



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	モリブデン系脱硫触媒の研究（第3報）：CoO-MoO ₃ -Al ₂ O ₃ 系触媒によるチオフェンおよび重質油の水素化脱硫
Author(s)	杉岡，正敏；小林，栄治；青村，和夫
Citation	北海道大學工學部研究報告，114，83-91
Issue Date	1983-05-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41788
Type	departmental bulletin paper
File Information	114_83-92.pdf



モリブデン系脱硫触媒の研究 (第 3 報)
CoO-MoO₃-Al₂O₃ 系触媒によるチオフェン
および重質油の水素化脱硫

杉 岡 正 敏 小 林 栄 治* 青 村 和 夫
(昭和 57 年 12 月 27 日受理)

Studies on Molybdenum Desulfurization Catalysts (Part 3)
Hydrodesulfurization of thiophene and
heavy oil over CoO-MoO₃-Al₂O₃ catalysts

Masatoshi SUGIOKA, Eiji KOBAYASHI* and Kazuo AOMURA

(Received December 27, 1982)

Abstract

The hydrodesulfurization of thiophene and heavy oil over CoO-MoO₃-Al₂O₃ catalysts were investigated by use of a fixed bed catalytic reactor. The catalyst with following composition, CoO(10mol%)-MoO₃(10mol%)-Al₂O₃(80mol%), showed the high catalytic activity for the hydrodesulfurization of thiophene and heavy oil. The CoO-MoO₃-Al₂O₃ catalyst presulfidized at 350°C showed a high and stable activity from the initial stage of the catalytic reaction, whereas the fresh catalyst with no presulfidation showed a low initial activity but its activity gradually increased as the reaction time increased. By the treatment with ammonium aqueous solution and X ray analysis of the catalyst, CoMoO₄ compound in the catalyst was assumed to be the active species for the hydrodesulfurization. The CoO-MoO₃-Al₂O₃ catalyst was poisoned by vanadium (valence state III, IV and V) -oxine complexes and basic nitrogen compounds such as pyridine, quionline and oxine.

It would seem reasonable to assume that the acid sites of the CoO-MoO₃-Al₂O₃ catalyst play an important role for the hydrodesulfurization of thiophene and heavy oil.

1. 結 言

近年輸入原油が重質化, 高硫黄化するにつれて石油の水素化脱硫技術は今後益々重要となるものと考えられる。これまで石油の水素化脱硫 (Hydrodesulfurization, HDS と略記) に関するの発表論文および特許は膨大な数にのぼり, 総説類なども多い¹⁻⁵⁾

現在石油の HDS には CoO-MoO₃-Al₂O₃ 系触媒が広く工業的な規模で使用されているが, これ

共通講座 (化学系) 工業分析化学第二講座

* 現在北海道曹達株式会社

らの触媒の脱硫活性の発現機構に関してはいまだ不明な点も多く、現在なお多くの研究が積極的に進められている。しかしこれまでの研究において同一の脱硫触媒を使用し、触媒特性を広範囲にわたって多面的に研究した例は比較的少ない。また HDS の研究に市販の脱硫触媒を用いた研究も多いが、市販触媒の調製にはノウハウも多く、触媒調製条件と HDS 活性、触媒組成と HDS 活性などについても明らかにされていない点も多い。

本研究は現在使用されている $\text{CoO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系脱硫触媒を広い範囲にわたって調製し、チオフェンおよび重質油の HDS に対する触媒組成と触媒活性および最適組成の触媒の物理化学的性質を多面的に検討して、高重質、高硫黄原油の HDS を積極的に促進するような新規の高性能脱硫触媒を開発、設計するための基礎的知見を得ることを目的としてなされた。

2. 実 験

2.1 実験装置および実験方法

チオフェンおよび重質油の HDS は通常の常圧固定床流通式反応装置を用いて行った。チオフェンの HDS における原料油は精製ベンゼンに約 4.5 mol% のチオフェンを溶解させたベンゼン-チオフェン混合液を用いた。重質油の HDS には三菱石油㈱より提供された C 重油を用いた。チオフェンの HDS の脱硫率はガスクロマトグラフによりシクロヘキサンを内部標準物質として反応前後のチオフェン濃度よりもとめた。C 重油の脱硫率は燃焼管法により脱硫前後の硫黄濃度よりもとめた。

