(日本化学会誌, 1979, (12), p. 1662~1667)

© 1979 The Chemical Society of Japan

アルミナ触媒上の気相加水分解反応における 硫化カルボニルと二硫化炭素の反応性

(1979 年 3 月 3 日 受理)

秋元 正道*・I. G. DALLA LANA**

アルミナ触媒上の気相加水分解反応における COS と CS₂ の相対的反応性が 230°C において測定され、これを支配する因子が考察された。すなわち、総括的反応性比 $k_{\text{COS}}K_{\text{COS}}/k_{\text{CS}_2}K_{\text{CS}_2}$ (k, K はそれぞれ表面反応速度定数と吸着平衡定数) は、初期速度法では 6.49、これら硫黄化合物の共加水分解法では 7.35、および COS 経由の CS₂ の CO₂ への逐次的加水分解反応の数学的解析法では 6.15 あるいは 29.9 と求められた。他方、加水分解反応におよぼす CO₂ の阻害効果から吸着平衡定数の相対値 $K_{\text{COS}}/K_{\text{CS}_2}$ は 2.7 と定められ、これらの結果から、表面反応速度定数の相対値 $k_{\text{COS}}/k_{\text{CS}_2}$ はそれぞれ 2.4, 2.7, および 2.3 あるいは 11.1 と見積られた。これらの測定方法や得られた結果を考察し、総括的反応性比として 6.15~6.49、表面反応速度定数の相対値として 2.3~2.4 が妥当な値であり、反応性は COS > CS₂ であると結論した。また、反応性を支配する因子として、これらの硫黄化合物の自由分子の性質よりむしろ触媒表面上に生成する負に帯電した活性吸着種のそれが重要であると考えられた。

1 緒 言

硫化カルボニル COS や二硫化炭素 CS₂ は、石油精製^{1)~3)}、鉄や鋼の精製⁴⁾、および炭素質による SO₂ や金属硫化物の還元^{5)~6)} のさいに生成する硫黄化合物であり、また、これらは炭化水素と SO₂ の反応においても生成し^{7)~9)}、天然ガス中に含まれる H₂S を硫黄として回収除去するクラウスプロセスにおける副生成物ともなっている。したがって、同プロセスの触媒を含む反応管内でこれらの硫黄化合物を転換させる反応としては、その大きな平衡定数によっても示されるように接触の気相加水分解反応がもっとも適している。

従来の研究によると、アルミナ触媒や NaOH を添加したモリブデン酸コバルト触媒上の塩基点が COS の加水分解の活性点と考えられてきたが^{11)~13)}、それらの触媒が酸素によって被毒される結果も報告され¹³⁾、活性点や反応機構に関して統一的な結論が得られていなかった。著者らは既報^{14)~15)}において、市販のアルミナ触媒上の COS と CS₂ の気相加水分解反応を研究し、酸素による触媒の被毒、SO₂⁻ として見積られた還元点濃度と触媒活性との間の相関、ペンテンによる触媒の被毒効果が COS や CS₂ の供給濃度には関係ないが水のそれが大きくなると減少した事実、および 2-メチル-2-ブテンの 2-メチル-1-ブテンより強い被毒作用などの結果から、いわゆる塩基点というより還元点が重要な活性点であり、この活性点上に吸着して負に帯電した COS 種や CS₂ 種が Lewis 酸点上に吸着して正に帯電した水と反応して加水分解されるという非競争的吸着機構に基づく反応機構を提出し、また

* 東京工業大学工学部化学工学科, 152 東京都目黒区大岡山

** Department of Chemical Engineering, University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada

- 1) F. J. O'Hara, W. M. Keely, H. W. Fleming, *Anal. Chem.*, **28**, 466(1956).
- 2) G. E. Sample, U. S. P., 2,434,868(1948).
- 3) E. E. Huxley, U. S. P., 3,358,421(1967).
- 4) F. D. Richardson, C. J. B. Fencham, *J. Iron Steel Inst., London*, **179**, 4(1954).
- 5) T. Kiaer, *Eng. Mining J.*, **155**, 88(1954).
- 6) E. P. Fleming, T. C. Fitt, *Ind. Eng. Chem.*, **2**, 2249(1950).
- 7) D. J. Cameron, D. K. Beavon, Meeting of Canadian Natural Gas Processors Association, Edmonton, Alberta, Canada (1970).
- 8) F. G. Sawyer, R. N. Hader, L. K. Hardon, E. Morningstar, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1938(1950).
- 9) J. Zawadzki, S. Ostroch, G. Kwiecinski, *Premysl Chem.*, **22**, 558(1938).

