



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	モリブデン系脱硫触媒の研究（第2報）：担持モリブデン触媒によるチオフェンの水素化脱硫反応
Author(s)	杉岡, 正敏; Sugioka, Masatoshi; 吉井, 右治 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 114, 75-82
Issue Date	1983-05-31
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41791">https://hdl.handle.net/2115/41791</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	114_75-82.pdf



モリブデン系脱硫触媒の研究(第2報)  
担持モリブデン触媒によるチオフェンの水素化脱硫反応

杉岡正敏 吉井右治\* 青村和夫  
(昭和57年12月27日受理)

Studies on Molybdenum Desulfurization Catalysts (Part 2)  
Hydrodesulfurization of Thiophene over  
Supported Molybdenum Catalysts

Masatoshi SUGIOKA, Yuji YOSHII and Kazuo AOMURA  
(Received December 27, 1982)

Abstract

The hydrodesulfurization of thiophene over molybdenum catalysts supported on various carriers was carried out by use of the pulse microcatalytic reactor. The order of the catalytic activity of supported molybdenum catalysts was as follows;

$\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MoO}_3\text{-}\gamma\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MoO}_3\text{-SiO}_2 > \text{MoO}_3\text{-}\alpha\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3\text{-MgO} > \text{MoO}_3\text{-ZnO} > \text{MoO}_3\text{-kieselgel}$

The molybdenum catalysts supported on acidic carriers such as silica-alumina and gamma-alumina showed a remarkable high catalytic activity.  $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{MoO}_3\text{-}\gamma\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  were poisoned by the treatment with pyridine and alkaline aqueous solution.

It was concluded that the acid site of the supported molybdenum catalysts plays an important role for the hydrodesulfurization of thiophene.

1. 緒 言

CoO-MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒および NiO-MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒などのモリブデン系触媒は現在石油の水素化脱硫反応に広く使用されているが、近年この系の触媒は石炭の水素化分解用触媒としても重要性が増している。しかしながらこれら触媒の作用機構は非常に複雑であり、現在なお多くの研究がなされている。前報<sup>1)</sup>では石油の水素化脱硫反応に関する基礎的研究として無担持酸化モリブデン触媒によるチオフェンの水素化脱硫反応を検討したが、本報では Mo 系脱硫触媒による石油の水素化脱硫反応に対して従来あまり検討されていなかった担体の種類の効果および触媒の酸性質の影響を検討した。水素化脱硫反応のモデル反応としては前報<sup>1)</sup>と同様に本報においてもチオフェンの水素化脱硫反応をとり上げた。

共通講座(化学系)工業分析化学第二講座

\* 現在住友化学工業KK

## 2. 実 験

### 2.1 実験装置および方法

チオフェンの水素化脱硫反応は前報<sup>1)</sup>と同様水素をキャリアガスとするパルス反応装置を使用して行なった。実験方法も前報<sup>1)</sup>と同様である。

### 2.2 触媒調製

種々の担体に担持させたモリブデン触媒はつぎのようにして調製した。所定量のパラモリブデン酸アンモニウムを蒸発皿にとり、約10~30 mlの蒸留水を加えウォーターバス上で加熱して溶解させた。その後所定量の担体を加えガラス棒でよくかきまぜた後蒸発乾固し、120℃で1昼夜乾燥した。つぎにこの触媒を600℃で6時間空气中で焼成した。いずれの担持モリブデン触媒も使用前に450℃で4時間反応管中で水素還元したのち使用した。

### 2.3 触媒の塩基性物質による被毒方法

担持モリブデン触媒のピリジンによる被毒はパルス回数に対して脱硫活性がほぼ一定となったところで、マイクロシリンジを用いてガスクロマトグラフの試料注入口よりピリジンを2  $\mu$ l注入して行なった。水酸化カリウムによる触媒の被毒は0.23 mmol/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℃で1昼夜乾燥して被毒触媒とした。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 担持 Mo 触媒における担体の種類の影響

Mo系触媒によるチオフェンの水素化脱硫反応に対する担体の種類の影響を検討するために、種々の担体に25 wt%のMoを担持させた触媒を調製し、担体の種類の影響を検討した。結果を図1, 2に示した。この結果いずれの担体を用いた場合にもチオフェンの脱硫率はパルス回数とともに徐々に低下し、あるパルス回数のところでほぼ一定の値を示し、前報<sup>1)</sup>の担体なしのMo触媒の場合のようにパルス回数に対して脱硫率が複雑に変化するということとはなかった。また表1に種々の触