チオフェン、重質油の HDS 反応は所定量(約 15 g)の触媒を反応管に充填し、反応温度(350℃)まで窒素ガスを通しながら昇温した。その後水素を 10 分間 50 ml/min の流速で通し、原料油を 0.17 cc/min の速度で供給し HDS 反応を開始した。なお H_2 /チオフェンのモル比は約 7 であった。また触媒の還元-硫化処理は約 20 ml/min の水素流速で 5 時間水素還元したのち、2 vol% の $\text{H}_2\text{-H}_2\text{S}$ 混合ガスで硫化処理して行った。またチオフェンの HDS には前報⁹⁾のバルス反応器も用いた。

2.2 触 媒 調 製

本研究で使用した $\text{CoO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒は共沈法によりつぎの方法で調製した。1 mol の硝酸アルミニウムを 1 l の蒸留水に溶解し 28% のアンモニア水を 5 ml/min の割合で pH 7.5 近くまで加えて沈殿させ、その沈殿を 12 時間熟成させた。沈殿を濾過し濾液が pH 7 以下になるまで十分蒸留水で洗浄した。その後沈殿を 1 l の蒸留水に再び分散させた。一方所定量のモリブデン酸アンモニウムと硝酸コバルトをそれぞれ 100 ml~200 ml の水に溶解させておく。蒸留水に分散させた水酸化アルミニウムにモリブデン酸アンモニウム、硝酸コバルトの溶液の順に攪拌しながら加え、均一になったのち 28% アンモニア水を pH 7.5 近くになるまで徐々に加えて沈殿させた。そのまま沈殿を 2 時間熟成し、その後濾過し十分水洗いした。水洗い後ゲル状の沈殿を多孔板を用いて成形し、100℃で約 2 時間乾燥後 550℃で 3 時間空气中に焼成して種々の組成のペレット状の触媒を得た。

2.3 触媒の X 線解析

島津製 GX-2 型を使用し、粉末法で行った。線源には $\text{CuK}\alpha$ を用いた。

2.4 アンモニア水による触媒中のモリブデンの溶出

60 メッシュ以下の触媒粉末を蒸留水に分散させ、pH が約 8 になるまで 1 N のアンモニア水を加えた。その後室温で約 15 時間放置したのち濾過し、200℃で 2 時間乾燥した。このものを王水に溶解させ触媒中に残存しているモリブデン量を分析した。

2.5 触媒の表面積、細孔容積、平均細孔径

触媒の表面積は通常の BET 法を用いて測定した。細孔容積は四塩化炭素の吸着による触媒の重量増加よりもとめた⁷⁾。平均細孔径は細孔容積と表面積の関係式よりもとめた⁷⁾。

2. 6 触媒の電気伝導度

電気伝導度測定用セルを用いて、触媒粉末を直径 1 cm の銀盤に約 2 mm の厚さにはさんで測定した。

2. 7 バナジウム-オキシソル触媒による触媒の被毒

バナジウムとオキシソルとの錯体はモリソン⁸⁾ およびフライザーら⁹⁾ の方法によって合成した。この錯体の所定量をエタノールに溶解させて触媒に加えたのち、エタノールを蒸発させ 100℃ で 2 時間乾燥して被毒触媒とした。

3. 実験結果と考察

3. 1 触媒組成とチオフェン HDS

活性との関係

表 1 に種々の組成の CoO-MoO₃-Al₂O₃ 触媒でチオフェンの HDS を行った結果を示した。これより触媒の組成の変化とともに脱硫活性も大きく変化することがわかった。図 1 にアルミナに対する CoO-MoO₃ (Co/Mo のモル比 1) の担持率とチオフェンの HDS 活性との関係を示す。この結果金属酸化物の担持率が 20~40% で脱硫活性が最高となり、50% 以上では低下した。したがって、HDS に使用する CoO-MoO₃-Al₂O₃ 触媒では金属酸化物の担持率が 20 mol% 含まれていれば十分であることがわかった。図 2 に Co と Mo の割合とチオフェン HDS 活性との関係を示したが、Co/Mo (モル比) が 1 で最高の活性を示すことがわかった。図 3 は表 1 に示した触媒組成とチオフェンの HDS 活性との関係に基づいて三次元ダイアグラムを作製したものである。また脱硫率の等しい点を結んで等脱硫曲線をもとめ図中に示した。これより 60% 以上の脱硫率を示す触媒の組成はごく限られた範囲に存在することがわかった。

