アルミナ触媒による硫化カルボニルの加水分解反応

(昭和42年8月9日受理)

難波 征太郎・斯波 忠夫^{*1}

アルミナ触媒による硫化カルボニルの加水分解反応を行なったところ、非常に高い活性を示し、反応温度 250°C, W/F 0.264 sec·g-cat/ml の条件において未反応の硫化カルボニルは検出されなかった。この加水分解反応の速度は硫化カルボニルに1次であった。触媒粒径が反応速度に影響を及ぼすことから、細孔内拡散の影響が現われていると考察された。

アルミナ以外の二、三の触媒についても検討した。塩基触媒は硫化カルボニルの加水分解反応に対し高い活性を示すが、酸触媒はほとんど活性を示さないことから、アルミナは塩基触媒として作用しているのではないかと推察される。

アルミナ触媒で他のイオウ化合物の反応を行なわせたところ、二硫化炭素は加水分解し、その反応速度は二硫化炭素に1次であった。硫化ジエチルおよびチオフェンは加水分解はしなかった。

1 緒 言

気体の接触脱硫法には、水素化法と加水分解法などがある。加水分解法は過剰の水を除去することが容易であり、水素が存在しない場合にもそれを加える必要がなく、しかもオレフィンなどの水素添加されやすい物質の損失がないという点で水素化法よりも優れている。そこで二酸化炭素やオレフィンなどの不純物である硫化カルボニルに着目し、その加水分解反応を取り上げてみた。硫化カルボニルの脱硫反応は古くから行なわれており、舟阪らの報告¹⁾、稲葉らの報告²⁾、いくつかの工業的プロセス³⁾などがあるが、これらでは速度論的な検討はあまり行なわれていない。それゆえ、本研究においては、より基礎的な検討を加えることにした。

2 実 験

2.1 試 料

反応に用いた硫化カルボニルは、二酸化炭素と二硫化炭素からアルミナ触媒を用いて生成させた。未反応二酸化炭素はカセイソーダで、二硫化炭素は -40°C のトラップでそれぞれ除去した。

二硫化炭素、硫化ジエチル、チオフェンは市販特級品をそのまま用い、水は純水を用いた。

2.2 触 媒

アルミナ：住友乾燥用活性アルミナを 8~20 mesh にしたものを使用

Pd-Al₂O₃：パラジウムが 1 wt% になるように塩化パラジウムをアルミナに添加し、水素気流中 400°C, 2 時間還元し使用した。

シリカアルミナ：共沈法によるもので、アルミナが 60 wt% のもの。

ソーダライム：市販のもの。

水酸化マグネシウム：塩化マグネシウムとカセイソーダより生成したもので、水洗後 200°C で乾燥した。

リン酸シリカゲル：含浸法により 20 wt% のリン酸を添加し、250°C で焼成した。

2.3 実験装置および操作

装置は流通式のものを用い、キャリアーガスには水素を使用した。硫化カルボニルはその生成流路より直接とり、水および他のイオウ化合物はマイクロフィーダーにより送入した。硫化カルボニルの加水分解については、主として反応温度 130~310°C, 硫化カルボニル分圧 1/30 atm, 水分圧 4/30 atm, W/F 0.033~0.350 sec·g-cat/ml で行なった。

2.4 分 析

分析はすべてガスクロマトグラフィーによった。硫化カルボニル、硫化水素、二酸化炭素、二硫化炭素の分析は、ガラス製のヘキサデカンカラム 3 m を用い、常温で水素をキャリアーガスとし、硫化ジエチル、エチルメルカプタン、チオフェン、エチレン、硫化水素の分析には、ステンレス製のポリエチレングリコールカラム 2 m を用い、40°C で水素をキャリアーガスとして行なった。

3 実験結果および考察

3.1 アルミナ触媒による硫化カルボニルの加水分解反応

アルミナ触媒による硫化カルボニルの加水分解の反応速度は極めて大で、生成物としては硫化水素、二酸化炭素が検出され、メタン、一酸化炭素などの副生成物は検出されなかった。

3.1.1 活性の経時変化 反応温度 150°C および 230°C における活性の経時変化を示したものが図1である。150°C では7時間に転化率が約 3% 低下するが、230°C では低下はみられない。

図1 活性の経時変化

○：アルミナ 反応温度 150°C, W/F 0.176 sec·g-cat/ml
 ●：アルミナ 反応温度 230°C, W/F 0.066 sec·g-cat/ml
 △：Pd-Al₂O₃ 反応温度 140°C, W/F 0.456 sec·g-cat/ml

*1 Seitarō NAMBA, Tadao SHIBA 東京工業大学：東京都目黒区大岡山。

1) 舟阪ら, 工化, 46, 403(1943); 50, 65, 105, 122(1947).