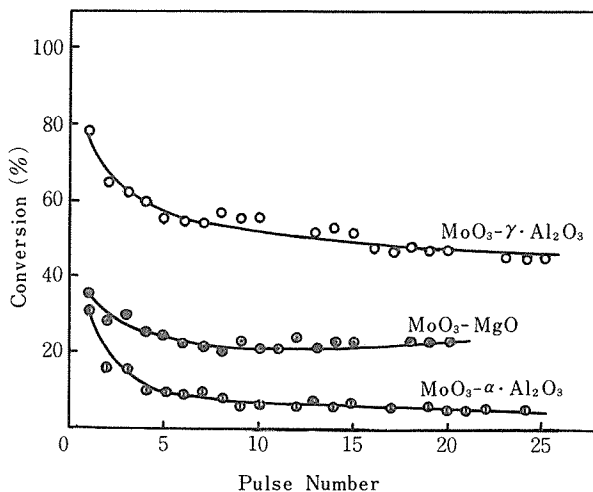


Fig. 1 Catalytic activities of supported molybdenum catalysts for the hydrodesulfurization of thiophene at 400°C.

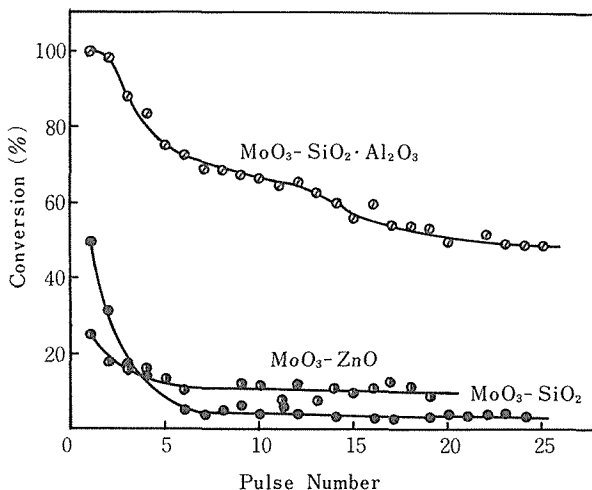


Fig. 2 Catalytic activities of supported molybdenum catalysts for the hydrodesulfurization of thiophene at 400°C.

Table 1 Catalytic activities of molybdenum catalysts loaded on various supports for the hydrodesulfurization of thiophene.

Catalysts*	Initial conversion(%)	Steady conversion(%)
MoO <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	50
MoO <sub>3</sub> -α·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	5
MoO <sub>3</sub> -γ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80	50
MoO <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	50	3
MoO <sub>3</sub> -MgO	35	25
MoO <sub>3</sub> -ZnO	25	10
MoO <sub>3</sub> -Kieselgel	Trace	Trace

\* Mo contents are 25wt%.

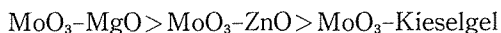
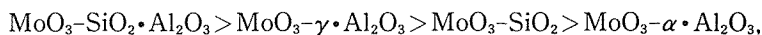
Experimental conditions;

Catalyst weight: 0.30g

Reaction temperature: 400°C

All catalysts were reduced with hydrogen at 450°C for 4 hours.

媒の初期脱硫率（第1回目のパルスでの値）と定常状態での脱硫率の値を示した。この結果，初期活性および定常活性ともとくに高い値を示したものは固体酸性を有するシリカ・アルミナおよびγ-アルミナを担体として用いた場合であった。このことはMo系触媒によるチオフェンの水素化脱硫反応には前報<sup>2)</sup>の担体付Ni系触媒の場合と同様に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。また担持Mo触媒の初期活性の序列はつぎの通りであった。



### 3. 2 MoO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒および MoO<sub>3</sub>-γ·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の Mo 担持量の影響

シリカ・アルミナおよびγ・アルミナ担持モリブデン触媒における Mo 担持量とチオフェンの

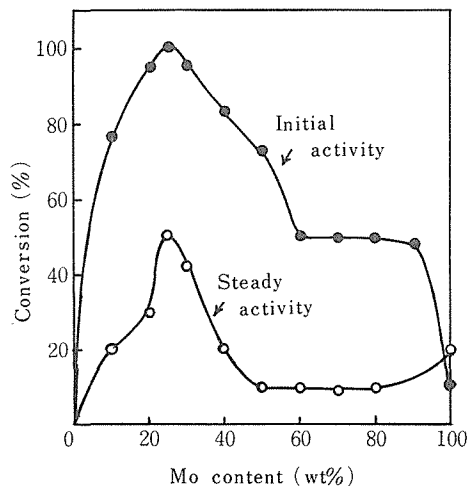


Fig. 3 Relationship between molybdenum content and conversion of thiophene on  $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst at  $400^\circ\text{C}$ .

