



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	NiO-MoO ₃ -Al ₂ O ₃ 系触媒によるベンゾチオフェンの水素化脱硫反応
Author(s)	杉岡, 正敏; Sugioka, Masatoshi; 青村, 和夫 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 90, 91-97
Issue Date	1978-11-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41506
Type	departmental bulletin paper
File Information	90_91-98.pdf



NiO-MoO₃-Al₂O₃ 系触媒によるベンゾチオフェン の水素化脱硫反応

杉岡正敏* 青村和夫* I. G. DALLA LANA**
(昭和53年6月29日受理)

Hydrodesulfurization of Benzothiophene over NiO-MoO₃-Al₂O₃ Catalyst

By Masatoshi SUGIOKA, Kazuo AOMURA and I. G. DALLA LANA

(Received June 29, 1978)

Abstract

A kinetic study of hydrodesulfurization (HDS) of benzothiophene (BT) over NiO-MoO₃-Al₂O₃ catalyst was carried out using a differential fixed-bed reactor operated at atmospheric pressure and in a temperature range of 275 to 325°C.

The rate equations of power-law expression and Langmuir-Hinshelwood type expression were obtained as follows;

Power-law expression,

$$r = kP_H P_{BT}^{0.67}$$

Langmuir-Hinshelwood type expression,

$$r = \frac{kP_H P_{BT}}{1 + K_{BT} P_{BT}}$$

The mechanism of HDS of BT over NiO-MoO₃-Al₂O₃ catalyst were discussed on the basis of the latter rate equation.

1. 緒 言

チオフェン系の有機硫黄化合物は他の有機硫黄化合物に比較して極めて安定であるので、石油の水素化脱硫反応 (Hydrodesulfurization, HDS と略記) のモデル物質として採用され、この有機硫黄化合物の HDS が広く研究されている。石油の HDS には CoO-MoO₃-Al₂O₃ 系触媒が一般に用いられており、この触媒上でのチオフェン系有機硫黄化合物の HDS に関する研究は数多く報告されている¹⁻⁴⁾。

一方、NiO-MoO₃-Al₂O₃ 系触媒は石油中に含まれている有機窒素化合物の水素化脱窒素反応 (Hydrodenitrogenation, HDN と略記) に対しては CoO-MoO₃-Al₂O₃ 系触媒よりも優れていると言われている。カナダのアルバータ州の北部で多量に産出するタールサンドオイル中には石油に比べて窒素化合物の含有量は高いので、タールサンドオイルの HDS には NiO-MoO₃-Al₂O₃ 系触媒が使用されている。しかしながら、NiO-MoO₃-Al₂O₃ 系触媒を用いた有機硫黄化合物の HDS に関する研究は少なく、したがってタールサンドオイルの HDS 機構に関しても不明な点が多い。

* 北海道大学工学部工業分析化学第二講座

** Department of Chemical Engineering, The University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada, T6G 2E1.

Kawaguchi ら⁷⁾はタールサンドオイルの HDS に関する研究として、モデル物質としてチオフェンを採用し、チオフェンの HDS を NiO-MoO₃-Al₂O₃ 系触媒を用いて行ない、CoO-MoO₃-Al₂O₃ 系触媒で報告されている速度式とは異なった速度式を導いている。

本研究はタールサンドオイルの HDS 機構を解明するために、実際にタールサンドオイル中に含まれており、かつチオフェンよりも高沸点の有機硫黄化合物であるベンゾチオフェン (BT と略記) をモデル物質として採用し、NiO-MoO₃-Al₂O₃ 系触媒上での BT の HDS を反応速度論的に研究したものである。

2. 実 験

2.1 実験装置および実験方法

BT の HDS における反応速度の測定には通常の常圧固定床流通式反応装置を用いた。この装置は BT の供給装置であるガラス製注射器を除いて、全てステンレス管で構成されている。反応管は内径 1.5 cm、長さ 15 cm のステンレス製であり、電気炉中で加熱した。反応温度は反応管内に挿入した熱電対で $\pm 1^\circ\text{C}$ の温度範囲内で調節した。水素および窒素は Matheson 製脱酸素管を通したのち、モレキュラーシーブ 5A で乾燥して使用した。反応生成物の分析には反応器とガスクロマトグラフイーの間に設置した加熱可能なサンプリングバルブ (VALCO 社製) を用いて行なった。分離カラムはシリコン DC-550、2.5 m を 190°C で用い、キャリアガスにはヘリウムを使用した。