10) D. R. Stull, E. F. Westrum, G. C. Sinke, "The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds", John Wiley & Sons, Inc., New York, N. Y. (1969) p. 219, 220, 229, 230.

11) 難波征太郎, 斯波忠夫, 工化, **71**, 93(1968).

12) Z. M. George, *J. Catal.*, **35**, 218(1974).

13) M. Zdravil, *Chemisky. Prumysl*, roc. **24/29** (1974) cis 11.

14) M. Akimoto, I. G. Dalla Lana, *J. Catal.*, 印刷中.

15) 秋元正道, I. G. Dalla Lana, 日化, **1979**, 579.

CS₂ は COS を経由して CO₂ に加水分解されることも明らかにした。

一方、実際のクラウスプロセスでは、CS₂ は COS に比較してかなり加水分解されにくい結果が認められており、反応管の設計上、これらの硫黄化合物の正確な相対的反応性の測定が強く望まれている。そこで、本研究では市販のアルミナ触媒を用いて COS と CS₂ を加水分解し、これらの硫黄化合物の吸着平衡定数を含む総合的反応性比を初期速度法など 3 種類の方法で測定した。また、加水分解反応におよぼす CO₂ の阻害効果からそれら硫黄化合物の吸着平衡定数を求め、総合的反応性比の値と比較して表面反応速度定数の相対値を見積った。さらに、これらの測定方法と得られた結果を考察し、それらの硫黄化合物の反応性を支配する要因を推定した。

2 実 験

COS と CS₂ の気相加水分解反応は、通常の固定層流通法反応装置を用い、大気圧下に行なった。バイレックス製反応管、触媒の希釈剤、予熱媒体、加熱方法、および水や硫黄化合物の供給方法など、反応の方法は既報¹⁴⁾¹⁵⁾の場合と同じである。反応原料として、Matheson Co. 製の COS (純度 99.6%) と J. T. Baker Chemical Co. 製の試薬級 CS₂ を用い、前者はガスクロマトグラフィーによれば約 0.6 mol% の CO₂ を含有した。反応原料の希釈剤として用いた高純度窒素は Matheson Co. 製で純度 99.99%、H₂S や CO₂ も 99.98% 以上の純度を持ち、いずれもそのまま実験に用いた。

また、本研究で用いたアルミナ触媒は、Kaiser Aluminum and Chemical Sales, Inc. 製の KAS-201 アルミナを 28~35 メッシュに粉碎したもので、その比表面積は 380 m²/g、典型的な組成は既報¹⁵⁾に示した。反応生成物の分析はガスクロマトグラフィーを用いて行ない、キャリアーガスとしてヘリウム、分離カラムとしてボラパック R (80~100 メッシュ, 1.8 m) と同 S (80~100 メッシュ, 0.6 m) を直列に接続したものを 90°C で用いた。

反応温度は触媒上への硫黄の堆積を防ぐために 230°C とし、反応原料の全供給速度はつねに 500 NTP ml/min、その組成は COS, CS₂ 1~4 vol%, H₂O 9~10 vol% であり、この反応条件下では触媒活性におよぼす外部および細孔内の拡散の影響は無視し得た¹⁴⁾¹⁵⁾。反応は、室温で窒素を 500 NTP ml/min、10~15 分間流して反応管内の酸素を除いたのち、所定の温度に昇温して開始した。KAS-201 アルミナ触媒は、たとえば 230°C において COS 3.0 vol% と H₂O 10.2 vol% を含む反応原料を供給した場合、30 分および 1 時間後の COS の転化率がそれぞれ 20.0% および 20.2% であったように、触媒活性の経時変化はほとんどなく、反応開始後 1 時間以内にはほぼ一定な活性に到達し、この活性は以後数時間以上持続した。

副反応は微量の硫黄の生成以外ほとんど観察されず、炭素の収率はつねにほとんど 100% であり、触媒の硫化も認められなかった。また、加水分解反応で生成する H₂S の収率は、ガスクロマトグラフィーの分析カラムでのテーリングにより物質収支から予想される値よりつねに少し小さいが、必ずしも研究目的の議論の対象ではないので表への記載は省略した。

