



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	モリブデン系脱硫触媒の研究（第1報）：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
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, 114, 69-74
Issue Date	1983-05-31
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41792">https://hdl.handle.net/2115/41792</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	114_69-74.pdf



モリブデン系脱硫触媒の研究 (第 1 報)  
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

杉 岡 正 敏 青 村 和 夫  
(昭和 57 年 12 月 27 日受理)

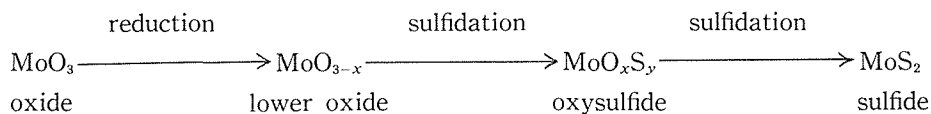
**Studies on Molybdenum Desulfurization Catalysts (Part 1)**  
**Hydrodesulfurization of thiophene over**  
**Molybdenum Oxide Catalyst**

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

**Abstract**

The hydrodesulfurization of thiophene over molybdenum oxide catalyst at 400°C was carried out by use of a conventional pulse microcatalytic reactor. The complicated activity changes of the catalyst against the pulse number were observed in the hydrodesulfurization of thiophene. The activity changes against the pulse number strongly depended on the reduction conditions of the catalyst.

A hypothesis in which molybdenum oxysulfide species were formed on the catalyst surface in the hydrodesulfurization of thiophene were proposed. The following change of the catalyst surface by reduction and sulfidation during the hydrodesulfurization was assumed in this paper ;



1. 結 言

現在石油の水素化脱硫反応は CoO-MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および NiO-MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系触媒を用いて広く工業的規模で行なわれているが、水素化脱硫反応に対するこれらの触媒作用機構に関しては現在なおも不明な点が多く残っている。本研究では Mo 系脱硫触媒の作用機構を明らかにするために、脱硫触媒の主体と考えられている酸化モリブデンを触媒としてチオフェンの水素化脱硫反応を行ない、とくに脱硫反応中の MoO<sub>3</sub> 触媒の構造変化、水素還元条件と活性の経時変化などに着目して、水素化脱硫反応を促進している触媒表面の化学種について検討した。

## 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水素をキャリアとする通常のパルス反応器を用いて行なった。生成物の分離にはTCP (Tricresyl phosphate) カラム 5 m (30~60 mesh) を 90°C で使用した。反応管は内径 4 mm のバイレックス製 U 字管であり、原料チオフェンはガスクロマトグラフの試料注入口よりマイクロシリンジで 2  $\mu$ l 注入した。チオフェンの脱硫率は脱硫前後のチオフェンのガスクロマトグラムピーク面積より求めた。なお、本研究でのチオフェンの水素化脱硫反応は触媒量 0.30 g, 反応温度 400°C, キャリヤーガス流速 30 ml/min(STP) の一定条件で行なった。

### 2.2 触媒および試薬

本研究で触媒として使用した三酸化モリブデン ( $\text{MoO}_3$ ) は和光純薬社製一級試薬を 600°C で 4 時間空気で焼成したものである。このものは X 線解析により  $\text{MoO}_3$  であることを確認した。チオフェンは半井化学社製特級試薬をそのまま用いたが、ガスクロマトグラフでの分析では不純物は無視し得る程度であった。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 脱硫活性の経時変化

種々の還元温度および還元時間で水素還元処理した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におけるパルス回数と脱硫率との関係を図 1, 2 に示す。この結果  $\text{MoO}_3$  の水素還元温度および還元時間が変化するとパルス回数に対するチオフェンの脱硫率は複雑に変化することがわかった。このことは脱硫反応に使用する前の酸化モリブデンの還元状態がその後の脱硫反応の経時変化に大きな影響を及ぼすことを示している。また水素還元温度および還元時間を変えた実験において、脱硫率の経時変化は大きく異なるが、いずれの場合においても最高の脱硫率および最終的な脱硫率にはそれ程大きな差異がないことがわかった。このことは酸化モリブデンは水