以上の結果を要約すると CoO-MoO₃-Al₂O₃ 系脱硫触媒を調製する場合には Co/Mo (モル比) が約 1 で、アルミナに担持する金属酸化物が 20 mol% あればよいことがわかった。また、CoO (10 mol%) - MoO₃ (10 mol%) - Al₂O₃ (80 mol%) が最も高い脱硫率を示し

Table 1 Hydrodesulfurization of thiophene over CoO-MoO₃-Al₂O₃ catalysts with various compositions.

Experimental conditions :

Reaction temperature=350℃

W/F=19.7 g·hr/mol, H₂/C₄H₄S=7.

Catalyst composition (mol%)			Conversion* (%)
Al ₂ O ₃	MoO ₃	CoO	
100	0	0	0
90	5	5	5.1
80	10	10	61.6
80	12.4	6.6	58.5
80	6.6	12.4	53.7
80	4.0	16.0	40.8
80	16.0	4.0	41.1
80	20.0	0	22.5
50	25.0	25.0	63.3
50	33.4	16.6	61.7
50	16.6	33.4	50.3
50	40.0	10.0	61.2
50	10.0	40.0	50.6
50	50.0	0	17.2
50	0	50.0	5.3
20	20.0	60.0	38.1
20	60.0	20.0	49.5
20	40.0	40.0	51.6
20	0	80.0	4.6
20	80.0	0	17.2
0	50.0	50.0	47.9
0	66.6	33.4	43.2
0	33.4	66.6	33.8
0	85.5	14.5	30.3
0	14.5	85.5	24.1
0	100	0	19.3
0	0	100	12.8

* Average conversion for 3 hr.

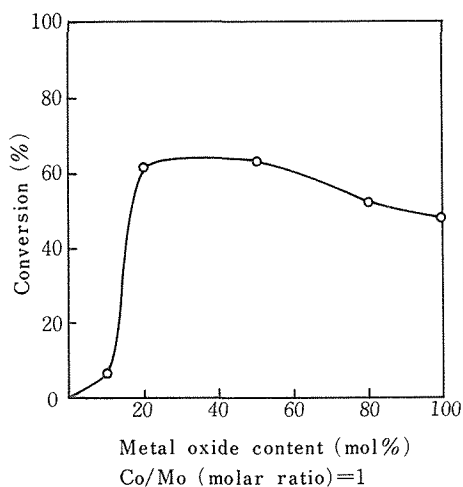


Fig. 1 Relationship between metal oxide in $\text{CoO}-\text{MoO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst and conversion of thiophene.

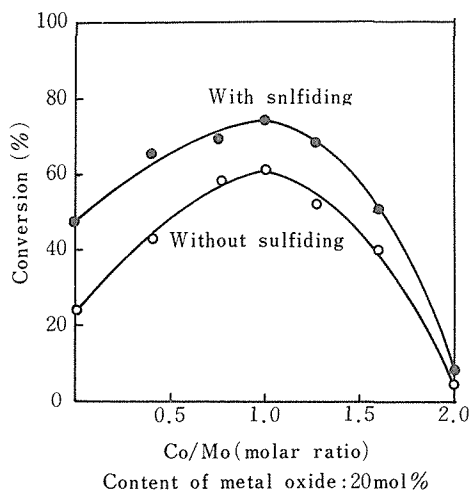


Fig. 2 Effect of molar ratio of cobalt and molybdenum in $\text{CoO}-\text{MoO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst.

