[Regular Paper]

Synthesis of Di-*t*-butyl-polysulfide from Isobutene, Hydrogen Sulfide, and Sulfur (Part 1) Catalysis by Alkali Metal Oxide and Alkaline Earth Metal Oxide Loaded on AluminaShigeru YAMADA^{†1), ‡2)}, Satoko HIRASAWA^{†1)}, Gou AWANO^{†1)}, Kazuo HIRABAYASHI^{†1)}, Eika Weihua QIAN^{†1)}, Atsushi ISHIHARA^{†1)}, and Toshiaki KABE^{†1)*}^{†1)} Dept. of Chemical Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-24-16 Nakacho, Koganei, Tokyo 184-8588, JAPAN^{‡2)} Dainippon Ink & Chemicals, Inc., 18 Higashifukushiba, Kamisu-machi, Kashima-gun, Ibaraki 314-0193, JAPAN

(Received July 3, 2002)

Synthesis of di-*t*-butyl-polysulfide from isobutene, hydrogen sulfide and sulfur was carried out over solid base catalysts such as alkali metal and alkaline earth metal oxides loaded on alumina. The performance of the solid base catalysts was compared with that of dicyclohexylamine (liquid catalyst). Alkali metal and alkaline earth metal oxide catalysts were prepared by loading the metal oxide on γ -Al₂O₃ by the impregnation or ion exchange methods. The reactions were carried out at 120–135°C and 0.3–3 MPa with an autoclave and a semi-batch reaction system in which the mixed gas of isobutene and hydrogen sulfide was bubbled through molten sulfur and the catalyst packed in the autoclave. Liquid products were analyzed with mass spectrometry, X-ray fluorescence spectrometry, HPLC, FT-IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR. The results showed that di-*t*-butyl-polysulfide was formed in the reactions over all catalysts. The number of bridging sulfurs in the polysulfide was 3 to 9, and an average number of sulfur bridges was 4.5 to 5.5. The distribution of bridging sulfurs in the polysulfide formed over solid base catalyst was almost the same as that for the polysulfide formed over the liquid amine catalyst. Polysulfide yield increased with higher metal loading up to about 0.5 mmol/g-Al₂O₃ for alkali metal catalysts, and up to about 0.3 mmol/g-Al₂O₃ for alkaline earth metal catalysts. Further increases in metal loading up to about 1.5 mmol/g-Al₂O₃ had little effect on the polysulfide yield. The addition of polysulfide to the reaction system considerably increased the reaction rate. The promotion effect was probably due to an increase in solubility of the gaseous reactants in the miscible phase of molten sulfur and polysulfide.

Keywords

Polysulfide, Solid base catalyst, Alkali metal, Alkaline earth metal

1. 緒 言

アルキルポリスルフィド類は新規予備硫化剤、コークス生成抑制剤、金属加工油添加剤、および潤滑油添加剤として使用されている重要な硫黄化合物である。アルキル基の種類と硫黄架橋数によってその用途が多岐にわたる。硫黄の架橋数が大きなポリスルフィドは“活性タイプのポリスルフィド”と呼ばれ、予備硫化剤^{1),2)} およびコークス生成抑制剤として有効である。一方、硫黄架橋数が小さなものは“不活性タイプのポリスルフィド”と呼ばれ、潤滑油添加剤、金属加工油添加剤としての用途が期待できる。このうち、“不活性タイプのポリスルフィド”であるジ-*n*-ブチルポリスルフィドは潤滑油の極圧添加剤としての用途が期待されている。

これまでのジアルキルスルフィドの合成法については特許として数多くが開示されている。一般には、アルケンと硫化水素の反応³⁾ またはアルカノールと硫化水素の反応⁴⁾ によるモノス

ルフィド、メルカプタンと硫黄の反応によるトリスルフィドまたはペンタスルフィド^{5)–7)} の合成等が知られており、一段目でアルカノールと硫化水素からメルカプタンをつくり、二段目で生成メルカプタンと硫黄からジスルフィドを合成する方法も提案されている⁸⁾。

一方、アルケンとしてイソブテンを用い、硫化水素、および硫黄の3成分からジ-*n*-ブチルポリスルフィドの一段での合成法としては液体アミン触媒を用いる方法が知られている^{9)–11)}。液体触媒を用いる場合には反応操作の後、生成物から触媒を蒸留等により分離する操作が必要であり、液体アミン触媒に匹敵する性能の良好な固体塩基触媒の開発が望まれている。また、固体触媒を使用する場合には、固定床流通式反応器に充填して反応条件を選択することにより、硫黄架橋数分布を調整することも期待できる。しかし、これまで固体塩基触媒によるイソブテン、硫化水素、および硫黄からのポリスルフィドの合成反応についての報告はなされていない。

そこで、本研究では、イソブテン、硫化水素、および硫黄からのポリスルフィド合成反応を促進する固体塩基触媒を開発す

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: kabe@cc.tuat.ac.jp

ることを目的とし触媒の試作と評価を実施した。固体塩基触媒^{12),13)}として知られている、主としてアルカリ金属、アルカリ土類金属酸化物をアルミナに担持した触媒を調製し、バッチ式反応器およびセミバッチ式反応器を用いてその性能を調べ、液体アミン触媒と比較した。反応に供した固体塩基触媒は液体アミン触媒と同等またはそれ以上の性能を持つことを見出したので報告する。