3 結 果

3.1 反応速度式と CO₂, H₂S の阻害効果

緒言に述べたように、COS や CS₂ は非競争的吸着機構に基づく反応機構にしたがって加水分解されるが、反応に関与する水の吸着種が解離型か非解離型のいずれか明らかにされなかった¹⁴⁾¹⁵⁾。しかし、Lewis 酸点上に吸着した水分子が解離すると生成したヒドロキシル基や塩基点と結合したプロトンの正の帯電がいずれも減少し、負に帯電した硫黄化合物吸着種との反応性が減少すると思われるので、非解離型吸着水の関与を考え、かつ 230°C における反応次数が、原料供給濃度を 1 vol% から 10 vol% まで大幅に変化させても、COS や CS₂ に関してはほぼ 1 次、水のそれはほぼ 0 次 (>0) でもあった結果から、つぎの反応速度式が提出された¹⁴⁾¹⁵⁾。

$$r_i = k_i \left(\frac{K_i C_i}{1 + K_i C_i} \right) \left(\frac{K_w C_w}{1 + K_w C_w} \right) \quad (2)$$

ここで、

i : COS あるいは CS₂, W : H₂O

r_i : COS, CS₂ のそれぞれ CO₂ あるいは COS と CO₂ への初期加水分解速度

k_i : i の表面反応速度定数

K_i, K_w : i あるいは H₂O の吸着平衡定数

C_i, C_w : i あるいは H₂O の供給濃度

見かけの活性化エネルギーも、COS の場合 3.0 kcal/g-mol で CS₂ では 8.1 kcal/g-mol と決定された。

一方、COS や CS₂ の加水分解速度を測定するとき、生成物の CO₂ や H₂S がそれぞれ還元点や Lewis 酸点上に吸着して反応を阻害し、反応速度の評価に誤差を与える可能性がある。そこで、COS の反応系にそれらの酸性ガスを供給し、その阻害効果の有無を検討した。まず、アルミナ触媒上に COS と H₂O をそれぞれ 3.0 vol% および 10 vol% 含有する反応原料を供給し、230°C において定常活性に到達したのち H₂S や CO₂ を供給し、COS の転化率を測定した (表 1)。

COS の転化率をみると、H₂S を 8.1 vol% で供給しても、ほとんど阻害効果は認められない。CO₂ の場合も 3.0 vol% で供給した場合は同様であるが、約 10 vol% では COS の転化率は 32.6%→31.1% および 29.4%→28.2% と少し減少した。CS₂ の場合もその供給濃度が 2.6 vol% のとき、CO₂ が約 10 vol% で

Table 1 Inhibition effect of H₂S, and CO₂ on the hydrolysis of COS^{a)}

	Feed (vol%)				Conversion of COS (%)	
	COS	H ₂ O	CO ₂	H ₂ S	Without addition of H ₂ S or CO ₂	With addition of H ₂ S or CO ₂
b)	3.0	9.7	0	2.0	6.8	6.9
	3.0	9.9	0	4.2	6.7	6.6
	3.0	10.2	0	6.3	6.4	7.1
	3.0	9.7	0	8.1	6.4	6.4
c)	3.0	9.5	3.0	0	36.4	36.8
	3.0	9.6	10.9	0	32.6	31.1
	4.0	10.3	9.7	0	29.4	28.2

a) Cat.: KAS-201 alumina, Reaction temp.: 230°C, Diluent-N₂.

b) Contact time: $W/F=0.0112$ g-cat-hr/g-mol.

c) Contact time: $W/F=0.0523$ g-cat-hr/g-mol.

Table 2 Overall reaction rate constants for the hydrolysis of COS, and CS₂ determined by the initial rate method^{a)}

Feed (vol%)			Conversion of COS or CS ₂ (%)	Rate (g-mol/g-cat·hr)	Overall reaction rate constant ¹ k ₁ K ₁ (g-mol/g-cat·hr) ^{b)}
COS	CS ₂	H ₂ O			
3.15	0	8.7	14.1	3.93×10 ⁻¹	1.34×10 ⁻¹
0	2.54	8.9	2.3	5.19×10 ⁻²	2.07×10 ⁻²

a) Cat.: KAS-201 alumina, Reaction temp.: 230°C, Diluent-N₂, Contact time: W/F=0.0112 g-cat. hr/g-mol.

b) Concentration unit: Mole fraction (-).