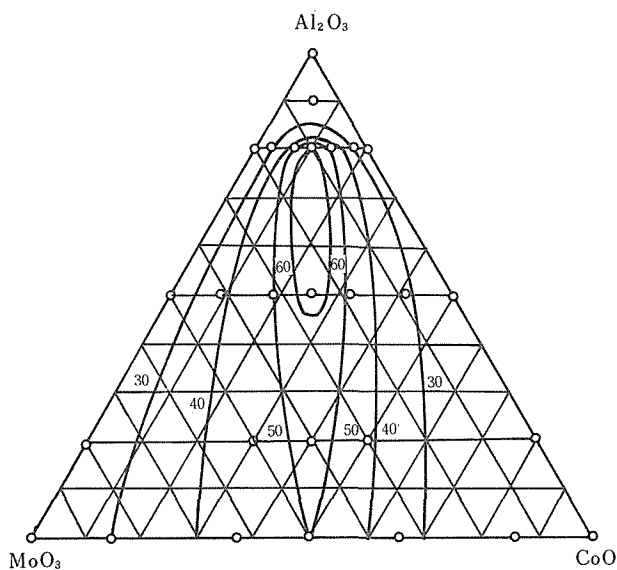


Fig. 3 Three dimensional diagram between the catalyst composition and the catalytic activity of $\text{CoO}-\text{MoO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ in the hydrodesulfurization of thiophene. Numerical values in figure represent the equal conversion of thiophene.

たが、この組成は CoO (9 wt%) - MoO_3 (18 wt%) - Al_2O_3 (73 wt%) に相当し、実用触媒の組成に極めて近い。以後の実験ではすべてこの組成の触媒を用いた。

3. 2 触媒の予備硫化

図4に未処理触媒と還元-硫化処理した触媒のHDS活性の経時変化を示した。この結果、未処理の場合は約2時間の誘導期間が存在し、その後定常活性となった。一方、還元-硫化処理したものは誘導期は存在せず、反応時間とともに少し活性が低下した後定常活性を示した。このことは還元-硫化された触媒は初期活性も高く長時間活性を維持できる比較的安定な触媒となることがわかった。また図2に Co/Mo (モル比) $=0\sim2$ の範囲の触媒を還元-硫化処理した場合の結果も同時に示したが、いずれも未処理のものよりも高い活性を示すことがわかった。

3.3 触媒の活性化学種

表2にアンモニア水に溶解したモリブデンの割合を示したが、 $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒よりも $\text{CoO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒の方がアンモニアで溶出しやすい形で存在しているモリブデン量が多いことがわかった。また図5にアンモニア水での処理前後の $\text{CoO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒によるチオフェンHDSの経時変化を示した。この結果アンモニア水処理によってモリブデンが65.6%も溶出したにもかかわらず、脱硫率はわずか10%程度低下しただけであった。このことは $\text{CoO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒において CoO と MoO_3 との反応によって生じたアンモニア水に不溶なある種の化合物が主としてHDS反応を促進していることを示唆している。そこで触媒中の活性種を明らかにするために触媒のX線解析を行った。しかしながらX線回折では明確な回折線は得られずブロードな非晶質特有

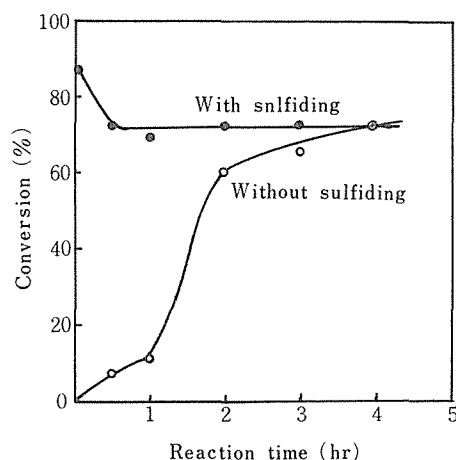


Fig. 4 Hydrodesulfurization of thiophene over $\text{CoO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst with and without sulfiding.

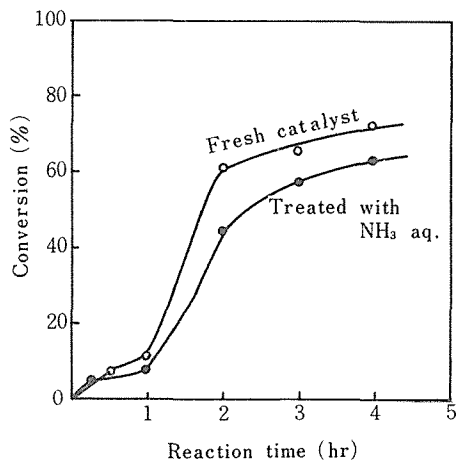


Fig. 5 Influence of pretreatment with ammonia aqueous solution on the activity of $\text{CoO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst.