2. 実 験

2.1. 触媒の調製

アルカリまたはアルカリ土類金属成分を次の二つの方法でアルミナに担持した。所定量の金属硝酸塩を 40 ml の蒸留水に溶解し、これにアルミナを 5 g 浸漬し、加熱して水分を蒸発させた（含浸法）。また、0.2~0.5 mol/l の金属硝酸塩水溶液 40 ml にアルミナ 5 g を浸漬し、室温で 24 h かくはんした後、ろ別した（イオン交換法）。ついで、120℃ で一夜乾燥後、空気流通下で 600℃、3 h 焼成して触媒とした。亜鉛担持触媒についても同様に調製した。また、MgO 触媒は触媒学会の参照触媒 JRC-MGO-1（入手時大部分が Mg(OH)₂ に変化していると思われる）を加圧して板状とし、破碎・ふるい分けして約 20 メッシュに大きさを揃えた。さらに、空気流中 850℃ で 16 h 焼成した。焼成した触媒を十分に乾燥したバイアルに入れ、デシケーター内に保管し、焼成後 24 h 以内に反応実験に使用した。

2.1.1. 触媒担体

担体として日本ケッチェン(株)製 γ -Al₂O₃（1/16 インチ押出し成型体、比表面積: 256 m²/g、全酸量: 0.3 mmol/g (NH₃-TPD (temperature programmed desorption, 大倉理研(株)製 TP-5000) で測定、吸着温度: 100℃、昇温: 100 → 600℃、昇温速度: 10℃/min) を用いた。

2.1.2. 触媒調製試薬

試薬として、いずれもキシダ化学(株)製の LiNO₃（純度 > 99%）、NaNO₃（>99%）、KNO₃（>99%）、RbNO₃（>99%）、CsNO₃（>99%）、Mg(NO₃)₂·6H₂O（>99%）、Ca(NO₃)₂·6H₂O（>98.5%）、Sr(NO₃)₂（>98%）、Ba(NO₃)₂（>99%）、および Zn(NO₃)₂·6H₂O（>99%）を使用した。

2.1.3. 触媒の組成、比表面積および CO₂ 吸着量の測定

触媒組成は(株)島津製作所製 XRF (X-ray fluorescence) 分析装置 Rayny EDX-800 を用いて測定した。また、アルカリ金属の含有量については触媒を酸分解の後、原子吸光分析装置 Shimadzu AA660 を用いた測定も合わせて実施した。触媒の比表面積は定容法吸着実験装置を用いて BET 法で測定した。また、CO₂ 吸着量の測定は比表面積と同様に真空系を用いて定容法で行った。試料を 600℃ で 1 h 排気した後温度を下げ、100℃ で平衡圧約 100 mmHg までの等温線（全吸着量）を求め、ついでそのまま 1 h 排気して再度吸着等温線（可逆吸着量）を求めて、それらの等温線の差から化学吸着量を算出した。

2.2. 活性試験および生成物の分析

2.2.1. 反応実験装置および実験操作

バッチ式反応装置を Fig. 1 に示す。反応器本体は 50 ml オートクレープである。硫化水素ボンベとのつなぎはステンレス製継手類を使用した。加熱用電気炉はオートクレープに合わせてリボンヒーターを用いた自製のものを使用した。また、オート

1: Autoclave
2: Iso-butene ampoule
3: Sulfur
4: Catalyst
5: H₂S cylinder
6: Stirrer
7: Magnetic stirrer
8: Electric furnace
9: Thermocouple
10: Temperature indicator & controller
11: Gas bag

Fig. 1 Batch Reaction System

Table 1 Reaction Conditions for Batch Reactor

Feed: isobutene	0.054 [mol]	(3.03 [g])
H ₂ S	0-0.028 [mol]	(0-0.98 [g])
S	0-0.1 [mol]	(0-3.20 [g])
Catalyst weight:	0.25-1.00 [g]	
Temperature:	120-130 [°C]	
Time:	1-6 [h]	

クレープ上部にはブテンの凝縮を避けるため、リボンヒーターを巻いて保温した。オートクレープ内に触媒、硫黄、かくはん子およびイソブテンを封入したアンプルを入れて閉じた。次に、オートクレープに硫化水素を約 1.5 MPa まで導入し、徐々に大気圧まで除圧して内部の空気を硫化水素で共洗いするかたちで除いた。ついで、硫化水素を所定圧力まで導入した。その後、オートクレープを上下に激しく振り、アンプルの先端をオートクレープ内の上部に当てて割り、封入したイソブテンを内部に開放した。次に、オートクレープを電気炉に装着し昇温を始め、所定温度に達した時点でかくはんを開始して反応開始時間とした。主要な反応条件を Table 1 に示す。所定反応時間経過後オートクレープを水に浸し急冷した。その後、オートクレープ全体が室温に戻ってから未反応ガスをガスバッグに回収した後、オートクレープを開放して生成物を取り出した。ポリスルフィドを含む液状生成物を分取ひょう量後、液状生成物が付着した触媒、かくはん子、アンプル残がい、未反応の硫黄を取り出し円筒ろ紙内に入れ、イソオクタンを溶媒としてソックスレー抽出器を用いて液状生成物を抽出除去した後、デシケータ

Fig. 2 Semi-batch Reaction System

ー内に移して真空乾燥を行った。乾燥した混合物をろ紙、アンプル残がい、および硫黄と触媒に分けてひょう量した。未反応ガスを回収したガスバッグをひょう量し、見かけの重量を求め、シリンジでガスを測り取って体積も測定した。ついで、採取ガスを(株)島津製作所製ガスクロマトグラフ GC-8AIT (キャリアーガス: He, カラム: Porapak Q) で分析した。これらのひょう量値・分析値から収支・収量を算出した。また、ガス成分の同定には(株)島津製作所製ガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-QP5050 (キャリアーガス: ヘリウム, カラム: DB-1) を使用した。