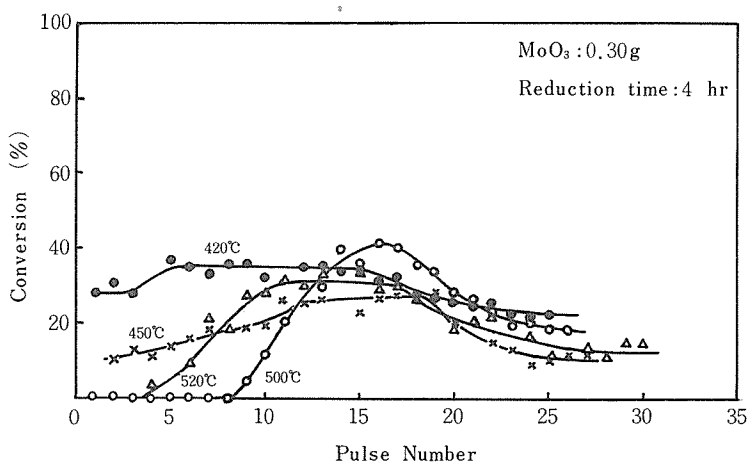


Fig. 1 Effect of reduction temperature of  $\text{MoO}_3$  on the activity change of  $\text{MoO}_3$  catalyst in the hydrodesulfurization of thiophene at 400°C, Numerical values in the figure represent the reduction temperature.

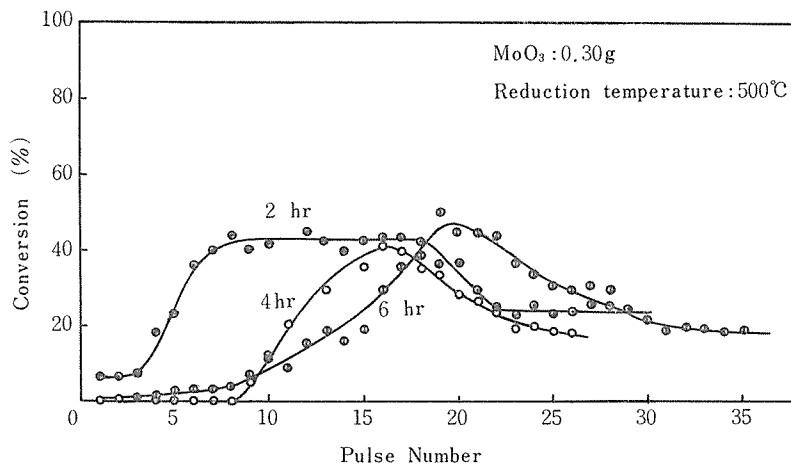


Fig. 2 Effect of reduction time of  $\text{MoO}_3$  on the activity change of  $\text{MoO}_3$  catalyst in the hydrodesulfurization of thiophene at  $400^\circ\text{C}$ . Numerical values in the figure represent the reduction time.

素化脱硫反応中に還元と硫化の処理を受け、その結果複雑な活性の経時変化を示すが、最高の活性と最終的な活性を示す触媒の表面構造はいずれの水素還元処理条件から出発してもほぼ同じ状態にあるものと推察される。

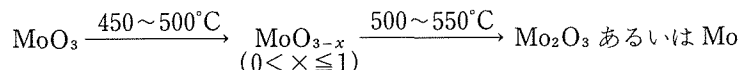
### 3.2 触媒の水素還元処理による構造変化

つぎに水素還元温度の違いにより酸化モリブデンの構造がどのように変化するかを検討するために、種々の温度で4時間水素還元処理した  $\text{MoO}_3$  の構造を X 線回折で調べた。その結果を表1に示す。これより水素還元温度が上昇するにしたがい  $\text{MoO}_3$  は水素還元されより低級なモリブデン酸化物に変化することがわかった。一般にモリブデンの酸化物のうち最も安定な状態は  $\text{MoO}_3$  であり、 $\text{MoO}_3$  を  $470^\circ\text{C}$  で水素還元すると低級酸化物である  $\text{MoO}_2$  に変化し、さらに  $500^\circ\text{C}$  以上で水素還元すると金属モリブデンにまで還元されると報告されている。<sup>1)</sup> また  $\text{MoO}_3$  を高温で水素還元すると黒褐色の  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  が得られるとも報告されている。本研究においても還元前の  $\text{MoO}_3$  の色は薄黄緑色であったが、 $420\sim 450^\circ\text{C}$  で4時間水素還元した触媒は黒色となった。これは  $\text{MoO}_3$  の一部が低級酸化物である  $\text{MoO}_2$  に還元されたためであると考えられる。ところが  $500^\circ\text{C}$  以上で還元すると触媒の色は黒輝色となった。このことより  $\text{MoO}_3$  を  $500^\circ\text{C}$  以上で水素還元すると  $\text{MoO}_3$  は  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  あるいは金属  $\text{Mo}$  に還元されているものと考えられる。