2) 稲葉ら, 工化, 61, 1461 (1958).

3) A. L. Kohl, F. C. Riesenfeld, "Gas Purification", McGraw-Hill (1960) p. 443.

このアルミナに 1 wt% のパラジウムを添加した触媒を用いた場合も図 1 に示した。5 時間以後は一定の転化率を与えた。この場合メタネーションは検出されなかった (230°C 以上ではメタネーションが起こる)。パラジウムの添加により活性は低くなるが、活性の経時的低下は起こらない。活性低下は硫化カルボニルまたは原料ガス中の極めて微量の二硫化炭素が分解してイオウを生成させるために起こると考えられるが、水素化活性のあるパラジウムはこれを除くものと推察される。初期における Pd-Al₂O₃ 触媒の活性増加については後に考察する。230°C では活性の経時的低下が見られないのは、この実験からは明らかでないが、イオウの飽和蒸気圧が関係しているのではないかと考えられる。

3.1.2 硫化カルボニル加水分解反応の速度 反応温度 230°C における、転化率に対する硫化カルボニルおよび水分圧の影響を示したものが図 2 である。図 3 は 1 次反応速度式のプロットである。図 2, 図 3 の結果より、硫化カルボニル加水分解の反応速度は硫化カルボニルに 1 次として表わせる。

図 2 硫化カルボニルおよび水分圧の影響

○: 硫化カルボニル分圧を変化, 水分圧一定
△: 水分圧変化, 硫化カルボニル分圧を一定

図 3 1 次反応速度式のプロット

活性化エネルギーは 220~330°C で約 2.9 kcal/mol であった。この値は Pd-Al₂O₃ 触媒を用いた場合の活性化エネルギー約 8 kcal/mol (130~200°C) に比して著しく小さいものである。

3.1.3 触媒粒径の影響 アルミナ触媒による反応はその速度

図 4 触媒粒径の影響

○: 20~30 mesh, △: 10~20 mesh, ◇: 8~10 mesh

が極めて大であり、活性化エネルギーは Pd-Al₂O₃ 触媒のものに比して著しく小さいところから、細孔内の拡散が反応速度に影響をおよぼしている可能性がある。そこでこれを調べるために粒径の異なる 3 種類 (8~10, 10~20, 20~30 mesh) のアルミナ触媒の活性を求め、Arrhenius プロットを行なったものが図 4 である。高温側では明らかに粒径の影響が表われている。高温側における活性化エネルギーは約 2.8 kcal/mol で、低温側における 6.1 kcal/mol の約 1/2 である。

細孔内拡散律速の場合、同じ触媒で粒径のみを変えたときその反応速度 (r) の比は有効係数の比になり、粒径 (R) の比は Thiele モジュラスの比になる⁴⁾。

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{r_1}{r_2} = b \quad (1)$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{R_1}{R_2} = a \quad (2)$$

ただし、 E_j : 有効係数

m_j : Thiele モジュラス

$$m_j = R_j \sqrt{k_0/D_j} \quad (3)$$

D_j : 有効拡散係数

k_0 : 表面反応速度定数

a, b : 定数

添字 j (1, 2) は粒径の異なる触媒を示す。

Thiele モジュラスと有効係数の関係は (4) 式で表わされる⁵⁾。

$$E_j = \frac{3}{m_j^2} (m_j \coth m_j - 1) \quad (4)$$

(1), (2), (4) 式より (5) 式が求まる。

$$am_2 \coth (am_2) - 1 = ba^2 (m_2 \coth m_2 - 1) \quad (5)$$

a, b を実測し (5) 式より m_2 , そして (4) 式より E_2 が求まる。

本研究においてもアルミナ触媒による反応は細孔内拡散律速であると考え、230°C における各粒径においての有効係数および

表 1 各粒径における有効係数と Thiele モジュラス

触媒の平均粒径(mm)	m	E	見かけの E
2.18	13	0.22	0.32
1.30	8	0.34	0.52
0.70	4	0.56	0.95

4) Hougen, *Reaction Kinetics in Chemical Engineering*, Chem. Eng. Prog. Monograph. Series, 47, No.1 (1951).

5) E. W. Thiele, *Ind. Eng. Chem.*, 31, 916 (1939).