なお、BT は n-ヘキサンに溶解し、マイクロフィーダーで一定速度で反応器に供給した。

2.2 触 媒

本研究で用いた NiO-MoO₃-Al₂O₃ 系触媒は NALCO 社製 NM 502 (2.8% NiO と 14.0% MoO₃ を含む) であり、表面積、細孔容積および密度はそれぞれ $270\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.55\text{ cm}^3/\text{g}$ および $0.68\text{--}0.73\text{ g}/\text{m}^3$ である。ペレット状の NALCO 触媒を乳鉢で粉碎し、各粒度に篩分したのち、空気中で 450°C 、2 時間焼成しデシケータ中に保存した。使用に際しては触媒を反応管に充填し、 400°C で 2 時間水素還元したのち、同温度で 1 時間、5% の硫化水素を含む水素で予備硫化して BT の HDS に使用した。

3. 実験結果と考察

3.1 拡散抵抗の検討

NiO-MoO₃-Al₂O₃ 触媒による BT の HDS における内部拡散抵抗の影響を検討するために、種々の粒度の触媒による BT の脱硫率を測定した。結果を図 1 に示す。図 1 より、20-60 mesh の粒度範囲では内部拡散抵抗の影響は無視できることがわかった。そこで以後の実験では 35-48 mesh の粒度の触媒を用いて BT の HDS の反応速度を測定した。

3.2 反応速度の測定

反応温度 325°C 、 $W/F_T=4.33\text{ g}\cdot\text{hr}/\text{mol}$ 、BT 分圧 (P_{BT}) および水素分圧 (P_H) がそれぞれ $6.0 \times 10^{-3}\text{ atm}$ および 0.933 atm の一定条件で約 4 時間 BT の HDS を行ない、NiO-MoO₃-Al₂O₃ 触媒の活性が十分に安定したのち、反応管入口の全原料速度 (F_T) を変化させ、 275°C 、 300°C 、 325°C の各温度における接触時間 W/F_T と BT の脱硫率との関係を検討した。結果を図 2 に示す。この結果、いずれの反応温度においても BT の脱硫率が約 25% 以下であれば、 W/F_T と脱硫率との間に原点を通る直線関係が成立し、本研究で用いた反応器による BT の HDS は

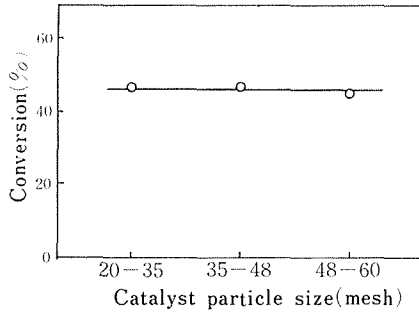


Fig. 1 Influence of catalyst particle size upon conversion at 350°C.
 $W/F_T=10.5 \text{ g}\cdot\text{hr/mol}$, $P_H=0.957 \text{ atm}$, $P_{BT}=5.8 \times 10^{-3} \text{ atm}$

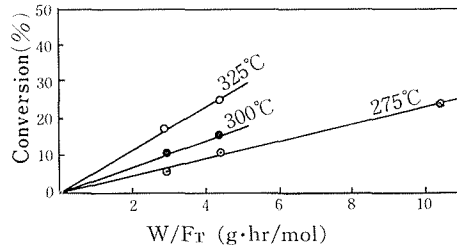


Fig. 2 Relationship between contact time, W/F_T and conversion $P_{BT}=6.0 \times 10^{-3} \text{ atm}$, $P_H=0.933 \text{ atm}$

Table 1 Range of partial pressure of reactants in the kinetic study of benzothiophene hydrodesulfurization. $W/F_T=10.5 \text{ g}\cdot\text{hr/mol}$, Total pressure=1 atm