Fig. 1 Linear plots

Cat.: KAS-201 alumina, Reaction temp.: 230°C

●: Equation (7), Feed: COS 3.0 vol%, CS₂ 1.0~3.3 vol%, H₂O 8.3 vol%, Diluent-N₂

○: Equation (13), Feed: CS₂ 0.9~3.4 vol%, H₂O 9.4 vol%, CO₂ 10.2 vol%, Diluent-N₂

供給されて始めて阻害効果が認められたので¹⁵⁾, COS, CS₂ 2~3 vol%, H₂O 9~10 vol% の供給濃度を用いる通常の反応条件下では、転化率を低くおさえるかぎり、生成物の H₂S と CO₂ による反応の阻害は無視でき、したがって(2)式が使用し得ると考えられた。

3.2 初期速度法による総括的反応性比の測定

3.1 に述べられたように、KAS-201 アルミナ触媒を用いた場合、230°C において COS や CS₂ の反応次数はほぼ 1 次 (0.94~1.0 次), H₂O のそれはほぼ 0 次 (0.02~0.1 次) であるので¹⁴⁾¹⁵⁾, (2)式において

$$1 + K_1 C_1 \approx 1 \quad \text{および} \quad 1 + K_W C_W \approx K_W C_W$$

とおける。これから、(2)式は $k_1 = {}^1k_1$ とおくと、つぎの近似式となる。

$$r_1 \approx {}^1k_1 K_1 C_1 \quad (3)$$

すなわち、微分反応管を用いてそれぞれの硫黄化合物の加水分解速度を測定し、総括的反応速度定数 ${}^1k_1 K_1$ を求めれば、その相対値から総括的反応性比 ${}^1k_{\text{COS}} K_{\text{COS}} / {}^1k_{\text{CS}_2} K_{\text{CS}_2}$ が得られる。予備実験によると、230°C において硫黄化合物の転化率が 15% 前後まで、反応の接触時間と同転化率との間にはほぼ直線関係が認められた。まず、アルミナ触媒上に COS を含む反応原料を供給し、

定常活性における COS の加水分解速度を測定したのち、ただちに COS を CS₂ に切りかえ、後者のそれを測定した。CS₂ の加水分解速度にも、ほとんど経時変化は認められなかった。表 2 に、これらの測定結果と触媒層の入口と出口におけるそれらの硫黄化合物の濃度の平均値を用いて計算された ${}^1k_1 K_1$ の値をまとめた。これから、総括的反応性比は

$${}^1k_{\text{COS}} K_{\text{COS}} / {}^1k_{\text{CS}_2} K_{\text{CS}_2} = 1.34 \times 10^{-1} / 2.07 \times 10^{-2} = 6.49$$

3.3 共加水分解法による総括的反応性比の測定

(1)の反応方程式が示すように、COS の加水分解速度は CO₂ の生成速度に等しい。CS₂ の場合では COS と CO₂ が生成するので¹¹⁾¹⁵⁾, COS の反応系に CS₂ を導入すると CO₂ の生成速度は増大する。そこで、この CO₂ の生成速度の増分から、これら硫黄化合物の反応性比を決定した。

(2)式から、 $k_1 = {}^2k_1$ とおくと、COS の反応における CO₂ の初期生成速度 $r_{\text{CO}_2}^0$ は

$$r_{\text{CO}_2}^0 = {}^2k_{\text{COS}} \left(\frac{K_{\text{COS}} C_{\text{COS}}}{1 + K_{\text{COS}} C_{\text{COS}}} \right) \left(\frac{K_W C_W}{1 + K_W C_W} \right) \quad (4)$$

CS₂ を導入すると、これは COS と還元点上に競争吸着するので全体の CO₂ の初期生成速度 r_{CO_2} は

$$r_{CO_2} = \left(\frac{{}^2k_{COS}K_{COS}C_{COS} + {}^2k_{CS_2}K_{CS_2}C_{CS_2}}{1 + K_{COS}C_{COS} + K_{CS_2}C_{CS_2}} \right) \left(\frac{K_W C_W}{1 + K_W C_W} \right) \quad (5)$$