Table 2 Treatment of $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CoO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts with ammonia aqueous solution.

Before treatment with ammonia aq. solution	After treatment with ammonia aq. solution
Al_2O_3 86mol% MoO_3 14mol%	MoO_3 34.8% dissolved
Al_2O_3 80mol% MoO_3 10mol% CoO 10mol%	MoO_3 65.6% dissolved

な回折線しか得られなかった。

一方、アルミナが入っていない CoO-MoO_3 触媒では CoMoO_4 の存在が認められ、この CoMoO_4 の相対強度と HDS 活性とはよく対応していた。したがって、 $\text{CoO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒においてはアルミナが多量に存在するため CoMoO_4 の存在を確認することができなかったが、 $\text{CoO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒においても CoMoO_4 のような化合物が HDS 反応を促進しているものと考えられる。

3.4 触媒の物理的性状

つぎに $\text{CoO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒の物理的性状を検討した。BET 法で測定した $\text{CoO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒の表面積は $174 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、細孔体積は 0.253 ml/g であった。また細孔径の異なるノートン社のアルミナを用いて含浸法で $\text{CoO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒を調製し、平均細孔径とチオフェン HDS 活性との関係を検討した。結果を図 6 に示した。この結果、HDS 活性は平均細孔径が $100 \text{ \AA}$ 付近で最大となった。重質油の HDS 活性は触媒の細孔径が $250 \text{ \AA}$ 付近で最大となると言われているが、この原因は重油中の硫黄化合物はチオフェンなどよりも分子径が大きいいためより大きな細孔が必要となるためと考えられる。

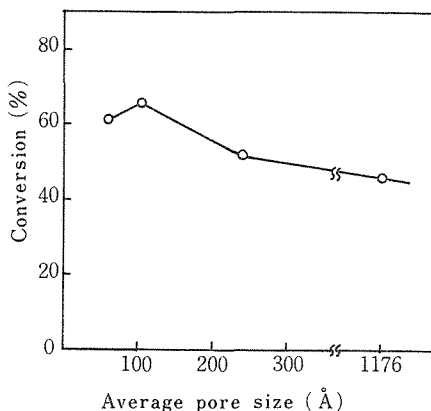


Fig. 6 Relationship between average pore size of the catalyst and the conversion of thiophene.

つぎに MoO_3 , $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, CoO-MoO_3 , $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$ および $\text{CoO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ などの触媒の導電率を測定したが、 MoO_3 , CoO-MoO_3 および $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$ などは $1.1 \times 10^{-7} \sim 1.8 \times 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ の導電率を示したが、 $\text{CoO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ は導電性を示さなかった。したがって、 $\text{CoO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒の電気的性質についての知見は得ることは出来なかった。

3.5 パルス反応法によるチオフェンの HDS

$\text{CoO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒によるチオフェンの HDS 機構に関する知見を得るために、チオフェンの HDS をパルス法で行った。この結果、キャリアガスを水素とした場合のパルス法ではチオフェンは水素化脱硫されブテン、ブタンおよび硫化水素が生成したが、ヘリウムをキャリアガスに変えるとチオフェンの分解は起らなかった。つぎに水素およびチオフェンのいずれが強く触媒に吸着するかを調べるために、ヘリウムをキャリアガスとして水素を注入したのちチオフェンを注入したが HDS 反応は起らなかった。さらに逆に先にチオフェンを注入したのちに水素を注入しても HDS 反応は起らなかった。また触媒表面に水素が強く吸着するか否かについての知見を得るために、水素を注入したのち酸素を注入しても水の生成はなかった。

これらの結果より $\text{CoO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒によるチオフェンの HDS は触媒上に弱く吸着した水素とチオフェンとの相互作用により進行するものと考えられた。

3.6 窒素化合物による触媒の被毒

チオフェンの HDS における窒素化合物共存の影響を検討するために、原料油であるベンゼン-チオフェン混合液に所定量のピリジン、キノリンおよびオキシンを添加してチオフェンの HDS を行った。この結果、図 7 に示すようにチオフェンと窒素化合物のモル比が大きくなるにつれて脱硫率は低下することがわかった。またチオフェンの HDS に及ぼす窒素化合物の被毒の効果は

