(昭和41年2月9日受理)

メチルメルカプタンおよびジメチルサル ファイド合成用触媒について†

三 木 正 之*・伊 藤 輝 彦*
木 村 和 三 郎*・其 阿 弥 陽 一*

Catalysts for the Synthesis of Methyl Mercaptan
and Dimethyl Sulfide.

Masayuki MIKI*, Teruhiko ITO*,
Wasaburo KIMURA* and Yoichi GOAMI*

Gamma-alumina has proved to serve as an effective and durable catalyst for the reaction between hydrogen sulfide and methyl alcohol. No change in crystalline structure was observed in the used catalyst by the X-ray diffraction tests.

The reaction velocity was extremely high and thus was affected to a great extent by the particle size of the catalyst. When alumina was used as catalyst, rough chemical equilibrium seemed to be attained between methyl mercaptan and dimethyl sulfide. With cadmium sulfide-alumina catalyst, the product mixture was rich in methyl mercaptan than when alumina was used. Alumina-thoria catalyst was as active as alumina, and silica was less active.

I. 緒 言

硫化水素とアルコールからメルカプタンとジアルキルサルファイドを合成する反応の触媒として、P. Sabatier¹⁾らがトリアを使用して以来、メチルアルコールを使用してメチルメルカプタンとジメチルサルファイドを作る反応について、硫化カドミウム、活性アルミナ、ボーキサイト、活性炭、シリカ、ジルコニア、チタニア、タングステン・モリブデン・クロム・バナジウム・マンガン・亜鉛・カドミウムの酸化物^{2~5)}などが提案されているがいずれも信頼性に乏しく、各触媒の活性、寿命その他

の特性についてほとんどわかっていない。

著者らは予備試験で活性アルミナがその活性および寿命の点できわめて優秀であることを知ったのでこれと他の工業的に可能と思われる触媒とを比較し、その優秀性を確認した。またその活性が非常に大きいので触媒粒子の大きさが反応速度に影響を与えるのではないかと考え触媒直径の影響を検討した。また触媒の耐久性、および長期使用後の結晶変化についてX線で試験した。以下その結果を報告する。

II. 実 験

1. 資料および触媒

i. 試料 硫化水素 (HS) およびメチルアルコール (MA) は製鉄化学工業の製品でいずれも純度高くガスクロマトグラフィー分析で不純物が認められなかった。

ii. 触媒 使用した触媒はつぎのとおりである。

† 本報文を「メチルメルカプタンおよびジメチルサルファイドの合成研究」の(第1報)とする。

* 製鉄化学工業株式会社研究部(兵庫県加古郡播磨町)

* Seitetsu Kagaku Kogyo Co., Ltd. (22, 5-Chome, Kitahama, Higashi-ku, Osaka)

a. 触媒 A 活性アルミナ (γ -アルミナ) 水沢化学工業 K K 製の活性アルミナで商品名ネオビード C-4 B。硫酸アルミニウムをアルカリで中和して作ったもので BET 表面積 $200 \text{ m}^2/\text{g}$, 比重 2.60, 化学組成 Al_2O_3 96.2%, SiO_2 0.1%, Fe_2O_3 0.2%, CaO 0.2%, SO_3 0.15%, 灼熱損失 2.8%。(住友化学工業 K K 製品でアルミン酸ナトリウムを酸で中和して作った商品名 DT-8 および DG-814 も使用してみたが同様の効果を示した。)

b. 触媒 B α -アルミナ 水沢化学製 活性アルミナを $1400\sim 1500^\circ\text{C}$ で約 5 hr 焼成して作ったもの。

c. 触媒 C アルミノシリケート 硫酸アルミニウム水溶液とケイ酸ナトリウム水溶液から $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ の組成に沈殿させ十分水洗後 600°C で 5 hr 焼成したもの。

d. 触媒 D シリカゲル 水沢化学製商品名シルビード。

e. 触媒 E 沈殿法による活性アルミナ-硫化カドミウム。

製造法: L. Beach²⁾ らの方法によった。すなわち活性アルミナ 100 g を 20% 塩化カドミウム水溶液 56 cc (塩化カドミウムとして 14.0 g) 中に浸せきし, 湯浴上で蒸発乾固し, さらに 60% 硫化ナトリウム水溶液 12.3 cc (硫化ナトリウムとして 6.0 g) に浸漬する。この混合物を湯浴上で蒸発乾固した後硝酸銀で Cl^- イオンが検出されなくなるまで水洗し, ついで再び湯浴上に移してかきまぜながら乾固する。生成した触媒は活性アルミナを硫化カドミウムで被覆したような形態を示す。