セミバッチ式反応装置を Fig. 2 に示す。電磁かくはん機を備えた 300 ml のオートクレープにパイレックス製内筒ビーカーを装着して使用した。イソブテンと硫化水素の混合ガスは導入管を通じて内筒ビーカー内の溶融硫黄と触媒 (およびポリスルフィド) 中にバブルする形で供給される。所定温度まで昇温後、イソブテンと硫化水素を所定流量で流し、所定圧に達した時点を実験開始とした。主要な反応条件を Table 2 に示す。一定時間毎に流出ガスをガスバッグに採取した。所定時間後オートクレープを急冷し、室温に戻ってからオートクレープを開き、バッチ式と同様の操作を行い、液状生成物の分離採取・ひょう量、固形物の洗浄・乾燥・ひょう量と、ガスの分析を実施して収支・収量を算出した。

反応実験では、オートクレープまたは内筒ビーカーの乾燥を

Table 2 Reaction Conditions for Semi-batch Reactor

Feed: isobutene	50-80 [STP ml/min]
H ₂ S	25-40 [STP ml/min]
S	40 [g]
Polysulfide	0-20 [g]
Catalyst weight:	13.3 [g]
Temperature:	125-135 [°C]
Time:	2-15 [h]
Pressure:	0.3-0.4 [MPa]

Table 3 Amount of CO₂ Adsorption on Various Catalysts

Catalyst name	Amount of CO ₂ adsorption @ 100°C [mmol/g-cat]
Al ₂ O ₃	0.05
1.3 mmol Li ₂ O/Al ₂ O ₃	0.16
0.9 mmol Na ₂ O/Al ₂ O ₃	0.34
1.8 mmol K ₂ O/Al ₂ O ₃	0.45
1.1 mmol Rb ₂ O/Al ₂ O ₃	0.44
1.6 mmol Cs ₂ O/Al ₂ O ₃	0.47
MgO (JRC-MgO-1)	0.07
IE0.3 mmol MgO/Al ₂ O ₃	0.15
0.6 mmol MgO/Al ₂ O ₃	0.30
1.7 mmol MgO/Al ₂ O ₃	0.50

十分行い、触媒および硫黄の扱いにも大気中の水分を極力排除するよう十分注意して行った。

2.2.2. 液状生成物の分析

液状生成物の元素分析は Varian 社製の Elementar Vario EL で、硫黄の分析は(株)島津製作所製 XRF 分析装置 Rayny EDX-800 を用いて行った。質量分析は(株)日立製作所製電界脱離イオン化質量分析計 M-2000A で行った。赤外吸収スペクトルは、日本分光工業(株)製 FT/IR-550 を用い KBr 錠剤に塗布して透過法で測定した。¹H-NMR と ¹³C-NMR の測定は日本電子(株)製 JNMGSX-400 を用いて約 50 mg/ml-CDCl₃ の分析試料を調製して実施した。液体クロマトグラフは東ソー(株)製 CCPE を用い、カラム: 逆相, Zorbax-ODS, 0.15 m×4.6 mmφ, キャリヤー液: エタノール/水, 95/5 vol%, 流速: 0.5 ml/min, 検出波長: UV 220 nm の条件で測定した。

3. 結 果

3.1. 触媒の性状

調製した触媒の金属担持量の測定を行った。含浸法で調製し、カリウム担持量の分析値が 1.8 mmol/g-Al₂O₃ の触媒を 1.8 mmol K₂O/Al₂O₃ で、イオン交換法で調製し、MgO 担持量の分析値が 0.3 mmol/g-Al₂O₃ の触媒を IE0.3 mmol MgO/Al₂O₃ でそれぞれ表示することとする。触媒の比表面積は 249 m²/g (IE0.3 mmol MgO/Al₂O₃) ~ 218 m²/g (1.6 mmol Cs₂O/Al₂O₃) の範囲にあった。JRC-MGO-1 を焼成して得た MgO 触媒の比表面積は 52 m²/g で文献値¹⁴⁾ にほぼ一致した。また、主要な触媒の CO₂ 化学吸着量の測定結果を Table 3 に示す。MgO では 0.07 mmol/g-cat で、カロリメーターを用いて測定した微分吸着熱 90 kJ/mol 以上の CO₂ 吸着量 0.04 (1000°C 排気) ~ 0.05 (800°C 排気) mol/g-cat¹⁴⁾ よりは大い。担体アルミナでは 0.05

mmol/g-cat で、これにアルカリ金属酸化物を担持すると 0.16 mmol/g-cat ($\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$) $\sim$ 0.47 mmol/g-cat ($\text{Cs}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$) まで増加した。

3.2. バッチ式反応器による反応実験

バッチ式反応器でのポリスルフィド合成反応の条件探索実験を $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒を用いて実施した。Table 1 の反応条件のうち、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒での転化率（液状生成物収量／反応物全量 $\times 100$ ）が 40 wt% 程度である、温度 125℃、時間 1 h を標準反応条件として選択し、活性の高い触媒の場合は触媒量を減らして評価

Reaction temperature: 125℃, Catalyst weight: 0.50 g (or none), Isobutene: 3.03 g, H_2S : 0.97 g, S: 3.20 g.