Table 1 Identified species of  $\text{MoO}_3$  reduced at various reduction temperature by X ray analysis. Reduction time=4hr.

Reduction temperature( $^\circ\text{C}$ )	Identified species
420	$\text{MoO}_3$
450	$\text{MoO}_3$
500	$\text{MoO}_2$ , $\text{MoO}_3$
520	$\text{MoO}_2$ , $\text{MoO}_3$
550	$\text{MoO}_2$

また  $\text{MoO}_3$  の水素還元で  $\text{MoO}_2$  が生成する過程には  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$ ,  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$  などの種々の非化学量論的な低級酸化物が存在するといわれている<sup>2)</sup>。そこでそれらの非化学量論組成の低級酸化物を  $\text{MoO}_{3-x}$  ( $0 < x \leq 1$ ) で表わすと、 $450 \sim 500^\circ\text{C}$  で還元された触媒は  $\text{MoO}_{3-x}$  で示すことができる。したがって、 $\text{MoO}_3$  の水素還元において還元温度の違いにより、つぎに示すような過程で  $\text{MoO}_3$  が還元されてゆくものと考えられる。



### 3.3 パルス回数による触媒の構造変化

種々の還元状態にある酸化モリブデンを触媒としてチオフェンの水素化脱硫反応を行なうと、図1, 2に示したようにパルス回数に対して脱硫率は複雑に変化することがわかった。これは酸化モリブデンの表面がチオフェンあるいはチオフェンの分解生成物である硫化水素で硫化され、 $\text{MoO}_3$  表面に硫化モリブデン ( $\text{MoS}_2$ ) あるいはモリブデンオキンスulf化物<sup>3)</sup> ( $\text{MoO}_x\text{S}_y$ ) が生成するためと考えられる。そこで  $500^\circ\text{C}$  で4時間水素還元した酸化モリブデン触媒でチオフェンの水素化脱硫を

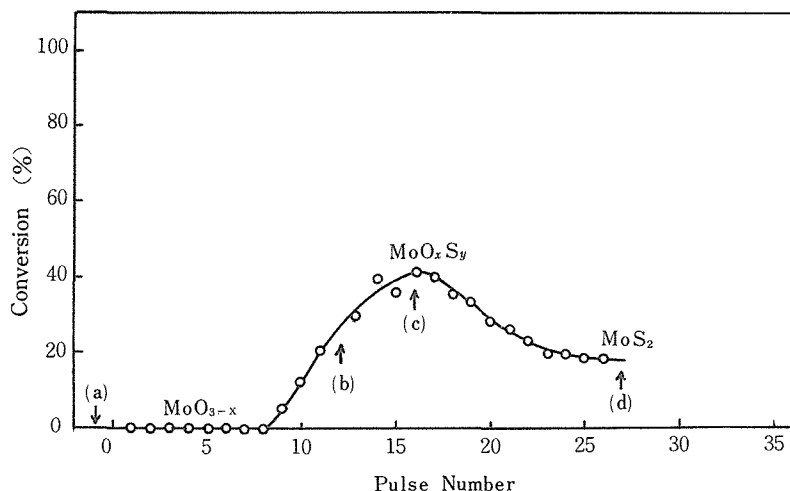


Fig. 3 Estimation of surface structure of Mo catalyst at the various stages of the pulse number. Symbols (a)~(d) represent the sampling position of catalyst for X ray analysis.  $\text{MoO}_3$  was reduced at  $500^\circ\text{C}$  for 4 hr.