ここで, ${}^2k_{CS_2}$ は $CS_2 \rightarrow CO_2$ に対応する表面反応速度定数である。
(4), (5)式から

$$\frac{r_{CO_2}}{r_{CO_2}^0} = \left(\frac{1 + K_{COS}C_{COS}}{1 + K_{COS}C_{COS} + K_{CS_2}C_{CS_2}} \right) \times \left\{ 1 + \left(\frac{{}^2k_{CS_2}K_{CS_2}}{{}^2k_{COS}K_{COS}} \right) \left(\frac{C_{CS_2}}{C_{COS}} \right) \right\} \quad (6)$$

ここで, $1 + K_{COS}C_{COS} \div 1$, $1 + K_{COS}C_{COS} + K_{CS_2}C_{CS_2} \div 1$ とおけるので(6)式は

$$\frac{r_{CO_2}}{r_{CO_2}^0} \div 1 + \left(\frac{{}^2k_{CS_2}K_{CS_2}}{{}^2k_{COS}K_{COS}} \right) \left(\frac{C_{CS_2}}{C_{COS}} \right) \quad (7)$$

すなわち, 微分反応管を用いて測定された CO_2 の生成速度の比と CS_2 と COS の供給濃度の比との間には直線関係があり, その直線の勾配から総括的反応性比 ${}^2k_{COS}K_{COS}/{}^2k_{CS_2}K_{CS_2}$ が求められる。図1に $230^\circ C$ における(7)式の直線プロットを示した。ここで, COS の転化率は 5~6% である。このようにして

$${}^2k_{COS}K_{COS}/{}^2k_{CS_2}K_{CS_2} = 7.35$$

3.4 CS_2 の逐次的加水分解反応の数学的解析

CS_2 の CO_2 への加水分解は, (1)の反応式に示されるように, COS を経由して進行するので¹⁵⁾, $CS_2 \rightarrow COS$ と $COS \rightarrow CO_2$ に対応する表面反応速度定数をそれぞれ ${}^1k_{CS_2}$, ${}^1k_{COS}$ とすると, それぞれの反応過程の平衡定数が $10^3 \sim 10^4$ と非常に大きくて逆反応が無視でき(1), かつ反応生成物による阻害が無視し得た(3.1)ので, つぎの二式が炭素の収支から成立する。

$$-\frac{dC_{CS_2}}{dt} = \left(\frac{{}^1k_{CS_2}K_{CS_2}C_{CS_2}}{1 + K_{COS}C_{COS} + K_{CS_2}C_{CS_2}} \right) \left(\frac{K_W C_W}{1 + K_W C_W} \right) \quad (8)$$

$$\frac{dC_{COS}}{dt} = -\frac{dC_{CS_2}}{dt} - \left(\frac{{}^1k_{COS}K_{COS}C_{COS}}{1 + K_{COS}C_{COS} + K_{CS_2}C_{CS_2}} \right) \left(\frac{K_W C_W}{1 + K_W C_W} \right) \quad (9)$$

ここで, t は反応の接触時間である。(8), (9)式から

$$-\frac{dC_{COS}}{dC_{CS_2}} = 1 - \left(\frac{{}^1k_{COS}K_{COS}}{{}^1k_{CS_2}K_{CS_2}} \right) \left(\frac{C_{COS}}{C_{CS_2}} \right) \quad (10)$$

ここで, 総括的反応性比 ${}^1k_{COS}K_{COS}/{}^1k_{CS_2}K_{CS_2} = a$ とし, CS_2 の転化率を x , COS の収率を y とすると, (10)式は

$$\frac{dy}{dx} + \frac{ay}{1-x} - 1 = 0 \quad (11)$$

(11)式を初期条件 ($x=0$ のとき, $y=0$) と $0 \leq x, y \leq 1$ で解くと

$$y = \frac{1}{(a-1)} \{ (1-x) - (1-x)^a \} \quad (12)$$

この関数 y は, $x=1-(1/a)^{1/(a-1)}$ のとき, 最大値 $y_{max} = (1/a)^{a/(a-1)}$ をもつ。

CS_2 と H_2O をそれぞれ 2.7 vol% および 8.4 vol% 含む反応原料を $230^\circ C$ でアルミナ触媒上に供給し, 反応の接触時間 W/F

Fig. 2 Variations of the conversion of CS_2 and the yields of COS , CO_2 , and H_2S with increasing contact time in the hydrolysis of CS_2