$P_H(\text{atm})$	$P_X(\text{atm})$	$P_{BT}(\text{atm})$	$P_{HX}(\text{atm})$
variable	variable	constant	constant
0.233-0.934	0-0.700	3.3×10^{-3}	6.31×10^{-2}
constant	constant	variable	variable
0.467	0.467	1.6×10^{-3}	5.71×10^{-2}
		9.9×10^{-3}	6.54×10^{-2}

Table 2 Dependence of reaction rate upon partial pressure of hydrogen and benzothiophene

Reaction temperature (°C)	Effect of P_H on r $W/F_T=10.5 \text{ g}\cdot\text{hr/mol}$, $P_{BT}=3.3 \times 10^{-3} \text{ atm}$		Effect of P_{BT} on r $W/F_T=10.5 \text{ g}\cdot\text{hr/mol}$, $P_H=0.467 \text{ atm}$	
	P_H (atm)	$r \times 10^4$ (mol/g·hr)	$P_{BT} \times 10^3$ (atm)	$r \times 10^4$ (mol/g·hr)
275	0.233	0.128	1.6	0.198
	0.467	0.326	3.3	0.326
	0.700	0.576	5.0	0.442
	0.937	0.688	6.7	0.512
300	0.233	0.262	1.6	0.318
	0.467	0.512	3.3	0.512
	0.700	0.794	5.0	0.692
	0.934	1.024	6.7	0.749
325	0.233	0.362	1.6	0.357
	0.467	0.752	3.3	0.666
	0.700	0.973	5.0	0.789
	0.934	1.293	6.7	0.947

近似的に微分反応器として取り扱えるものと考えられた。

一般に微分反応器による触媒反応では反応速度は次式によりもとめることができる。

$$r = F_{BT} \times X_{BT} / W \quad (1)$$

ここで、 r は BT の減少速度であり、 F_{BT} は単位時間に触媒層に供給した BT のモル数、 W は触媒量であり、 X_{BT} は BT の脱硫率 (-) である。

そこで、本報での BT の HDS 反応速度を (1) 式からもとめた。また、NiO-MoO₃-Al₂O₃ 系触媒による BT の HDS の生成物はエチルベンゼン (ET と略記) のみであった。さらに、反応管壁は BT の HDS に対して不活性であり、BT の希釈剤として使用した *n*-ヘキサンは本研究の実験範囲内では全く分解しないことを確認した。

3.3 反応速度におよぼす水素分圧および BT 分圧の影響

$W/F_T=10.5 \text{ g}\cdot\text{hr}/\text{mol}$ の一定条件で 275, 300, 325°C の各反応温度において、水素分圧 (P_H) および BT 分圧 (P_{BT}) を表 1 に示す実験範囲内で変化させ、反応速度 r を測定した。結果を表 2 に示す。なお、水素分圧は窒素分圧を変えて行ない、BT 分圧は *n*-ヘキサン (HX) 分圧を変えて行なった。この結果、反応速度はいずれの反応温度においても水素分圧および BT 分圧の上昇とともに増加した。

3.4 べき数表現 (Power law expression) による反応速度の解析

触媒反応が不可逆反応の場合および反応速度が初期速度で表わされる時、べき数表現による反応速度式は次式で示される。

$$r = k P_H^a P_{BT}^b \quad (2)$$

ここで、 a, b はそれぞれ水素および BT の次数であり、 k は見かけの反応速度定数である。

(2) 式の両辺の対数とり、

$$\log r = \log k + a \log P_H + b \log P_{BT} \quad (3)$$

(3) 式に変形し、 P_H = 一定および P_{BT} = 一定の条件のもとで a, b をもとめることにより、(2) 式の水素および BT の次数がもとまる。図 3, 4 に P_{BT} = 一定および P_H = 一定の条件で (3) 式の直線性を検討した結果を示す。図 3, 4 中の直線の傾き、すなわち反応次数を最小自乗法でもとめた結果を表 3 に示す。この結果、反応速度は水素分圧に対してほぼ一次であり、BT 分圧に対しては約 0.68 次であるので、NiO-MoO₃-Al₂O₃ 系触媒による BT の HDS のべき数表現による反応速度式は次式で表わすことができる。