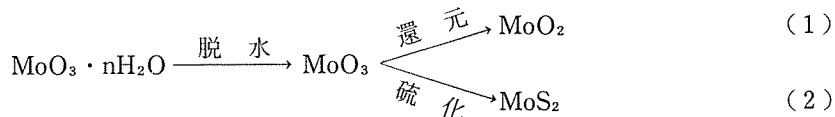
Table 2 Identified species of Mo catalyst sampled at various stages of the pulse number.

Sampling position*	Identified species
(a)	$\text{MoO}_2$ , $\text{MoO}_3$
(b)	$\text{MoO}_2$ , $\text{MoO}_3$
(c)	$\text{MoO}_2$ , $\text{MoO}_3$
(d)	$\text{MoO}_2$

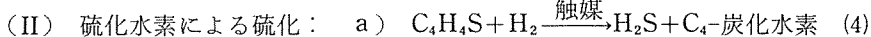
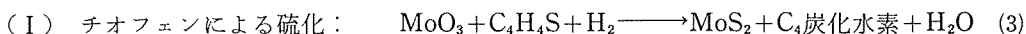
\* Sampling position are represented in Fig. 3.

行ない、図3の(a)~(d)の各段階で触媒をとり出してX線解析で触媒の構造を調べたが、モリブデン硫化物およびオキンスル化物の存在を確認することはできなかった。

一方、曾谷らは含水酸化モリブデン (MoO<sub>3</sub>, 2 H<sub>2</sub>O) によるチオフエンの水素化脱硫反応の過程にモリブデン硫化物の存在を推定し、化学分析、ESCA, SEM などの手段を用いて脱硫反応の途中で含水酸化モリブデン触媒を分析し、触媒表面にモリブデン硫化物が存在していることを認めている<sup>4-6)</sup>したがって、本研究ではX線解析で触媒中にモリブデン硫化物およびオキンスル化物の存在を確認できなかったが、この原因はこれらの化合物は微結晶あるいは無定形で触媒表面に存在しているためと考えられる。また彼らは含水酸化モリブデンによるチオフエンの水素化脱硫反応における触媒の還元と硫化の過程をつぎのように考えている<sup>6)</sup>



すなわち、彼らは酸化モリブデンの還元と硫化において MoO<sub>3</sub> は容易に MoO<sub>2</sub> に水素還元されるが、生成した MoO<sub>2</sub> は硫化され難いので未還元で残っている MoO<sub>3</sub> が優先的に硫化されて MoS<sub>2</sub> に変化するものと考えている。またチオフエンの水素化脱硫反応中における酸化モリブデンの硫化については、下に示すように(I)チオフエンによる硫化および(II)チオフエンの分解で生成した硫化水素による硫化の2通りの場合が考えられる。



曾谷らは MoO<sub>3</sub> の硫化に対しては(I)の場合のチオフエンによる硫化を考えているが、本研究では彼らの結果も考慮して、MoO<sub>3</sub> の水素還元と硫化の過程にオキンスル化物の存在を仮定してつぎのように考えた。すなわち 450°C 以下で水素還元された酸化モリブデンの大部分は MoO<sub>3</sub> の状態で存在するので、この場合は直接チオフエンで硫化されてオキンスル化物に変化するものと考えた。また 450~500°C で MoO<sub>3</sub> を水素還元すると MoO<sub>3</sub> は MoO<sub>3-x</sub> で表わされる低級酸化物に変化することを先に示したが、この低級酸化物はチオフエンの水素化脱硫過程でチオフエンあるいは硫化水素で硫化されオキンスル化物に変化し、さらにこのオキンスル化物がチオフエンの水素化脱硫生成

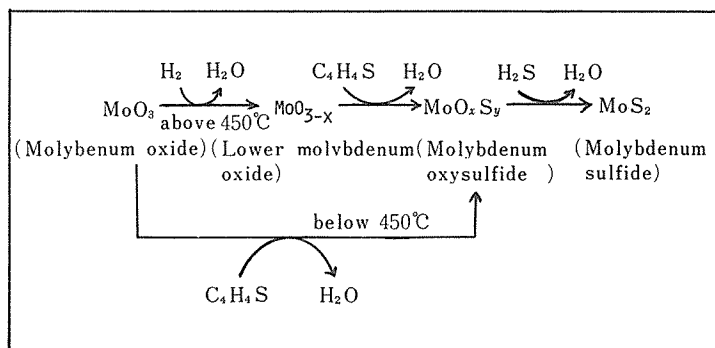


Fig. 4 Estimation of the structure change of MoO<sub>3</sub> surface by the reduction and sulfidation in the hydrodesulfurization of thiophene.