Cat.: KAS-201 alumina, Reaction temp.: $230^\circ C$,
Feed: CS_2 2.7 vol%, H_2O 8.4 vol%, Diluent- N_2
○: Conversion of CS_2 , ●: Yield of CO_2 , ●: Yield of H_2S

の影響を検討したところ, CS_2 の転化率 29.7% のとき, COS の最大収率 2.98% が得られた(図2)。これらの x, y_{max} の値から, それぞれ総括的反応性比として $a=6.15$ と 29.9 が得られた。

3.5 COS と CS_2 の吸着平衡定数の測定

COS や CS_2 のアルミナ触媒上における加水分解反応は, 表1に見られるように CO_2 を約 10 vol% と高濃度で供給すると阻害されるので, この効果を用いてそれら硫黄化合物の吸着平衡定数の相対値を決定し, 総括的反応性比の値と比較して表面反応速度定数の相対値を見積った。

既報^{11,13)}によると, 加水分解反応系に CO_2 や SO_2 を導入すると, これらの酸性ガスは COS や CS_2 とともにアルミナ触媒上の還元元に吸着して反応を阻害するが, Lewis 酸点上には吸着せず, したがって後者のサイト上の H_2O の吸着には影響を与えない。たとえば, SO_2 の一時被毒効果を SO_2 導入 (1.5 vol%) 前後の COS (供給濃度 3.0 vol%) の転化率比で表わした場合, $230^\circ C$ において H_2O の供給濃度が 10.6 vol% と 3.1 vol% のとき, それぞれ 0.164 と 0.161 であり, 被毒効果には差は見られない¹⁴⁾。既報¹⁴⁾に準ずると, CS_2 の加水分解反応の CO_2 による阻害効果はつぎの式で表わされる。

$$\frac{r}{(r_0-r)} = \frac{1}{K_{CO_2}C_{CO_2}} + \left(\frac{K_{CS_2}}{K_{CO_2}} \right) \left(\frac{C_{CS_2}}{C_{CO_2}} \right) \quad (13)$$

ここで, r, r_0 はそれぞれ CO_2 の供給時あるいは供給しないときの CS_2 の初期加水分解速度である。すなわち, CO_2 の供給濃度が一定のとき, (13)式の左辺の値と CS_2 と CO_2 の供給濃度の比との間には直線関係が存在し, その直線の勾配からこれらの酸性ガスの吸着平衡定数の相対値が決定される。図1に, $230^\circ C$ において CO_2 の供給濃度 10.2 vol%, CS_2 の転化率 7~9% から得られた(13)式の直線プロットを示した。これから

$$K_{CS_2}/K_{CO_2} = 10$$

同温度で $K_{COS}/K_{CO_2} = 27$ であるので¹⁴⁾, $K_{COS}/K_{CS_2} = 2.7$ と決定された。

表3に、3.2~3.5で測定されたCOSとCS₂の吸着平衡定数の相対値、総括的反応性比、および $K_{\text{COS}}/K_{\text{CS}_2}=2.7$ を用いて見積られた表面反応速度定数の相対値をまとめた。表面反応速度定数の相対値は230°Cで2.3~2.7のようであり、加水分解の反応性は $\text{COS} > \text{CS}_2$ と、(1)に示した反応の平衡定数から期待される反応性の序列とは一致せず、自由エネルギーの直線関係は成立しなかった。

4 考 察

初期速度法によって測定された総括的反応性比では、 $^1k_{\text{CS}_2}K_{\text{COS}}$ は単にCS₂の加水分解による濃度の減少に対応させたものである。しかし、この加水分解反応は実際はCOSを中間体として進行し、この中間体はCS₂と競争吸着して後者の表面濃度を低下させ、結果としてその加水分解速度をも減少させることもあるなど、 $^1k_{\text{CS}_2}K_{\text{COS}}$ はCS₂→COSの反応過程、すなわち加水分解反応におけるCS₂の総括的反応性に厳密に対応するものではない。CO₂の阻害効果から求めた $K_{\text{CS}_2}/K_{\text{CO}_2}$ 中の K_{CS_2} も同様な意味をもっている。しかし、これらの測定はすべて微分反応管を用いてなされており、そのうえ、加水分解反応の見かけの活性化エネルギーはCOSの3.0 kcal/g-molに対し、CS₂のそれは8.1 kcal/g-molと後者の反応エネルギー障壁は前者の反応のその約3倍であるなど、得られた総括的反応性比 $^1k_{\text{COS}}K_{\text{COS}}/^1k_{\text{CS}_2}K_{\text{CS}_2}$ や吸着平衡定数の相対値 $K_{\text{COS}}/K_{\text{CS}_2}$ はCS₂分子自身の反応性や吸着特性を強く反映しているとみてよからう。