$$r = k P_H P_{BT}^{0.68} \quad (4)$$

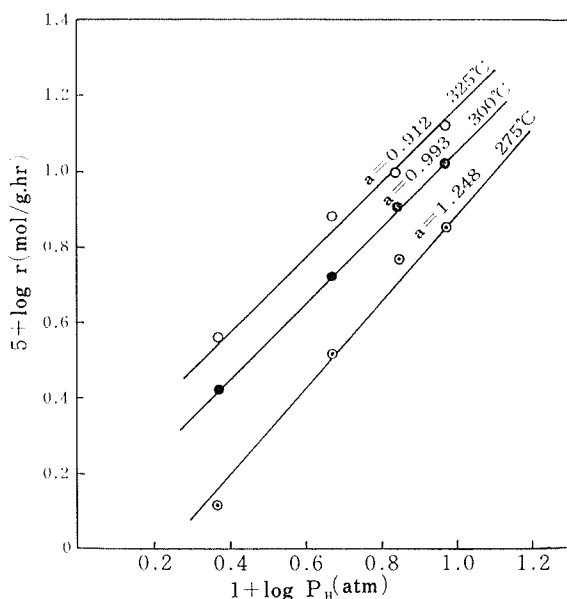


Fig. 3 Determination of reaction order with respect to hydrogen

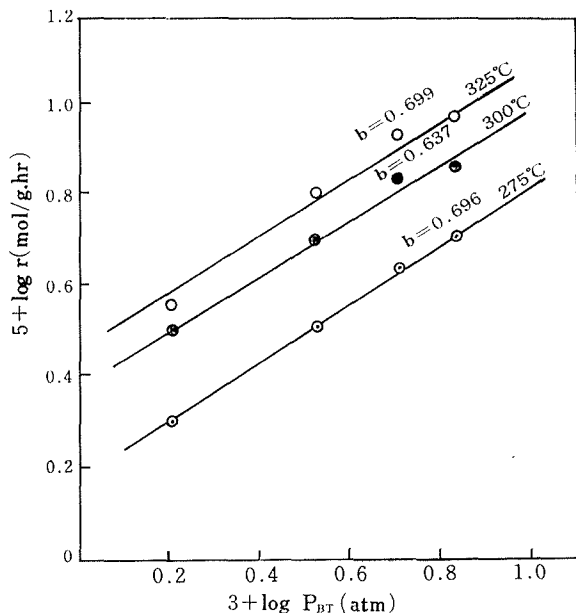


Fig. 4 Determination of reaction order with respect to benzothiophene

Table 3 Reaction order in power law model, $r = k P_H^a P_{BT}^b$, by the method of least-squares

Reaction temperature (°C)	Reaction order	
	<i>a</i>	<i>b</i>
275	1.248	0.696
300	0.933	0.637
325	0.912	0.699
Average	1.031	0.677

(4) 式の水素の次数は Kawaguchi ら⁷⁾ がもとめた NiO-MoO₃-Al₂O₃ 系触媒上でのチオフェンの HDS の次数と一致し、さらに他の研究者が CoO-MoO₃-Al₂O₃ 系触媒上などでのチオフェンの HDS でもとめた次数とも一致する⁸⁻¹³⁾。しかし、(4) 式のべき数表現による反応速度式はあくまでも実験式であり、反応機構に関する情報は実験式のみからは得難い。そこで次節ではより反応機構の解明に密接に関係した Langmuir-Hinshelwood (L-H と略記) 型の反応速度式の誘導を試みた。

3.5 L-H型反応速度式による解析

図 5, 6 に表 2 の結果を図示したが, BT 分圧一定の条件下では反応速度は先に述べたように水素分圧に対して一次に依存し, 反応速度式は次のように表わすことができる。

$$r = k_1 P_H \quad (5)$$

一方, 水素分圧一定の条件のもとでは, 反応速度は BT 分圧に対して L-H 型で表わされるものと考えられる。すなわち, 反応速度は BT 分圧に対して,

$$r = \frac{k_2 K_{BT} P_{BT}}{1 + K_{BT} P_{BT}} \quad (6)$$

で示される。したがって, (5) 式と (6) 式より次式が得られる。

$$r = \frac{k_3 K_{BT} P_{BT} P_H}{1 + K_{BT} P_{BT}} = \frac{k P_{BT} P_H}{1 + K_{BT} P_{BT}} \quad (7)$$