物である硫化水素で硫化され、最級的に硫化モリブデンに変化するものと考えた。このように種々の温度で水素還元された酸化モリブデンが硫化され、オキソ硫化物および硫化モリブデンに変化する様子を図4に示した。

また、この酸化モリブデンの硫化による構造変化をパルス回数に対する脱硫率の変化と模式的に関連づけ図3の図中に示した。すなわち、水素還元処理で生成した低級酸化物  $\text{MoO}_{3-x}$  がチオフェンで硫化されオキソ硫化物に変化したときに最大の脱硫率を示し、このオキソ硫化物がさらに硫化水素で硫化されて硫化モリブデンに変化した場合に定常的な脱硫活性を示すものと考えた。

なお、これら酸化モリブデン ( $\text{MoO}_3$ )、低級酸化物 ( $\text{MoO}_{3-x}$ )、オキソ硫化物 ( $\text{MoO}_x\text{S}_y$ ) および硫化モリブデン ( $\text{MoS}_2$ ) などの表面化学種はそれぞれ単独で存在するのではなく、それら同士が複雑に共存した状態にあるものと考えられる。したがって、ある特定の還元条件および硫化の過程でどの化学種が主として触媒表面に存在するかによって、チオフェンの水素化脱硫反応に対する酸化モリブデン触媒の活性が決まるものと考えられる。

#### 4. 結 言

酸化モリブデンによるチオフェンの水素化脱硫反応では、触媒活性の経時変化は  $\text{MoO}_3$  の水素還元条件によって複雑に変化することがわかった。そこでこの複雑な経時変化の原因を明らかにするために、 $\text{MoO}_3$  の還元と硫化に伴う触媒の構造変化の過程を検討した。この結果、 $\text{MoO}_3$  の還元-硫化の過程において、触媒表面にモリブデンのオキソ硫化物の存在を仮定することによって、触媒活性の複雑な経時変化を定性的に説明することができた。

なお、著者らは最近  $\text{MoS}_2$  表面を微量の酸素で酸化し、 $\text{MoS}_2$  表面上にモリブデンオキソ硫化物を生成させ2-プロパノールの脱水反応、ブテンおよびシクロプロパンの異性化反応を行なわせると、オキソ硫化物は酸性質を有してこれらの触媒反応に対して高い活性を示すことを明らかにしている。<sup>7)8)9)</sup>したがって今後は  $\text{MoO}_3$  の硫化において  $\text{MoO}_3$  表面上にオキソ硫化物が存在することを実証し、その構造と水素化脱硫反応に対する触媒作用を詳細に検討することを計画している。

#### 参 考 文 献

- 1) 斯波忠夫、慶伊富長、尾崎萃著、“触媒化学概論” p. 293, 共立出版(昭和47年)
- 2) “化学大辞典”(3), p. 942, 共立出版(昭和41年)
- 3) J. A. Cusumano, R. A. Dalla Betta, R. B. Levy “Catalysis in Coal Conversion” p. 110. Academic Press (1978)
- 4) N. Sotani, M. Hasegawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., **46**, 25 (1973), 日化誌, **1974**, 673.
- 5) N. Sotani, Chem Lett., **1975**, 1309, **1977**, 1039.
- 6) N. Sotani, Bull. Chem. Soc. Jpn., **46**, 1, 9 (1976)
- 7) 杉岡正敏・佐々木光祐・細坪富守・青村和夫, 石油学会誌, **23**, 218 (1980).
- 8) 杉岡正敏・木村富士巳・青村和夫, 日本化学会北海道支部冬季研究発表会要旨集 p. 42 (1982)
- 9) 本村富士巳・杉岡正敏・青村和夫, 日本化学会北海道支部夏季研究発表会要旨集 p. 28 (1982)