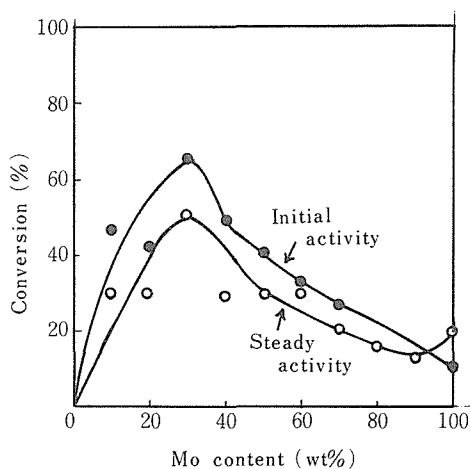


Fig. 4 Relationship between molybdenum content and conversion of thiophene on  $\text{MoO}_3\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst at  $400^\circ\text{C}$ .

水素化脱硫反応の初期活性および定常活性との関係を検討した結果を図3・4に示す。これよりシリカ・アルミナおよび $\gamma$ -アルミナのいずれを担体としたときもMo担持量が約25wt%のところで脱硫活性は最大となった。このことはこのMo担持量のところでモリブデンが有する水素化能と担体が有する酸性質とが最も調和し、触媒として最も効果的に作用する状態にあると考えられる。また30wt%以上の担持量で脱硫活性が低下するのは過剰の遊離した $\text{MoO}_3$ で担体表面が覆われるためと考えられる。

### 3.3 触媒の塩基性物質による被毒の影響

担持Mo系触媒によるチオフェンの水素化脱硫反応には触媒の酸性質が大きく関与しているこ

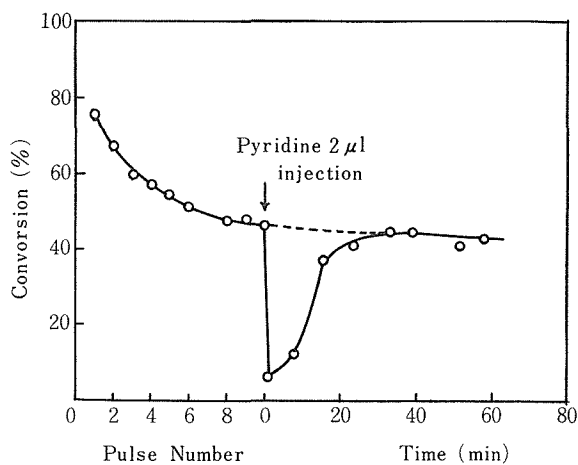


Fig. 5 Effect of pyridine poisoning on the catalytic activity of  $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  in the hydrodesulfurization of thiophene at  $400^\circ\text{C}$ .

とが推察された。そこでこのことを確かめるために 25 wt % の Mo を担持した  $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  触媒の酸点を塩基性物質であるピリジンおよび水酸化カリウムで被毒して脱硫活性に及ぼすこれらの塩基性物質による被毒の影響を検討した。

図 5 に  $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  触媒によるチオフエンの水素化脱硫反応に対するピリジン被毒の影響を検討した結果について示す。この結果脱硫反応の途中でピリジンを  $2 \mu\text{l}$  注入すると脱硫活性は著しく低下するが、時間とともに活性は徐々に回復しほぼ被毒前の活性を示すようになった。この原因はピリジンは  $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  触媒に不可逆的に吸着して触媒の酸点を被毒するが、時間とともにキャリアガスである水素で洗い流され触媒表面より脱離するためである。したがって、 $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  触媒の表面酸性質は前報の  $\text{Ni}/\text{HNaY}^{34)}$  および  $\text{Co}/\text{HNaY}^{5)}$  触媒と異なりそれ程強いものではないと考えられる。すなわち、 $\text{Ni}/\text{HNaY}$  および  $\text{Co}/\text{HNaY}$  によるチオフエンの水素化脱硫反応ではピリジン被毒により完全に欠活した。