Fig. 3 Change in Reaction Pressure with Time in Polysulfide Synthesis Using a Batch Reactor

することとした。バッチ式反応器での全圧の経時変化の代表例を Fig. 3 に示す。いずれの触媒系でも約 10 min まで圧は上昇し、それ以降、圧はやや急激に低下するが、時間とともに圧低下は緩やかになる傾向にあった。無触媒（ブランクテスト）の場合には最初の 10 分間圧は上昇するが、その後圧は変化せずほぼ一定であった。

各種触媒での反応の液状生成物収量と反応物（イソブテン、硫化水素、および硫黄）の残量をまとめて Table 4 に示す。この液状生成物にはポリスルフィドのほか溶解硫黄分と溶解ガス分が含まれている。

均一系液体アミン触媒ジシクロヘキシルアミン（DCHA）の系では、イソブテン 3.03 g、硫化水素 0.96 g、および硫黄 3.20 g に DCHA 0.021 g（DCHA 量は特許¹¹⁾の実施例準拠）を加えて反応試験を行い、液体生成物 5.22 g が得られた。

カリウム（酸化物）担持アルミナ触媒の担持量を変えて調製した触媒についての反応の結果を Fig. 4 に示す。液状生成物収量はカリウム濃度約 0.5 mmol/g- Al_2O_3 でほぼ一定値に達し、それ以上では濃度が約 1.5 mmol/g- Al_2O_3 まで増えても収量の増加は見られなかった。一定の収量が得られる金属濃度範囲で調製した他のアルカリ金属 Li, Na, Rb, および Cs 担持アルミナ触媒での液状生成物収量は、Table 4 からわかるように金属種によって大きな差は見られなかった。

次に、アルカリ土類金属（酸化物）担持アルミナ触媒の担持量を変えて調製した触媒についての反応結果を Fig. 5 に示す。Mg と Ca の触媒では液状生成物の収量は担持量約 0.3 mmol/g- Al_2O_3 でほぼ一定値に達し、それ以上では濃度が増えても収量の変化は見られなかった。Sr と Ba では触媒調製試薬である硝酸塩の水に対する溶解度が小さいため低担持量の触媒しか調製できなかったが、液状生成物収量は Mg, Ca の触媒とほぼ同等であった。

MgO 系触媒についての活性比較を Table 4 に示す。MgO

Table 4 Polysulfide Synthesis from Isobutene, Hydrogen Sulfide, and Sulfur over Several Solid Base Catalysts in a Batch Reaction System

Catalyst	Catalyst weight [g]	Feed [g]				Product and unconverted feed [g]					MB ^{b)} [%]
		<i>i</i> -C ₄ ^{c)}	H ₂ S	S	Total	PS ^{a)}	<i>i</i> -C ₄ ^{c)}	H ₂ S	S	Total	
None ^{c)}	0	3.03	0.96	3.20	7.19	0.06	2.72	1.02	3.29	7.09	99
DCHA ^{d)}	0.021	3.03	0.96	3.20	7.19	5.22	0.61	0.29	1.11	7.23	101
Al_2O_3	0.504	3.03	0.98	3.20	7.21	3.09	1.05	0.57	2.29	7.00	97
1.3 mmol $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.500	3.03	0.97	3.20	7.20	4.92	0.61	0.51	0.89	6.93	96
0.9 mmol $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.502	3.03	0.97	3.20	7.20	5.36	0.49	0.36	1.12	7.33	102
1.8 mmol $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.501	3.03	0.97	3.20	7.20	5.19	0.65	0.47	1.00	7.31	102
1.1 mmol $\text{Rb}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.500	3.03	0.97	3.20	7.20	5.57	0.48	0.35	0.84	7.24	101
1.6 mmol $\text{Cs}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.501	3.03	0.97	3.20	7.20	5.32	0.47	0.35	1.06	7.20	100
MgO (JRC-MGO-1)	0.500	3.03	0.97	3.20	7.20	4.50	0.74	0.55	1.53	7.32	102
0.6 mmol $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.501	3.03	0.97	3.20	7.20	5.36	0.43	0.35	1.10	7.24	101
1.7 mmol $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.501	3.03	0 ^{e)}	3.20	6.23	0.00	2.77	0.00	3.31	6.08	98
1.7 mmol $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.500	3.03	0.96	0	3.99	0.00 ^{f)}	2.89	0.97	0.00	3.86	97
1.7 mmol $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.500	3.03	0.97	3.20	7.20	5.61	0.41	0.34	1.10	7.46	104
IE0.3 mmol $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^{g)}	0.502	3.03	0.96	3.20	7.19	5.55	0.49	0.31	0.77	7.12	99
IE0.3 mmol $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^{g)}	1.001	3.03	0.96	3.20	7.19	6.76	0.04	0.12	0.44	7.36	102
0.7 mmol $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.500	3.03	0.98	3.20	7.21	5.57	0.35	0.20	0.73	6.85	95

Reaction conditions: Temperature 125℃, Reaction time 1 h.

a) Polysulfide yield, containing dissolved sulfur and gases. b) Material balance. c) Without catalyst (control test). d) Dicyclohexylamine. e) N₂ gas was substituted for H₂S. f) Catalyst weight gain 0.19 g. g) Prepared by the ion exchange method.

Reaction temperature: 125°C, Catalyst weight: 0.50 g, Isobutene: 3.03 g, H₂S: 0.97 g, S: 3.20 g.

Fig. 4 Effect of Potassium Content of K₂O/Al₂O₃ Catalyst on Polysulfide Yield

Reaction temperature: 125°C, Catalyst weight: 0.50 g, Isobutene: 3.03 g, H₂S: 0.97 g, S: 3.20 g.

