討するため、 $D(c-s)$ の値が明らかである脂肪族スルフィド類の水素化分解反応性と $D(c-s)$ との関係を検討した。この結果、脱硫触媒上での脂肪族スルフィド類の水素化分解反応性 $\log k$ は c-s 結合の解離エネルギー $D(c-s)$ と直線関係にあることがわかった。

5. 以上のことより、脱硫触媒上での有機硫黄化合物の水素化分解反応性は一般に分子中の c-s 結合の解離エネルギー $D(c-s)$ で整理することができるものと考えられた。

最後に、本研究の一部に協力していただいた堀川階範君（現在日本鋼管勤務）に感謝します。

引 用 文 献

- 1) 杉岡正敏・青村和夫：北海道大学工学部研究報告，71，187 (1974).
- 2) 杉岡正敏・青村和夫：北海道大学工学部研究報告，71，195 (1974).
- 3) Franklin, J. L. and H. E. Lumpkin: J. Amer. Chem. Soc., 74, 1023 (1952).
- 4) Jack Hine 著 (石井義郎, 依田直也共訳), “有機化学の理論”, 丸善 (1968) p. 261.