Thiele モジュラスを上記の手続きにより算出してみた。結果を表1に示す。表1における見かけの E とは、低温における Arrhenius プロットを 230°C まで補外し、それを $E=1$ における反応速度であるとして求めた。

細孔内拡散律速の場合に、触媒表面の有効係数が小さくなると ($E < 0.2$) 触媒粒径と反応速度は反比例する。 230°C における結果について粒径および速度定数の逆数をプロットしたものが図5の破線である。粒径と速度定数は反比例しているとは言えない。これは表1に示すように E がそれほど小さくないためであろう。

図5 反応速度と粒径の関係

△：実測値，○：補正値

粒径と見かけの反応速度定数との関係は、 $m > 3$ のときには $\coth m \approx 1$ であるから、(3)、(4) 式および $E_j = k_j/k_0$ なる関係から (6) 式のようになる。

$$R_j = C \left(1 - \frac{1}{m_j} \right) \cdot \frac{1}{k_j} \quad (6)$$

ただし C ：温度のみによる定数 ($3\sqrt{D_1 k_0}$)

m が十分大であれば R と $1/k$ は比例するが、本反応における m は十分大とは言えないので、 $1/k$ に $(1-1/m)$ の補正を加えてプロットを行なった (図5の実線)。よい比例関係をもつ。

3.1.4 キャリヤーガスとしてオレフィンを用いた場合 オレフィンとしてイソブチレンを用いた。水素をキャリヤーガスとし、途中でオレフィンに変え、再び水素にもどした。その結果を図6に示した。キャリヤーガスとしてオレフィンを用いた場合、転化

図6 キャリヤーガスとしてオレフィンを用いた場合の影響

○：反応温度 230°C ，△：反応温度 310°C ，◇：反応温度 350°C
白×の符号は水素，黒ぬりのものはオレフィンを用いた場合。

率は水素の場合より低い。これは細孔内の有効拡散係数が小さくなるためであろう。 230°C においては活性の経時的低下を起こすが、 310°C 、 350°C においては初期のみに低下がみられ、以後一定の活性を示す。オレフィンにキャリヤーガスに用いたための活性低下は 230°C におけるよりも 310°C の方が小さい。しかし 350°C においては 310°C の場合と同程度である。

3.2 各種触媒による反応

各種触媒を用い、反応温度 250°C ，硫化カルボニル分圧 $1/30$ atm，水分圧 $4/30$ atm， W/F $0.264 \text{ sec} \cdot \text{g-cat/ml}$ の条件で反応を行なわせたところ表2に示す結果を得た。

塩基性触媒である水酸化マグネシウム、ソーダライムは高い転化率を与え、酸性触媒であるリン酸シリカ、シリカアルミナでは零に近い転化率である。したがってアルミナは塩基として作用しているのではないかと推

表2 各種触媒の活性

触 媒	転 化 率
アルミナ	99% 以上
水酸化マグネシウム	50%
ソーダライム	60%
シリカゲル	0%
リン酸-シリカゲル	0%
シリカアルミナ	0.5% 以下

察される。図1における $\text{Pd-Al}_2\text{O}_3$ 触媒の活性の経時変化における初期の活性増加は、パラジウムの添加が塩化パラジウムによるため、還元後にアルミナの上に塩素が残る被毒していたものがぬけていくためとすれば理解できる。

3.3 アルミナ触媒による他のイオウ化合物の反応

3.3.1 二硫化炭素の加水分解反応 二硫化炭素の加水分解生成物としては、炭酸ガス、硫化水素、硫化カルボニルが得られた。この反応に対してもアルミナ触媒は高い活性を示した。図7、図8は二硫化炭素分圧の影響および1次反応速度式のプロットを示したものである。図より二硫化炭素消失速度は二硫化炭素分圧に1次である。活性化エネルギーは約 9.6 kcal/mol であった。

図7 二硫化炭素分圧の影響

図8 1次反応速度式のプロット

3.3.2 硫化ジエチルの分解反応 キャリヤーガスに水素を用い硫化ジエチルに水蒸気を加え反応を行なわせたところ、生成物としてエチレン、エチルメルカプタン、硫化水素が得られ、加水分解は起こらず単に分解反応だけであった。つぎに水を加えずに分解反応を行なわせたところ、活性は大いに増大し、図9に示す結果が得られた。 W/F は約 $0.4 \text{ sec} \cdot \text{g-cat/ml}$ であったが、 410°C 以上ではほとんど 100% の転化率で硫化水素が生成した。