Fig. 5 Effect of Metal Content of Alkaline Earth Metal Oxides/Al₂O₃ Catalyst on Polysulfide Yield

(JRC-MGO-1) はアルミナに担持した MgO 触媒と比較して液状生成物収量は小さかった。IE0.3 mmol MgO/Al₂O₃ 触媒の液状生成物収量は、含浸法で調製した 0.6 mmol MgO/Al₂O₃ および 1.7 mmol MgO/Al₂O₃ 触媒とほぼ同等であった。また、触媒量を変えた反応実験例として、IE0.3 mmol MgO/Al₂O₃ について触媒量を標準の 2 倍の 1 g にするとポリスルフィド収量は増加し、全原料の約 94 wt% が液状生成物として得られた。

亜鉛（酸化物）担持アルミナ触媒の反応の結果を Table 4 に

合わせて示す。亜鉛（酸化物）担持アルミナ触媒ではアルカリ金属またはアルカリ土類金属の触媒と大差のない液状生成物収量が得られた。

1.7 mmol MgO/Al₂O₃ 触媒について、反応実験後取り出してイソオクタンで洗浄し、ついで窒素気流中 125°C で乾燥して再度反応実験を実施した。液状生成物収量は最初の反応の約 45% であった。それ故、触媒の再使用は可能と考えられるが、処理条件をさらに検討する必要がある。

次に、イソブテンと硫黄の反応、およびイソブテンと硫化水素の反応を 1.7 mmol MgO/Al₂O₃ 触媒を用いて行い、イソブテン、硫化水素、および硫黄の反応と比較した。Table 4 からわかるように、イソブテンと硫黄はほとんど反応せず、イソブテンと硫化水素の反応では *t*-ブチルチオールとジ-*t*-ブチルモノスルフィドが GC-MASS でごく微量検出された。反応後の触媒重量が若干増加したが、イソブテンと硫化水素のほとんどはそのまま未反応で残った。

3.2. セミバッチ式反応器による反応実験

セミバッチ式反応器を用いた反応の予備実験として、IE0.3 mmol MgO/Al₂O₃ 触媒を用いて、温度 125°C で反応時間を 2~8 h に変えて実験し、液体生成物収量が反応時間とともに加速度的に増加することがわかった。また、ポリスルフィドの共存する条件での硫黄の状態を調べるため、フラスコにポリスルフィドと硫黄を入れ昇温して目視観察した。反応温度 125°C では硫黄は任意の組成でポリスルフィドと均一な相になることが確認された。一方、バッチ式反応器を用いたブランクテスト（無触媒の系、イソブテン: 3.03 g, H₂S: 0.96 g, 硫黄: 3.20 g）では、反応はほとんど進まず、全圧は Fig. 3 に見られるように約 2.9 MPa で一定になった。この系に 1.6 g のポリスルフィドを加えると、全圧は約 2.2 MPa に低下した。これらのことから、この反応系にポリスルフィドが共存することにより、熔融硫黄との混和相へのイソブテンと硫化水素の溶解度が増すことにより反応が促進されるものと推定した。そこで、あらかじめ原料系にポリスルフィド（PS）を加え、その量を変化させた実験を実施した。全圧の経時変化を Fig. 6 に示す。ポリスルフィドなしの条件、およびポリスルフィド/硫黄比（PS/S 比）0.25 の条件では、4 h にわたって圧は設定値の 0.4 MPa 一定に維持され、反応器出口からガスが流れ出た。ガス組成はイソブテン: 硫化水素比が約 2:1 で供給ガス組成とほぼ一致した。また、反応器出口ガス中には反応中間生成物と考えられる *t*-ブチルメルカプタンは痕跡程度しか検出されなかった。PS/S 比 0.5 では、反応時間 0.5 h でガスが流れ出るのが止み、設定圧が維持できず圧が下がり、供給イソブテンと硫化水素はすべて吸収され“擬バッチ”状態となり、2 h 過ぎて圧は 0.34 MPa で一定となった。これらの実験で得られた液状生成物の収量と PS/S 比との関係を Fig. 7 に示す。これらの反応での物質収支は 95~99 wt% であった。PS/S 比 0.5 の反応では、4 h 後の液状生成物は 94 g に達し、原料硫黄のほとんどが消費され、原料系へポリスルフィドを加えることによって反応が著しく促進されることが確認された。

3.3. 液状生成物の分析

代表例として、1.8 mmol K₂O/Al₂O₃ 触媒を用いたバッチ反応実験で得られた液状生成物の HPLC のクロマトグラムを液体

Reaction temperature: 125°C, Catalyst weight: 13.3 g, Flow rate of isobutene: 80 STP ml/min, Flow rate of H₂S: 40 STP ml/min, Sulfur: 40 g.

Fig. 6 Change in Reaction Pressure with Time in Polysulfide Synthesis Using a Semi-batch Reaction System

Reaction temperature: 125°C, Catalyst weight: 13.3 g, Flow rate of isobutene: 80 STP ml/min, Flow rate of H₂S: 40 STP ml/min, Sulfur: 40 g.

Fig. 7 Effect of Amount of Polysulfide Added on Polysulfide Yield in a Semi-batch Reaction System

アミン触媒 (DCHA) の場合と比較して Fig. 8 に示す。ポリスルフィドの成分 (架橋数分布) 同定は以下のようにして試みた。硫黄架橋数が 1, 2, および 3 のポリスルフィド (S₁, S₂, および S₃) は純試薬を用いてその保持時間から同定した。入手が困難な硫黄架橋数 4 以上のポリスルフィドについては同一試料の電界脱離イオン化質量分析 (FD-MASS) の分析結果と照合し (準) 同定を行った。FD-MASS スペクトルでは *m/z* 210,

Catalyst: dicyclohexylamine and 1.8 mmol K₂O/Al₂O₃.