(7) 式を (8) 式に変換し,

$$\frac{P_H P_{BT}}{r} = \frac{1}{k} + \left(\frac{K_{BT}}{k} \right) P_{BT} \quad (8)$$

(8) 式の妥当性を検討すると, 図 7 に示されるようにいずれの反応温度においても (8) 式が成立し, NiO-MoO₃-Al₂O₃ 系触媒による BT の HDS は (7) 式の L-H 型の反応速度式で表わされることがわかった。(7) 式の見かけの速度定数 *k* のアレニウスプロットを図 8 に示す。これより見かけの活性化エネルギーとして 12.3 kcal/mol が得られ, BT の HDS の律速段階は表面反応

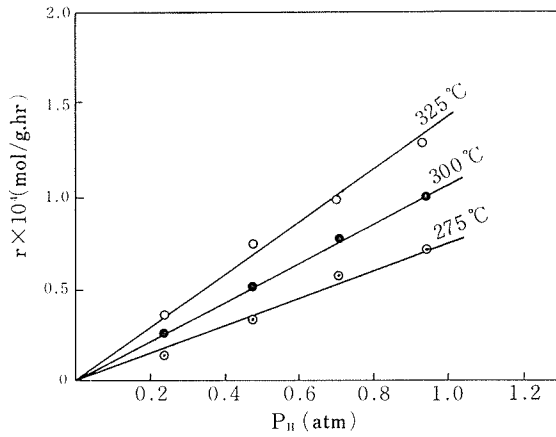


Fig. 5 Dependence of reaction rate upon partial pressure of hydrogen. $W/Fr=10.5 \text{ g}\cdot\text{hr}/\text{mol}$, $P_{BT}=3.3 \times 10^{-3} \text{ atm}$

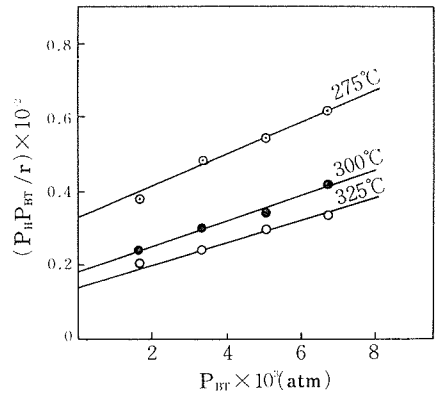


Fig. 7 Linearity test of kinetic model

$$r = \frac{k P_H P_{BT}}{1 + K_{BT} P_{BT}}$$

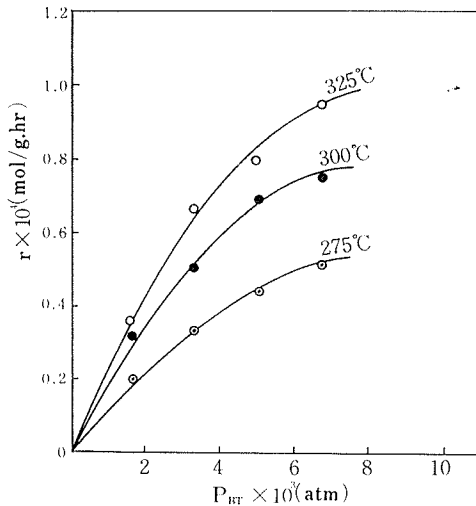


Fig. 6 Dependence of reaction rate upon partial pressure of benzothiophene. $W/Fr=10.5 \text{ g}\cdot\text{hr}/\text{mol}$, $P_H=0.467 \text{ atm}$