f. 触媒 F 活性アルミナ-トリウム

製造法: 硝酸トリウム 33% メチルアルコール溶液 (硝酸トリウム 15.6 g) にネオビード C-4 B 34 g を加え, 湯浴上でかきまぜながらメチルアルコールを蒸発させた後, 電気炉に入れ乾燥空気を送りながら徐々に温度を上げる。温度が 270°C に達すれば暫時そのままに保ち, ついで 380°C に上げて硝酸根を分解する。

g. 触媒 G 浸せき法による活性アルミナ-硫化カドミウム

製造法: 活性アルミナ 100 g を酢酸カドミウム 17.7 g の水溶液に浸せきし, 湯浴上で蒸発乾固する。これを反応管に充てんし 400°C で 5 hr, 硫化水素を通じながら硫化する。

h. 触媒 H 軽石-硫化カドミウム 軽石に触媒 E と同様の方法で硫化カドミウムをつけたもの。

2. 実験装置および方法 実験に使用した装置の概略を 図 1 に示す。硫化水素の送入量は毛細管流量計④により測定し, メチルアルコールの送入量は一定時間に

図 1 実験装置

- ① 硫化水素ボンベ
- ② ガスホルダー
- ③ グラスウール充填除塵塔
- ④ 毛細管流量計 (5 sets)
- ⑤ メチルアルコール供給用ピュレット (5 sets)
- ⑥ メチルアルコール飽和器 (5 sets)
- ⑦ 恒温槽
- ⑧ 反応管 (5 sets)
- ⑨ 電気炉
- ⑩ 熱電対
- ⑪ 常温トラップ (5 sets)
- ⑫ ガスクロマトグラフィー分析サンプリング切替活栓
- ⑬ 低温トラップ (5 sets)
- ⑭ 副生ガス捕集装置への連絡管

におけるピュレット⑤および飽和器⑥の液面降下より算出した。硫化水素とメチルアルコールの混合比の調節は恒温槽⑦の温度を変化させて行った。反応管⑧は内径 20 mm, 長さ 750 mm の硬質ガラス管で, これを不銹鋼ブロックの孔の中に密着して挿入した。生成物は常温トラップ⑩で水分およびメチルアルコールを分離した後, 低温トラップ⑬内でドライアイス-メチルアルコールを用い, -65°C に冷却して硫化水素を含む生成物の大部分を凝縮捕集し, 永久ガスは貯槽にとり計量分析した。なおメチルメルカプタンの水和物の生成を防ぐためにトラップ⑩の温度を 12°C 以上に保つことが肝要である。新しく装入したアルミナ触媒で実験を開始する場合, 触媒の初期活性が一定しないので 10 hr 以上反応させて触媒活性が定常になってからデータをとった。反応温度は不銹鋼ブロックの孔中に挿入した熱電対によって測定したが触媒層の平均温度はこれより最高 15°C 位高かった。なお触媒直径による反応速度の差異を調べる実験では反応管として内径 17 mm, 長さ 750 mm の不銹鋼製管に直径 12 mm, 長さ 470 mm の不銹鋼製丸棒を納めたものを用い, 円周部に活性アルミナ 1 容を α アルミナ 9 容で希釈した触媒を充てんし, NTP 換算原料ガス流量を約 $400 \text{ cc}/\text{min}$ にとり, 触媒量の調節により接触時間を変えた。