図 6 に種々の量の水酸化カリウムで被毒した  $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  触媒によるチオフエンの水素化脱硫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 ( $\text{gKOH}/\text{g-cat}$ ) を表わす。この結果初期活性および定常活性ともアルカリ被毒量の増加とともに低下することがわかった。このことより、 $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  触媒によるチオフエンの水素化脱硫においても  $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  触媒の場合と同様に触媒の酸性質が大きく関与していることが明らかとなった。

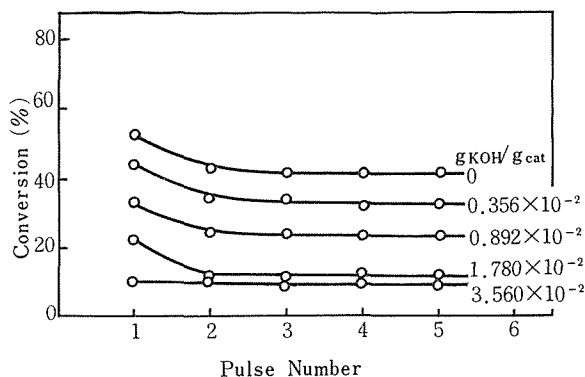


Fig. 6 Effect of alkali poisoning on the catalytic activity of  $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  in the hydrodesulfurization of thiophene at  $360^\circ\text{C}$ . Numerical values in figure represent the amount of alkali poisoning.

### 3.4 アルカリ被毒 $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒によるチオフエンの水素化脱硫

チオフエンの水素化脱硫反応に対する  $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  触媒の活性はアルカリの添加により低下することより、触媒の酸点が水素化脱硫反応に大きく関与しているものと考えられた。そこで  $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  触媒に対するアルカリ被毒の影響をより詳細に検討した。

$\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  触媒によるチオフエンの水素化脱硫反応において、接触時間  $W/F$  と  $\ln(1/1-x)$  との間には原点を通る直線関係が成立するので、チオフエンの水素化脱硫反応は見かけの一次不可逆反応とみることができる。そこで種々の量のアルカリで被毒した  $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  触媒によるチオフエンの水素化脱硫反応における見かけの一次速度定数を次式よりもとめ表 2 に示した。また種々の量のアルカリで被毒した触媒によるチオフエンの水素化脱硫反応のアルニウスプロットを

Table 2 Relationship between the amount of alkali poisoning of  $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst and the apparent first order rate constant.

Amount of alkali poisoning (gKOH/gcat)	Catalytic activity $k$ (ml/g·min) $\times 10^{-2}$					
	Initial Activity			Steady activity		
	340°C	360°C	380°C	340°C	360°C	380°C
0	1.040	1.126	1.789	0.712	0.836	1.126
$0.356 \times 10^{-2}$	0.850	0.884	1.416	0.491	0.608	0.881
$0.892 \times 10^{-2}$	0.480	0.594	0.615	0.328	0.415	0.478
$1.780 \times 10^{-2}$	0.238	0.380	0.549	0.228	0.221	0.380
$3.560 \times 10^{-2}$	0.073	0.173	—	0.055	0.159	—

図7に示す。

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

ここで  $k$  は見かけの一次反応速度定数 (ml/g·min),  $F$  はキャリアガス流量 (ml/min),  $W$  は触媒量 (g),  $x$  は脱硫率 (—) である。

この結果未被毒触媒およびアルカリ被毒触媒ともアレニウスプロットの傾きはほぼ等しいことがわかった。すなわち,  $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  触媒の酸点をアルカリで被毒すると被毒量の増加とともに触媒活性は低下するが, 見かけの活性化エネルギーはほとんど変化しないことを示している。また見かけの活性化エネルギーは未被毒触媒, 被毒触媒とも約 11.4 kcal/mol であった。したがって, アルカリ被毒により見かけの活性化エネルギーが変化しなかったことから,  $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  触媒の酸点の強さはほぼ均等であり, チオフエンの水素化脱硫活性は  $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  触媒の酸点の数に比例しているものと考えられる。

一般に不均一系触媒反応におけるアレニウスの式の頻度因子  $A$  は触媒表面の活性点の数に比例する値であるといわれている。すなわち  $n$  を活性点の数 (本実験においては酸点の数),  $a$  を比例定数とすると  $an$  は頻度因子  $A$  に等しいとすることができる。