Fig. 8 HPLC Chromatograms of Synthesized Polysulfide

242, 274, 306, 338, 370, 402 とその ¹³C 同位体に対応するピークが見られ、元素硫黄 S₈ にあたる *m/z* 256 の微小ピークも観測された。このことから主要なポリスルフィド成分として S₃~S₉ までの分布があるものと考えられ、HPLC (high performance liquid chromatography) のクロマトグラムのピークを Fig. 8 のように同定した。保持時間 22~23 min に S₇ に帰属されるピークと重なる形で元素硫黄のピークも見られる。また、S₁, S₂, および S₃ の 220 nm での相対モル感度はおよそ S₁:S₂:S₃=1:1:3.4 で、S₄ 以上はさらに高感度も予想され、重量基準での架橋数分布は LC クロマトグラムの見かけのピーク面積% から予想されるよりは架橋数の小さい範囲に寄っているものと考えられる。

他の触媒系で生成する液状生成物についても、1.8 mmol K₂O/Al₂O₃ 触媒で得られた液状生成物とほぼ同様のクロマトグラムが得られた。これらの固体塩基触媒でのポリスルフィドの硫黄架橋数分布の傾向は定性的には DCHA での分布と大差がないものと考えられる。

同上の液状生成物の FT-IR スペクトルを Fig. 9 に示す。500 cm⁻¹ 近辺の吸収は S-S の伸縮振動に、600 cm⁻¹ の吸収は C-S の伸縮振動にそれぞれ帰属されると考えられる。1300~1500 cm⁻¹, 2800~3000 cm⁻¹ の吸収はそれぞれ CH₃ の C-H 変角振動と C-H の伸縮振動に帰属される。FT-IR スペクトルからは液状生成物は *t*-ブチルスルフィドであることがわかる。

次に、同上の液状生成物の ¹H-NMR (nuclear magnetic reso-

Catalyst: 1.8 mmol K_2O/Al_2O_3 .

Fig. 9 FT-IR Spectrum of Synthesized Polysulfide

Catalyst: 1.8 mmol K_2O/Al_2O_3 .

Fig. 10 1H -NMR Spectrum of Synthesized Polysulfide

nance) および ^{13}C -NMR スペクトルをそれぞれ Fig. 10 と Fig. 11 に示す。 1H -NMR スペクトルの $\delta 1.31 \sim 1.44$ ppm のシグナルは *t*-ブチルプロトンに帰属され、 ^{13}C -NMR スペクトルの $\delta 29.87 \sim 30.56$ ppm と 33.15 ppm および 34.97 ppm のシグナルはメチル (*t*-ブチル) 炭素に、41.18, 46.09, および 48.88~49.84

ppm の 7 本のシグナルは四級炭素にそれぞれ帰属される¹⁵⁾。

t-ブチルプロトンのシグナルは各スルフィドについてそれぞれ一本線であり、Grant と Wazer の帰属¹⁶⁾ に準拠して、 $\delta 1.31 \sim 1.44$ ppm の 7 本のシグナルはそれぞれ $S_2 \sim S_9$ に対応する。ここで、 S_1 の化学シフトは約 1.42 ppm である¹⁵⁾ が、HPLC およ

Fig. 11 ¹³C-NMR Spectrum of Synthesized Polysulfide

びFD-MS (mass spectroscopy) の結果から S₁ のシグナルは無視できるものとした。これらのシグナルの面積と各スルフィドの分子量から概略組成として、S₂: 8.3 wt%, S₃: 24.5 wt%, S₄: 33.5 wt%, S₅: 16.4 wt%, S₆: 10.0 wt%, S₇: 3.9 wt%, S₈: 2.1 wt%, S₉: 1.3 wt%, 平均硫黄架橋数として 4.5 が求められた。また、この液状生成物の元素分析から C: 35.4 wt%, H: 6.7 wt% が、XRF 分析から S: 57.7 wt% (H + C + S = 99.8 wt%) が得られた。H/C 原子比は 9/4 にほぼ等しく、上記の ¹H-NMR の結果と符合する。S: 57.7 wt% から平均硫黄架橋数として 4.8 が得られ、上で述べた ¹H-NMR からの結果とほぼ一致する。こうして得られた各触媒でのポリスルフィドの平均硫黄架橋数は 4.5~5.5 の範囲にあった。

4. 考 察

イソブテン、硫化水素、および硫黄からポリスルフィドへの反応は各種の固体塩基触媒によって促進され、液体アミン触媒 DCHA とほぼ同等の収量で、ほぼ同様の硫黄架橋数分布のジ-*t*-ブチルポリスルフィドが得られた。この反応ではまず固体塩基触媒上でイソブテンに硫化水素が Markovnikov 則に従って付加して¹⁷⁾ *t*-ブチルチオールが生成し、ついでチオール 2 分子と硫黄が反応してスルフィドと硫化水素が生成するものと考えられる。これをまとめて Eqs. (1) と (2) で表す。

バッチ反応器でのイソブテンと硫化水素のみの反応（硫黄なし）では微量のチオールとモノスルフィドが検出されたが、全体として反応がほとんど進まなかったこと、また熔融硫黄にイソブテンと硫化水素を吹き込む形式のセミバッチ式反応器でポリスルフィドが生成し、ガス中にチオールが極微量しか検出されなかったことから、Eq. (2) の反応は Eq. (1) の反応に比べて著しく早く進むものと考えられる。Eq. (2) は量論的に表したものであるが、幾つかの段階を経て最終的なポリスルフィド混合物を与えることになる。Eq. (2) の反応に関連して、Vineyard^{18),19)} はブチルアミンを用いた *t*-ブチルチオールとスラリー状の硫黄との反応で、極性溶媒メタノール中 63℃ ではトリスルフィド (S₃) が、非極性溶媒塩化エチレン中 25℃ ではテトラスルフィド (S₄) が選択的に合成されることを報告している。彼の反応機構では、チオール (RSH) にアミン (B:) が付加してチオレート ([RS⁻BH⁺] または [RS^{δ-}-H^{δ+}B]) が生成し、チオレートが求核的に元素硫黄 S₈ と反応して開環させ、アルキル水素ポリスルフィド (RS_nH) が生成する。RS_nH が [RS⁻BH⁺] と反応してジアルキルスルフィド (RS_nR) と硫化水素を生成し、(B:) が遊離する。初期生成ポリスルフィドがランダムに [RS⁻BH⁺] と反応して硫黄架橋数の小さなポリスルフィドが生成し、その反応条件（温度、共存溶媒）での架橋数分布になる。固体塩基触媒上でも同様に、塩基点に吸着したチオールが硫黄を開環させ、さらにチオールと反応してジアルキルポリスルフィドと硫化水素を生成する機構で反応するものと考えられる。