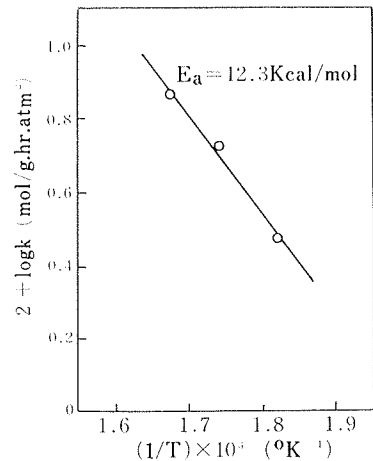
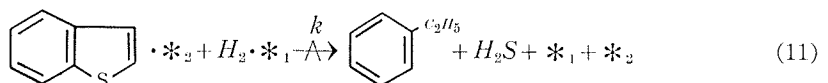
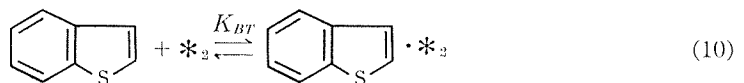


Fig. 8 Arrhenius plot

であると考えられる。

3.6 反応機構の推定

NiO-MoO₃-Al₂O₃ 系触媒による BT の HDS は表面反応が律速段階であり、触媒上での水素の吸着点と BT の吸着点とは異ると仮定し、以下に示す反応機構を考えた。



ここで、 $*_{1}$ 、 $*_{2}$ はそれぞれ触媒上の水素および BT の吸着点を表わし、 K_H 、 K_{BT} は水素お

よび BT の吸着平衡定数を表わす。

(11) の反応の途中の段階、すなわち反応中間体の構造は現段階では明らかではないが、以下に上に示した反応機構を反応速度論的に解析する。

触媒表面上での水素および BT の表面被覆率をそれぞれ θ_H, θ_{BT} とすると、反応速度は

$$r = k\theta_H\theta_{BT} \quad (12)$$

で表わすことができる。ここで、

$$\theta_H = \frac{K_H P_H}{1 + K_H P_H} \quad (13)$$

$$\theta_{BT} = \frac{K_{BT} P_{BT}}{1 + K_{BT} P_{BT}} \quad (14)$$

(13), (14) 式を (12) 式に代入すると、

$$r = k \cdot \left(\frac{K_H P_H}{1 + K_H P_H} \right) \cdot \left(\frac{K_{BT} P_{BT}}{1 + K_{BT} P_{BT}} \right) \quad (15)$$

が得られる。

いま、触媒表面への水素の吸着は弱いと仮定すると、すなわち、 $K_H P_H \ll 1$ であれば、(15) 式は

$$r = \frac{k K_H K_{BT} P_H P_{BT}}{1 + K_{BT} P_{BT}} = \frac{k' P_H P_{BT}}{1 + K_{BT} P_{BT}} \quad (16)$$

となり、(16) 式は実験的にもとめた (7) 式に一致する。したがって、推定した BT の HDS の反応機構は妥当なものであると考えられる。

しかしながら、本研究からは NiO-MoO₃-Al₂O₃ 系触媒上での水素および BT の吸着点の構造および反応中間体の構造などに関しては明らかではないので、今後さらに詳細に研究を行なう予定であるが、本研究で得られた知見はタールサンドオイルの HDS 機構を理解するうえで極めて重要であると考えられる。

引用文献

- 1) Schuman, S. C. and Shalit H.: Catal. Rev., 4, 245 (1970).
- 2) Shuit, G. C. A. and Gates B. C.: AIChE J., 19, 417 (1973).
- 3) Amberg, C. H.: J. Less-common Met., 36, 339 (1974).
- 4) 栗田 学, 触媒, 11, 1 (1969).
- 5) 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).
- 6) 杉岡正敏, 青村和夫, 北海道大学工学部研究報告, No. 69, 231 (1973).
- 7) Kawaguchi, Y. Dalla Lana, I. G. and Otto F. D.: Can. J. Chem. Eng. 56, 65 (1978).
- 8) 渡辺 孝, 越後谷悦郎, 森川 清, 石油学会誌, 10, 882 (1967).
- 9) Satterfield, C. N. and Roberts G. W.: AIChE J., 14, 159 (1968).
- 10) 難波征太郎, 青沼孝正, 難波忠夫, 工業化学雑誌, 73, 272 (1970).
- 11) 加部利明, 藤堂尚之, 工業化学雑誌, 74, 1966 (1971).
- 12) Morooka, S. and Hamrin, Jr. C. E.: Chem. Eng. Sci., 32, 125 (1977).
- 13) Lee, H. C. and Butt J. B.: J. Cat., 49, 320 (1977).