すなわち,

$$k = A \exp(-E_a/RT) = an \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

アレニウスの式より未被毒触媒, 被毒触媒の見かけの活性化エネルギーが等しいならば脱硫活性  $k$  は  $an$  に比例することになる。そこで  $an$  と  $k$  との関係をもとめてみると図8に示すように初期活性および定常活性とも  $an$  と  $k$  との間には原点を通る直線関係にあった。このことより  $\text{MoO}_3\text{-Al}_2$

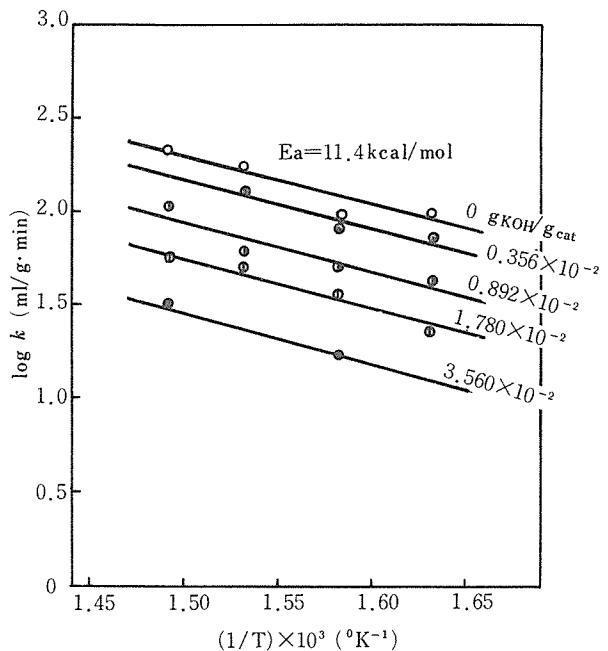


Fig. 7 Arrhenius plots on  $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  and alkali poisoned  $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts in the hydrodesulfurization of thiophene.

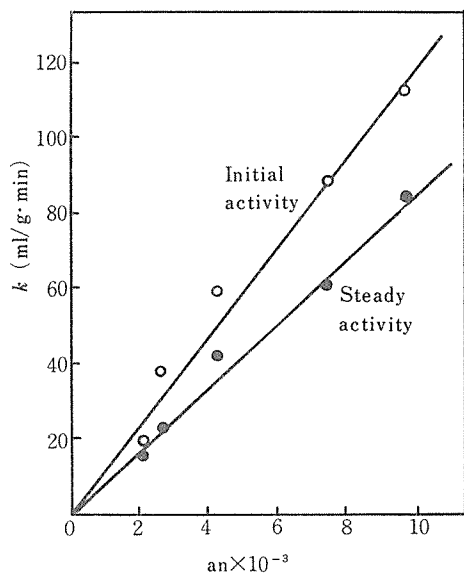


Fig. 8 Relationship between the number of active sites  $an$  and the catalytic activities  $k$  of  $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts.

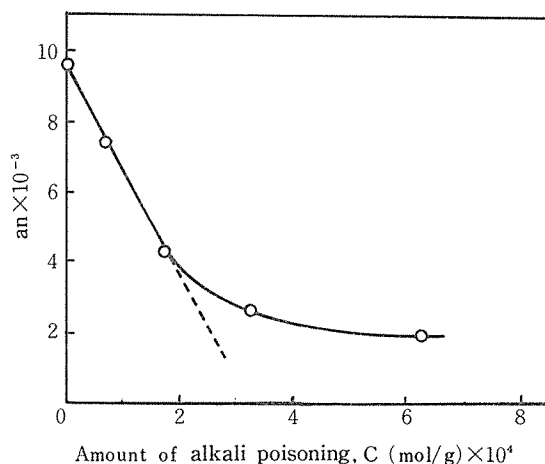


Fig. 9 Relationship between the amount of alkali poisoning  $c$  and the number of active site  $an$ .

Table 3 Frequency factor of alkali poisoned  $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst in the hydrodesulfurization of thiophene.