本研究で選択した反応条件では、硫黄架橋数は3~9の範囲に分布し、平均架橋数は5を目標とする原料仕込み組成にはほぼ見合う4.5~5.5であった。ここでの反応はVineyard^{(18), (19)}の反応より高温の125℃での熔融硫黄との反応であり、生成ポリスルフィドの硫黄架橋数の分布はほぼ平衡に近いものと考えられる。したがって、硫黄架橋数分布を変えるには、原料硫黄の量を変えることによって可能であると考えられる。

Fig. 5 からわかるように、アルカリ土類金属担持アルミナ触媒ではいずれの金属でも担持量約0.3 mmol/g-Al₂O₃でポリスルフィド収量はほぼ一定値に達し、それ以上では濃度が増えても収量の増加は見られなかった。カリウム担持アルミナ触媒についても担持量約0.5 mmol/g-Al₂O₃で収量は一定に達し担持量に対する収率の変化傾向は同様であった(Fig. 4)。ここで、アルカリ土類金属酸化物がアルミナ表面に単分子層を作る濃度を求めてみる。アルカリ土類金属酸化物結晶は岩塩型構造であり、例としてMgOの場合、格子定数は $a = 4.2112 \text{ \AA}^{(20)}$ 、単位格子に含まれるMgOは4個である。分子体積は $4.2112^3/4 = 18.67 \text{ \AA}^3$ である。比表面積256 m²/gのAl₂O₃の表面を単分子層で覆うMgOの分子数は $256/(18.67^{2/3} \times 10^{-20} \times 6.02 \times 10^{23}) \times 10^3 = 6.0 \text{ mmol/g-Al}_2\text{O}_3$ として得られる。同様にCaO ($a = 4.8105$)⁽²⁰⁾, SrO ($a = 5.1602$)⁽²⁰⁾, およびBaO ($a = 5.5230$)⁽²⁰⁾についてもそれぞれ4.6, 4.0 および3.5 mmol/g-Al₂O₃の値が得られる。これらの値は金属濃度の増加に伴って収率が増加して一定値に達する濃度よりはるかに大きい。したがって、これらの触媒系では金属酸化物がアルミナ表面を覆うよりはるかに低担持量で収量は一定となり、さらに担持量を増やしても収量の向上は見込めないことになる。また、Table 4 からわかるように亜鉛担持アルミナ触媒でもアルカリまたはアルカリ土類金属酸化物担持アルミナ触媒と同等の収量が得られ、金属種によらず担持量がほぼ同じであればほぼ同等のポリスルフィド収量が得られている。これらの事実を説明するためには、非担持酸化物触媒および担体を変えて調製した触媒での反応実験と、担持金属の分散状態など触媒性状の測定などが必要と考えられる。

各種触媒についてのポリスルフィド収量とCO₂の化学吸着量(@100℃)の関係をまとめてFig. 12に示す。CO₂の化学吸着量は触媒の全塩基量に対応すると考えられるが、Fig. 12 からわかるようにアルカリ金属担持アルミナ触媒のCO₂吸着量とポリスルフィド収量には明確な相関は見られない、しかしポリスルフィド収量については

の順で、CO₂吸着量については

の順で大きく、両者の序列はほぼ一致している。MgO系触媒についてもCO₂吸着量とポリスルフィド収量の相関は見られない。しかし、ここで使用した塩基触媒MgO(JRC-MGO-1)は比表面積の小さなものではあるが、それと比較するとMgO担持アルミナ触媒の方がCO₂吸着量とポリスルフィド収量ともに大きく、表面積の大きなアルミナ上に担持することによ

Fig. 12 Relationship between Polysulfide Yield and Amount of CO₂ Adsorption on Various Catalysts

て分散状態の良い触媒が得られたものと考えられる。また、上述のポリスルフィド収量が一定になる濃度はMgO系触媒ではイオン交換法で調製したIE0.3 mmol MgO/Al₂O₃の担持量にほぼ一致する(Fig. 5 および Table 4)。ここで、液体アミン触媒DCHAとほぼ同等のポリスルフィド収量が得られるIE0.3 mmol MgO/g-Al₂O₃触媒上の塩基量(CO₂吸着量)とDCHAの塩基量との比較を試みる。DCHAでは1分子が一つの塩基点と考えられ、バッチ反応実験での触媒量0.021 gは塩基量0.12 mmol/batchに相当する。触媒量0.50 gのIE0.3 mmol MgO/g-Al₂O₃のCO₂吸着量はTable 3から0.075 mmol/batchで、DHCAの塩基量にオーダーでは一致する。

5. 結 論

イソブテン、硫化水素および硫黄からのジ-*n*-ブチルポリスルフィドの合成反応を固体塩基触媒であるアルカリ金属またはアルカリ土類金属酸化物をアルミナに担持した触媒上で調べ、以下の結果が得られた。