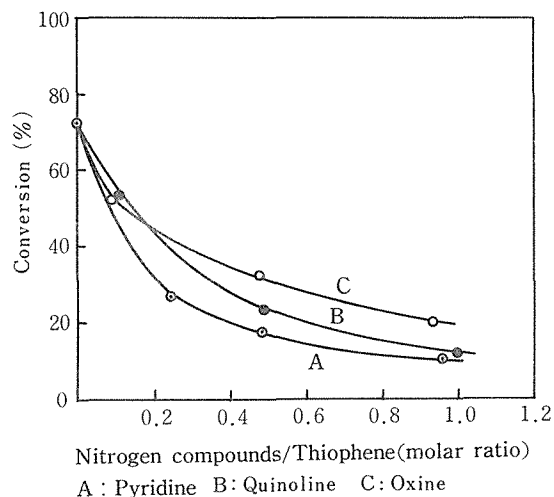


Fig. 7 Effect of the poisoning with nitrogen compounds on the activity of $\text{CoO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst.

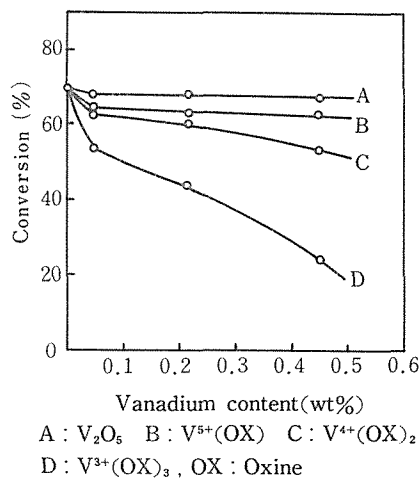


Fig. 8 Effect of the poisoning with vanadium-oxine complex on the activity of $\text{CoO-MoO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst.

ピリジン > キノリン > オキシン

の順であることがわかった。

したがって、 $\text{CoO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒の HDS を促進する活性点は窒素化合物によって被毒され易い性質を有していることがわかった。すなわち触媒の酸性質も HDS に関与しているものと考えられる。

3.7 重金属による触媒の被毒

重金属による $\text{CoO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒の被毒の影響を検討するために、バナジウム-オキシン錯体を合成し、この錯体による触媒の被毒を調べた。バナジウム-オキシン錯体を用いたのは石油中の重金属は主としてポルフィリンなどの窒素化合物と錯体を形成して存在していることとこの錯体が比較的合成し易いことに着目したためである。また触媒に添加したバナジウム含有率 (0.465%) はバナジウム 80 ppm を含む原油または重油が SV-1 で 80 時間反応を行った時に、バナジウムの全量が触媒上に蓄積するとしたときの値である。

バナジウム-オキシンによる触媒の被毒を図 8 に示すが、これより触媒に添加したバナジウム錯体中の V の価数が少ない程また錯体の量が多い程 HDS 活性が低下することがわかった。これは各錯体におけるオキシンとバナジウムの結合比が 5 価の場合は 1:1, 4 価の場合は 1:2, 3 価の場合は 1:3 であり、錯体に結合しているオキシンの数が増えることに対応している。したがって、バナジウム-オキシンによる触媒の被毒にはバナジウムの量および価数のみならず錯体の分解 (235°C 付近で分解する) で放出されるオキシンの数によっても影響されることがわかった。このことは石油の HDS においても石油中のポルフィリン系窒素化合物によっても脱硫触媒が被毒される可能性があることを示唆している。

3.8 重質油の HDS

これまでに石油の HDS のモデル反応としてチオフェンの HDS を行ってきたが、つぎに重質油を試料油とした場合にはどのような組成の $\text{CoO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒が有効であるかを検討した。結

Table 3 Hydrodesulfurization of heavy oil over $\text{CoO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts with various compositions.