3. 分析方法 図1の常温トラップ⑩で分離した液体は静置して上下2層に分け、それぞれの容積を測定した。上層はほとんどジメチルサルファイドよりなるのでその比重を 0.85 として重量を算出した。下層は主として水 (HO) およびメチルアルコールよりなるので、この両者の混合溶液と仮定し、その比重を測定してこれよりメチルアルコールの量を算出した。図1の切替活セン⑫より採取した生成ガス試料は、セラライトにリン酸トリクレジルを含浸させたカラムを用いてガスクロマトグラフィーにより分析した。生成物の諸成分中ジメチルサルファイド (DMS) の分析はとくに困難であったがつぎの分析操作条件によりこれが容易になった。カラムの長さ 2 m, 温度 60°C, キャリヤーガスは水素 70 cc/min であって、とくに試料採取温度は 40~50°C にしないとジメチルサルファイドの計量誤差が大きくなる。ガスクロマトグラフィーによる分析結果の信頼度を 95% としてそれぞれの信頼区間を求めると硫化水素 (HS), メチルメルカプタン (MM), ジメチルエーテル (DME) はそれぞれ $\pm 1.7\%$, $\pm 1.7\%$, $\pm 3.5\%$ であった。ジメチルサルファイドおよびメチルアルコールはメチルメルカプタンを標準物質と考え、そのファクター比より求め、上記信頼限界はメチルメルカプタンに対しそれぞれ $\pm 1.2\%$, $\pm 4.7\%$ であった。低温トラップで捕集された液体はその重量を測定した。副生ガスと同伴して逃げる少量の硫化水素は、全生成ガスを二酸化マンガン活性アルミナ充填塔に通じてその重量増加より求めた。

III. 実験結果および考察

1. 種々の触媒の触媒効果 常圧 370°C における実験結果を表 1 に示した。表中接触時間とはガス基準

表 1 触媒の活性試験

触 媒	A	B	C	D	E	F	G	H
触 媒 量 cc	10	10	10	10	10	10	20	20
接 触 時 間 sec	1.54	1.48	1.47	1.52	1.51	1.49	3.83	3.73
実験時間 min	409	270	270	270	470	470	480	480
HS/MA モル比	1.00	0.976	1.017	1.050	0.99	1.00	1.08	1.10
生 成 物 (モル %)	HS	20.7	47.9	45.7	42.4	23.3	20.1	19.9
	MA	2.3	51.7	40.1	38.3	17.8	2.0	0
	DME	0	0	6.7	4.0	1.2	0.8	0
	DMS	18.0	0.1	0.2	2.5	4.0	15.8	16.3
	MM	11.0	0.1	0.4	1.0	21.3	12.5	14.1
	HO	48.0	0.2	6.9	11.8	32.4	48.8	49.7
MA 反 応 率	95.5	0.3	21.7	23.4	63.8	94.8	100	2.5
MA の MM・DMS への反応率	95.5	0.3	1.1	10.0	58.9	91.7	100	2.5
MM 含 有 率	37.8	50	66.6	28.6	84.0	44.2	46.4	70.0

NTP 換算空間速度の逆数であって、MA 反応率とは反応したメチルアルコールの原料メチルアルコールに対する百分率、MA の MM・DMS への反応率とは生成したメチルメルカプタンおよびジメチルサルファイドの原料メチルアルコールに対するメチルアルコール換算モル百分率、またメチルメルカプタンの含有率とは生成したメチルメルカプタンの生成した含硫黄化合物すなわちメチルメルカプタンおよびジメチルサルファイドの和に対するモル百分率である。

触媒 A (活性アルミナ) は接触時間わずか 1.54 sec. で 95.5% の MA 反応率を示し、きわめて優秀な触媒である。第 3 報⁹⁾ で詳述するように 2 MM ⇌ DMS + HS の反応の平衡定数は実測の結果 1.57 であって、これより計算した MM 含有率は約 44%, したがって MM 含有率 37.8% は平衡より少し低い。触媒 A の他の性質についてはさらに項を改めて詳述する。触媒 B は当然予想されるようにほとんど活性を示さない。触媒 C (アルミノシリケート)・触媒 D (シリカ) も触媒 A に比べ非常に活性が悪く MM 含有率にも特色がない。触媒 E (沈殿法によるアルミナ-硫化カドミウム触媒) は反応速度に対しては触媒 A ほどの効果はないが、その MM 含有率 84% は大変大きく、メチルメルカプタンのみを製品とする場合に一見有利に思える。そこで接触時間を変えて MA 反応率および MM 含有率を調べた結果 図 2 のようになった。すなわち反応がほぼ終わった状態において触媒 E は触媒 A に比べ、高い MM 含有率を示す。そこでさらにメチルメルカプタンのみを製品として回収し、ジメチルサルファイドを循環使用する際の触媒 E の触媒活性を調べるため、原料として硫化水素、メチルアルコール