Amount of alkali poisoning (gKOH/gcat) $\times 10^2$	0	0.356	0.892	1.780	3.560
$an \times 10^{-3}$	9.79	7.45	4.27	2.70	2.06

$\text{O}_3$  触媒のチオフェンの水素化脱硫活性は前報のシリカ・アルミナ触媒によるエタンチオール<sup>6)</sup>およびジエチルスルフィド<sup>7)</sup>の脱硫化水素反応の場合と同様に、 $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  触媒の酸点の数に比例することがわかった。

また表3および図9に被毒量  $c$  と  $an$  との関係を示したが、被毒量の少ない場合には  $an$  と  $c$  とは直線関係にあるが、被毒量が多くなると直線よりずれてくる。したがって水酸化カリウムの水溶液で  $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  触媒の酸点を被毒すると、被毒量の多い場合にはアルカリは酸点以外のところに付着して、被毒量と酸点の数とは比例しなくなることがわかった。

さらに触媒毒物量と被毒による見かけの活性との間には毒物量の少ない範囲において、一般につぎの関係式が適用できるといわれている。

$$k/k_0 = 1 - ag \quad (3)$$

ここで  $k_0$  は毒物量0のときの真の活性、 $g$  は毒物量、 $a$  は比例定数である。

これは毒物粒子が1対1の対応で活性点を被毒するという仮定に基づいて導き出された式である<sup>8)</sup>。そこでアルカリ被毒量  $c$  と比活性  $k/k_0$  との関係をもとめてみると、図10に示すようにアルカリ被毒量の少ない部分では被毒量と比活性とはほぼ直線となり、上式の関係が成立することがわかった。したがってアルカリ被毒に用いたカリウムイオン1個が  $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  触媒の活性点1個

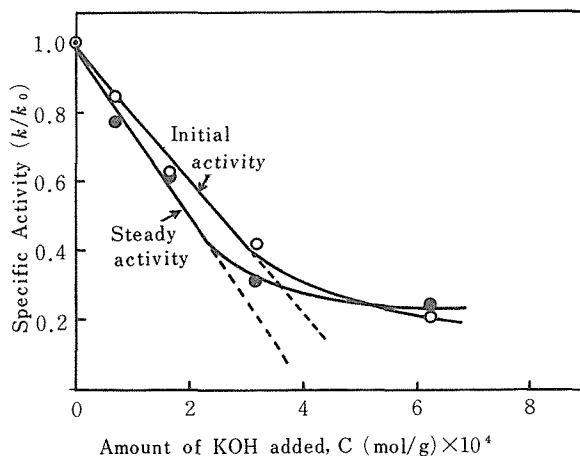


Fig. 10 Relationship between the amount of alkali poisoning  $c$  and the specific activity  $k/k_0$ .

を被毒しているものと考えられる。

#### 4. 結 言

種々の担体付モリブデン触媒によるチオフェンの水素化脱硫反応を行なったところ、チオフェンの水素化脱硫反応に対して高い活性を示した触媒はシリカ・アルミナおよび $\gamma$ -アルミナなどのように固体酸性を有する担体にモリブデンを担持させたものであった。またシリカ・アルミナおよび $\gamma$ -アルミナに担持するモリブデン量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Mo担持量のところで最大の脱硫活性をした。

一方、 $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒によるチオフェンの水素化脱硫反応はピリジンで被毒された。また $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒を水酸化カリウムの水溶液で処理するとアルカリ被毒量の増加とともに触媒活性は低下した。

これらの結果より $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒および $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒のような担体付モリブデン触媒によるチオフェンの水素化脱硫反応には触媒の酸点が重要な役割を演じているものと考えられた。

#### 参 考 文 献

- 1) 杉岡正敏・青村和夫, 北海道大学工学部研究報告 No.114, 69 (1983).
- 2) 杉岡正敏・青村和夫, 北海道大学工学部研究報告 No. 69, 231 (1973)
- 3) M. Sugioka, K. Aomura, Journal of Japan Petroleum Institute, **26**, 216 (1983).
- 4) M. Sugioka, M. Sasaki, K. Aomura, Journal of Japan Petroleum Institute, **26**, 221 (1983).
- 5) M. Sugioka, K. Aomura, Preprint of American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, **25**, 245 (1980)
- 6) 杉岡正敏, 平野稔幸, 四ッ柳隆夫, 青村和夫, 工業化学雑誌, **74**, 129 (1971)
- 7) 杉岡正敏, 平野稔幸, 青村和夫, 日本化学会誌, No. **9**, 1597 (1972)
- 8) E. B. Maxted, V. Stone, Journal of Chemical Society, **26**, 672 (1934)