図9 生成ガス中のイオウ化合物の組成

○：硫化ジエチル，△：エチルメルカプタン，●：硫化水素

3.3.3 チオフェンの反応 チオフェンは 450°C においても分解および加水分解は起こさなかった。

4 結 論

アルミナ触媒による硫化カルボニルの加水分解反応は、低温に

おいてはわずかの活性低下を起こすが、高温では低下しない。反応速度は硫化カルボニル分圧に1次であり、つぎに上げる理由より細孔内の拡散の効果が表われていると考えられる。

- (1) 反応速度が大きい。
- (2) 粒径が活性に対して影響をおよぼす。
- (3) Arrhenius プロットが曲がり、高温側における活性化エネルギーは低温におけるものの約 1/2 である。
- (4) 粒径と、速度定数に補正を加えたものが反比例する。

キャリヤーガスとしてオレフィンを用いると、反応速度は水素を用いた場合に比して小さくなる。そしてわずかに活性の経時的低下を起こす。

アルミナは塩基として作用していると推察される。

アルミナ触媒による二硫化炭素の加水分解反応の速度は、二硫化炭素分圧に1次であり、活性化エネルギーは 9.6 kcal/mol である。

硫化ジエチルはアルミナ触媒で加水分解を起こさないが、エチレンと硫化水素に分解し、水が存在しない場合の方がその速度は大きく、 410°C 以上では約 100% 分解を起こす。

チオフェンは反応しない。以上をまとめたものが表3である。

表3 イオウ化合物の反応性

反 応 物 質	反 応	反応速度
硫化カルボニル	加水分解	大
二硫化炭素	"	中
硫化ジエチル	分 解	中
チ オ フ ェ ン	反応せず	

界面活性剤非水溶液中への水の可溶化の溶媒および活性剤による変化

(昭和42年7月13日受理)

石川 達雄^{*1}・北原 文雄^{*2}

界面活性剤非水溶液中への水の可溶化状態や機構を知り、また可溶化の溶媒依存性、活性剤依存性について一般的関係を得る目的で、種々の無極性溶媒、油性界面活性剤を用い、可溶化した水の蒸気圧の温度変化を測定した。水の蒸気圧の添加水量による変化から可溶化限界量を、蒸気圧の温度変化から可溶化熱を求めた。

可溶化限界量の大きさは、同じ溶媒では Aerosol OT > ドデシルアンモニウム塩 > ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテルの順であり、非イオン性活性剤では酸化エチレン基数の順であった。Aerosol OT については、可溶化限界量と溶媒の溶解パラメーターとの間に極小が見出され、この関係はミセルの会合数と溶解パラメーターとの関係に対応した。非イオン活性剤についてはこうした関係は認められなかった。これは、会合数が水の可溶化によって変化するためであろう。可溶化熱はどの場合も、可溶化水量により変化し、いずれも可溶化限界量で水の蒸発熱に近づく。可溶化熱の大きさの順はテトラクロルエチレン溶液では Aerosol OT > ドデシルアンモニウム塩 ≈ 非イオン活性剤の順になった。可溶化熱の可溶化水量による変化から水の可溶化機構を推論した。

1 緒 言

界面活性剤非水溶液の最も重要な性質の一つは水などの極性物質を可溶化することである。たとえば、ドライクリーニングに使用する界面活性剤の非水溶液に水を可溶化すると水溶性汚れの洗浄力が増し、その洗浄力と水の可溶化状態とは密接な関係がある

ことが知られている¹⁾。

界面活性剤非水溶液中での水の可溶化に関する研究はいくつか報告²⁻⁶⁾されているが、これらはただ一種類の溶媒または活性剤

- 1) G. P. Fulton, J. C. Alexander, A. C. Lloyd, M. Schwartz, *ASTM Bull.*, 192, 63 (1953).
- 2) M. B. Mathews, E. Hirschhorn, *J. Colloid Sci.*, 12, 465 (1957).
- 3) L. Arkin, C. R. Singleterry, *ibid.*, 4, 537 (1949).
- 4) J. G. Honig, C. R. Singleterry, *J. Phys. Chem.*, 58, 201 (1954).
- 5) J. G. Honig, C. R. Singleterry, *ibid.*, 60, 1108 (1956).

*1 Tatsuo ISHIKAWA 千葉大学文理学部化学教室：千葉市弥生町。

*2 Ayao KITAHARA 東京理科大学工学部工業化学教室：東京都新宿区神楽坂。