共加水分解法において、COSの反応系に導入されたCS₂はCOSを経てCO₂に加水分解される。したがって、CS₂導入によるCO₂生成速度の増分から求められた総括的反応性比における $^1k_{\text{COS}}K_{\text{COS}}$ も厳密にCS₂→COSの反応過程に対応するものでない。厳密に言えば、(5)式はCOS→CO₂の反応速度が非常に大きく、CS₂から中間体であるCOSが生成物としてほとんど得られない場合に成立する。しかしながら、実際の系ではCS₂の転化率が10%付近ではCO₂への選択率は約80%であり(図2)、COS→CO₂の反応は(5)式を十分満足させるほど速くなく、結果としてCS₂の総括的反応性 $^1k_{\text{CS}_2}K_{\text{CS}_2}$ は実際の値より少し小さく評価されている。この測定法では微分反応管が用いられているのでCO₂への選択率は80%前後であり、したがって、総括的反応性比 $^1k_{\text{COS}}K_{\text{COS}}/^1k_{\text{CS}_2}K_{\text{CS}_2}$ は7.35というより、7.35/1.2=6.1あたりの値が妥当であろう。

CS₂の逐次の加水分解反応の数学的解析法では、他の二法とは異なり、CS₂→COSにおける前者の反応性が数式の上では厳密に反映されている。しかし、得られた総括的反応性比 $^1k_{\text{COS}}K_{\text{COS}}/^1k_{\text{CS}_2}K_{\text{CS}_2}$ は6.15あるいは29.9と大きく異なっている(3.4)。この差を生じた原因として、速度式(8)と(9)がLangmuir型の吸着平衡の成立を前提としている点があげられる。すなわち、ほぼ0次の反応次数(3.1)が示すようにH₂Oの吸着は強く、つねに触媒表面上には十分な量のH₂Oが存在するので、触媒上に生成した中間体のCOSは気相と吸着平衡を成立する前にCO₂に加水分解され、結果としてCOSの最大収率から計算された総括的反応性比の中のCOSの吸着平衡定数 K_{COS} が実際の値より大きく評価されたようである。

これに対し、COSの最大収率を与えたCS₂の転化率から求めた総括的反応性比が6.15と他の二法で得られた値に近いのは、

Table 3 Summary of the results^{a)}

Method of determination	$\frac{K_{\text{COS}}}{K_{\text{CS}_2}}$	$\frac{^1k_{\text{COS}}K_{\text{COS}}}{^1k_{\text{CS}_2}K_{\text{CS}_2}}$	$\frac{^1k_{\text{COS}}}{^1k_{\text{CS}_2}}$
Inhibition effect of CO ₂	2.7	—	—
Initial rate ($j=1$)	—	6.49	2.4
Cohydrolysis ($j=2$)	—	7.35	2.7
Mathematical analysis of the hydrolysis of CS ₂ ($j=3$)	—	6.15, 29.9	2.3, 11.1

a) Cat.: KAS-201 alumina, Temp.: 230°C

後者が反応原料であり、その転化率も29.7%と比較的低かったのでCS₂と触媒表面との吸着平衡が十分成立していたのであろう。以上の議論より、COSとCS₂の加水分解における総括的反応性比 $^1k_{\text{COS}}K_{\text{COS}}/^1k_{\text{CS}_2}K_{\text{CS}_2}$ として6.15~6.49が、したがって $K_{\text{COS}}/K_{\text{CS}_2}=2.7$ より表面反応速度定数の相対値 $^1k_{\text{COS}}/^1k_{\text{CS}_2}$ として2.3~2.4が妥当な値と考えられた。