- (1) アルカリ金属およびアルカリ土類金属酸化物触媒は液体アミン触媒ジシクロヘキシルアミンにほぼ匹敵する活性を示した。
- (2) アルミナにアルカリ金属またはアルカリ土類金属を担持すると、ポリスルフィド収量は増加するが、アルカリ金属(Kについて実施)では約0.5 mmol/g-Al₂O₃、アルカリ土類金属では約0.3 mmol/g-Al₂O₃でほぼ一定の値となり、それ以上担持量を増やしても収率の増加は見られなかった。
- (3) 一定のポリスルフィド収量の得られる担持量で比較してアルカリ金属、アルカリ土類金属とも金属種によるポリスルフィド収量に大きな差は見られなかった。
- (4) 固体塩基触媒での生成ポリスルフィドの硫黄架橋数は3から9まで分布し、平均架橋数は4.5から5.5で、液体アミンでの生成ポリスルフィドとほぼ同等の性状であることがわかった。
- (5) 反応原料にポリスルフィドを加えると、ポリスルフィド生

成反応は著しく促進された。これはポリスルフィドの添加により熔融硫黄との混和相を形成し、原料ガスの溶解度が増すためと考えられる。

(6) ポリスルフィド生成の反応は、まずイソブテンと硫化水素から ι -ブチルチオールが生成し、ついで ι -ブチルチオールと硫黄が反応してポリスルフィドが生成するものと考えられ、後段の反応は前段に比較して著しく早く進むものと考えられる。

References

- 1) Yamada, S., Qian, W., Ishihara, A., Wang, G., Li, L., Kabe, T., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **44**, (4), 217 (2001).
- 2) Qian, W., Yamada, S., Ishihara, A., Ichinoseki, M., Kabe, T., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **44**, (4), 225 (2001).
- 3) Emmanuel, F. A., U.S. Pat. 5442123 (1995).
- 4) Pennwalt Corp., Jpn. Tokkyo Koho(B2) JP03-29787 (1989).
- 5) Elf Atochem North America Inc., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP05-194372 (1993).
- 6) Elf Atochem Societe Anonyme, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP11-255738 (1999).
- 7) Koyama, Y., Nakazawa, H., Yamashita, T., Moriyama, H., U. S. Pat. 4564709 (1986).
- 8) Pennwalt Corp., Jpn. Tokkyo Koho(B2) JP06-70002 (1994).
- 9) Edwin Cooper & Company Ltd., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP53-52510 (1978).
- 10) The Lubrizol Corp., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP55-38820 (1980).
- 11) Dainippon Ink & Chemicals, Inc., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP2000-290247 (2000).
- 12) Hattori, H., *Chem. Rev.*, **95**, 537 (1995).
- 13) Hattori, H., "Kikankagakusousetsu No. 41, Koujikinou-shokubai," ed. by Chemical Society of Japan, Gakkai-shuppan Center, Tokyo (1999), p. 46.
服部 英, 季刊化学総説 No. 41, "高次機能触媒," 日本化学会編, 学会出版センター, 東京 (1999), p. 41.
- 14) Nakata, S., Sohma, M., Nagaoka, K., Asaoka, S., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **30**, (5), 301 (1987).
- 15) "The Aldrich Library of ^{13}C and ^1H FT-NMR Spectra Edition I," Aldrich Chemical Company Inc., Milwaukee (1993), p. 431C and p. 432A.
- 16) Grant, D., Van Wazer, J. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3012 (1964).
- 17) Jones, S. O., Reid, E. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2452 (1938).
- 18) Vineyard, B. D., *J. Org. Chem.*, **31**, 601 (1966).
- 19) Vineyard, B. D., *J. Org. Chem.*, **32**, 3833 (1967).
- 20) The Chemical Society of Japan, "Kagakubenran Kisohen II," Maruzen, Tokyo (1984), p. 697.
日本化学会編, "化学便覧 基礎編 II," 丸善, 東京 (1984), p. 697.

要 旨

イソブテン、硫化水素および硫黄からのジ- ι -ブチルポリスルフィドの合成 (第1報) アルカリ金属およびアルカリ土類金属担持アルミナの性能

山田 滋^{†1), †2)}, 平沢佐都子^{†1)}, 栗野 剛^{†1)}, 平林一男^{†1)}, 銭 衛華^{†1)}, 石原 篤^{†1)}, 加部利明^{†1)}

^{†1)} 東京農工大学工学部化学システム工学科, 184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16

^{†2)} 大日本インキ化学工業(株), 314-0193 茨城県鹿島郡神栖町大字東深芝 18

イソブテン、硫化水素および硫黄からのジ- ι -ブチルポリスルフィドの一段合成反応を、主としてアルカリ金属またはアルカリ土類金属酸化物触媒等の固体塩基触媒上でを行い、それらの性能を液体アミン触媒ジシクロヘキシルアミンと比較した。アルカリ金属またはアルカリ土類金属触媒は γ -アルミナにアルカリ金属またはアルカリ土類金属の硝酸塩を担持して調製した。反応はオートクレープを用いたバッチ式反応器と、硫黄と触媒をオートクレープに入れ熔融硫黄中にイソブテンと硫化水素をバブルさせる方式のセミバッチ式反応器を用いて、温度 120～135℃、圧力 0.3～3 MPa の条件下で行った。得られた生成物を質量分析計、蛍光 X 線分析計、HPLC, FT-IR, ^1H -NMR およ

び ^{13}C -NMR を用いて分析した。固体塩基触媒ではほぼ液体アミン触媒と同等またはそれ以上のジ- ι -ブチルポリスルフィド収量が得られた。生成ポリスルフィドは 3～9 の硫黄架橋数分布を持ち、平均架橋数は 4.5～5.5 で、液体アミン触媒の場合とほぼ同等であった。ポリスルフィド収量は、カリウム担持触媒では約 0.5、アルカリ土類金属では約 0.3 mmol/g- Al_2O_3 の担持量ではほぼ一定値に達し、それ以上約 1.5 mmol/g- Al_2O_3 までは担持量を増やしても収量の増加は見られなかった。また、反応系にポリスルフィドを加えると反応が著しく促進されることを見出した。