Experimental conditions:

Reaction temperature=350°C

W/F=1.47 g·hr/cc

Catalyst composition (mol%)			Desulfurization (%) *
Al_2O_3	MoO_3	CoO	
93.0	7.0	0	13.2
91.7	0	8.3	14.7
85.4	6.5	8.1	20.4
80.3	12.0	7.7	38.1
79.0	6.0	15.0	22.5
75.7	17.2	7.1	31.2
74.6	11.2	14.2	33.8
73.4	5.6	21.0	23.4
71.5	21.7	6.8	24.8
70.8	15.7	13.5	25.3
69.5	10.6	19.9	23.1
60.3	18.2	21.7	31.2

* Average value for 3 hr.

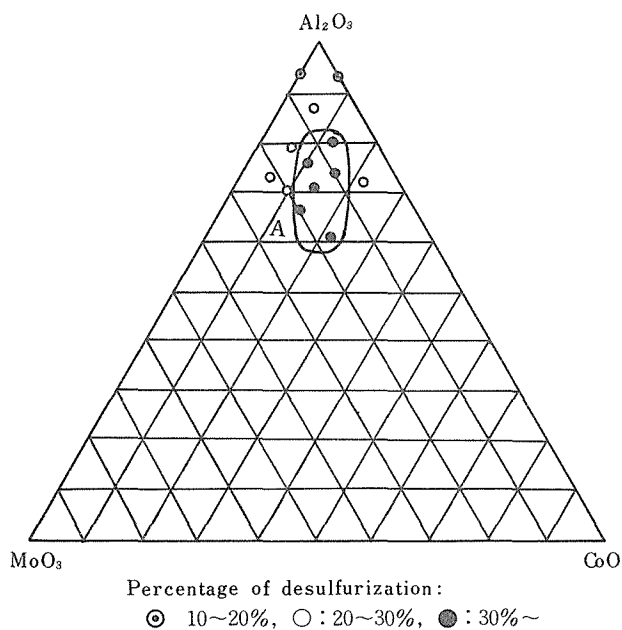


Fig. 9 Three dimensional diagram between the catalyst composition and the catalytic activity of $\text{CoO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst in the hydrodesulfurization of heavy oil. Closed line A represent the region of high conversion.

果を表3と図9に示す。図9は表3の結果をチオフェンのHDSの場合と同様に重質油についても三次元ダイアグラムにまとめたものである。この結果CoとMoのモル比が1付近の組成の触媒がチオフェンのHDSの場合と同様にC重質油のHDSにおいても高い脱硫率を示すことがわかった。このことはチオフェンのHDS反応をモデル反応として調製された触媒は実際の重質油などのHDSに対しても実用触媒としても機能することを示している。

4. 結 言

石油のHDS触媒として使用されているCoO-MoO₃-Al₂O₃触媒でチオフェンのHDS反応をモデル反応として行い、この触媒のもつ特性を多角的な面から広範囲にわたって検討した。この結果、CoO-MoO₃-Al₂O₃触媒の特性に関して総括的な知見が得られ、モデル反応で得られた基礎的知見は実際の重質油のHDSに対しても応用できることがわかった。

一方、現在においても重質油中の硫黄化合物、窒素化合物および重金属などの形態に関しては十分に解明されていないが、これらの化合物の形態が明らかになれば本研究で得られた基礎的知見に基づいて高重質化、高硫黄原油の脱硫にも適した触媒を調製することが可能であると考えられる。

参 考 文 献

- 1) J. B. Mackinley, "Catalysis", Vol. 5, Chap. 6, (1957) Reinhold Publishing Co.
- 2) O. Weisser, S. Landa, "Sulphide Catalysts, Their Properties and Application," Chap. 6, (1973), Pergamon Press.
- 3) B. C. Gates, J. R. Katzer, G. C. A. Schuit, "Chemistry of Catalytic Processes," Chap. 5, (1979), McGraw-Hill Book Company.
- 4) S. C. Schuman, H. Shalt, Catalysis Review, **4**, 245 (1971).
- 5) 加部利明, 触媒, **15**, 170 (1973).
- 6) 杉岡正敏・青村和夫, 北大工学部研究報告, **No. 69**, 231 (1973).
- 7) 慶伊富長著 "吸着" (昭47年) 共立出版, p. 117.
- 8) モリソン・フリーガー, "溶媒抽出分析法" (1959), 丸善, p. 154.
- 9) J. P. Makaveney, H. Freiser, Anal, Chem, **30**, 526 (1958).