このCOSのより高い反応性は、前に述べたように(1)に示した反応の平衡定数から期待される反応性の序列と一致しない。227°Cにおけるそれぞれの分子の生成エンタルピー¹⁶⁾から見積られたCS₂のC=S結合エネルギーは $\Delta H_f^\circ/2=12.85$ kcal/g-molであるのに対し、COSのC=S結合のそれは $\Delta H_f^\circ(\text{COS})-\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)/2=12.83$ kcal/g-molであるようにほとんど差は見られず、自由分子中のC-S間の結合の強度が反応性を支配する因子ではないようである。

これに対し、マグネシアのS-センター上に生成したCOS⁻は-135°C以上で容易に分解するがCS₂⁻は-78°Cでも準安定なようであり¹⁶⁾、アルミナ触媒上の加水分解のように、このような負に帯電した吸着種が活性種である場合¹⁴⁾¹⁵⁾、COSやCS₂の反応性がそれら吸着種の活性化の程度によって強く支配され、結果として反応の自由エネルギーの減少量に比例する反応性序列を示さなくても不自然でない。アルミナ触媒の還元点上のCO₂、COSおよびSO₂の吸着平衡定数がそれぞれの分子の電子親和力E.A.に比例した¹⁴⁾のに対し、CS₂(E.A.=0.62±0.2 eV)とCOS(E.A.=0.0 eV)¹⁷⁾間では $K_{\text{COS}}/K_{\text{CS}_2}=2.7$ とこの規則性が成立しなかった結果もある(3.5)ことから、これらの硫黄化合物の吸着による活性化が反応の自由エネルギーの減少量に比例するという方式にそってなされなかった可能性は大きい。

また、原子間距離から計算された分子の結合軸方向の長さは、COS 2.723 Å, CS₂ 3.106 Åであり、van der Waals半径は、O 1.40 Å, S 1.85 Åであるなど¹⁸⁾、CS₂分子はCOS分子より若干大きく、それだけ触媒上の有効な細孔の数が減少する可能性もあるが、これが反応性を逆転させるほどの効果を与えているとは考えにくい。やはり、アルミナ触媒上のそれら硫黄化合物の活性吸着種の性質が加水分解性の反応を支配する要因とみてよからう。

(1978年10月、日本化学会第38秋季年会発表)

- 16) M. J. Lin, D. P. Johnson, J. H. Lunsford, *Chem. Phys. Lett.*, **15**, 412(1972).
- 17) H. Dispert, K. Lacmann, Hahn-Meister-Inst. Kernforsch. Berlin, HMI-B 198, 34(1975).
- 18) L. Pauling, "The Nature of Chemical Bond", 3rd edition, Cornell University Press, New York (1960): 小泉正夫訳, "化学結合論" [改訂版], 共立出版 (1967) p. 237.

Reactivity of Carbonyl Sulfide and Carbon Disulfide in Vapor-Phase Hydrolysis over Alumina Catalyst

Masamichi AKIMOTO* and I.G. DALLA LANA**

* *Department of Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology;
Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152 Japan*

** *Department of Chemical Engineering, University of Alberta;
Edmonton, Alberta, Canada*

Vapor-phase hydrolysis of COS as well as CS₂ over alumina catalyst has been investigated at 230°C with reference to their relative reactivity. The overall relative reactivity, $k_{\text{COS}}K_{\text{COS}}/k_{\text{CS}_2}K_{\text{CS}_2}$, where k_i and K_i are the surface reaction rate constant and the equilibrium adsorption constant for i species (COS or CS₂), respectively, has been determined to be 6.49 by the initial rate method whereas it to be 7.35 by means of the cohydrolysis of these sulfur compounds. In addition to these, an overall relative reactivity of 6.15 or 29.9 has been obtained from the mathematical analysis for the consecutive hydrolysis of CS₂ to CO₂ via COS. Since the relative equilibrium adsorption constant, $K_{\text{COS}}/K_{\text{CS}_2}$, has been shown to be 2.7 from the inhibition effect of CO₂ on the hydrolysis reaction, the relative surface reaction rate constant, $k_{\text{COS}}/k_{\text{CS}_2}$, has been estimated to be 2.3~2.7, indicating the higher reactive nature of COS than CS₂. These methods used and the obtained results are discussed. An overall relative reactivity of 6.15~6.49 and a relative surface reaction rate constant of 2.3~2.4 are shown to be reasonable values. It is also shown that the reactivity of the sulfur compounds is decisively influenced by the nature of the negatively charged adsorbed molecule as being active species for the surface reaction rather than by that of the free molecule.