図 2 触媒 A と触媒 E との比較

370°C HS/MA モル比 1
触媒 A 触媒 E
—○— —●— MA 反応率
—□— —■— MM 含有率

図3 見かけの平衡定数と原料中のジメチルサルファイド含有量との関係

—△— 触媒 A
—○— 触媒 E

ル、ジメチルサルファイドを用いて、硫化水素とメチル基とのモル比を1とし370°Cで反応させてみた。その結果を見かけの平衡定数、 $(HS)(DMS)/(MM)^2$ 、と原料中のジメチルサルファイドに含まれるメチル基の全メチル基に対する割合、 $2DMS/(2DMS+MA)$ の関係を図示すると図3のようになる。この結果から触媒Eは触媒Aに比べMA分解に対する活性が小さいだけでなく、 $2MM \rightleftharpoons HS + DMS$ 反応に対する触媒作用が非常に小さいといえる。しかし工業的にはジメチルサルファイドを焼却する場合またはジメチルサルファイドに少量の用途がある場合有利に用いられる。触媒F（活性アルミナトリア）は触媒Aに比べMM含有率はわずかに高いようにみえるがその他はほとんど同じ結果を示し、高価なトリアを添加する必要はないと思える。触媒G（浸せき法による活性アルミナ-硫化カドミウム）が触媒Eとまったく異なった特性を示すことは意外であるが、触媒Eの場合硫化カドミウムは果物の皮のようにアルミナをつつむのに対し触媒Gでは硫化カドミウムは触媒内部まで浸透しており、同じ硫化カドミウムの使用量であっても反応ガスに接触する部分の硫化カドミウム濃度がまったく異なるためではないかと考えられる。いずれにしてもその活性は活性アルミナと変りないのでカドミウム使用の意味がない。触媒H（軽石-硫化カドミウム）は触媒Eと同様にして作ったにかかわらずほとんど活性を示さず、したがって触媒Eの場合においてもアルミナは触媒活性に重要な役割を持っているものと考えられる。

2. 触媒A（活性アルミナ）の粒径の影響 III.1で

述べたように活性アルミナ触媒の活性が非常に大きいので触媒粒子の大きさが反応速度に大きな影響を与えるのではないかと考え、常圧下390°C、硫化水素とメチルアルコールとのモル比4の条件で活性アルミナの粒径を4mm、3.5mm、2mm、1mmの4種類に変えて実験を行ってみた。粒径4mm、3.5mmのものはほぼ球形のネオビードC-4Bより選別したが、粒径の小さい2mm、1mmのものは大粒を砕いて作った。実験結果のうちMA反応率MM含有率と接触時間との関係を図4に示した。また図4をもとにしてメチルアルコールが

図4 MA 反応率および MM 含有率と接触時間との関係

モル比4 反応温度 390°C
—○— 触媒直径 1.0mm
—□— " 2.0mm
—●— " 3.5mm
—△— " 4.0mm
..... MM 含有率

40%反応するに要する時間を求め、触媒粒径との関係を図示すると図5のようになる。A. Wheeler⁹⁾によると反応が早くて触媒内の小孔の直径が比較的大きい場合、反応速度は触媒表面積の平方根に比例すべきであるが図5の結果ではその影響はさらにいちじるしい。この粒径の影響が大きく現われた原因の1つは著者らの実験では2mm以下の小粒は破碎により作ったため球形触媒に比べて表面積が大であるためと考えられる。

図5 MA が 40% 反応する時間と触媒直径との関係

3. 触媒A (活性アルミナ) の耐久性 触媒Aの寿命を試験するためつぎの実験を行った。すなわちメチルメルカプタンのみの製造を目的とし、併産されるジメチルサルファイドを循環反応させメチルメルカプタンに変化させる場合を想定して原料として硫化水素、メチルアルコール、ジメチルサルファイドをモル比で

	(イオウ/メチル基)比	平均原料モル混合比		
		硫化水素	ジメチルサルファイド	メチルアルコール
(a)	1.0	1.7	0.7	1.0
(b)	0.8	1.5	1.1	1.0
(c)	3.0	4.0	0.2	1.0

の3つの場合に分け、実験途中で(イオウ/メチル基)比は変えずに、硫化水素・ジメチルサルファイド・メチルアルコールの比率を他の目的のため少しずつ変化させながら351 hr 反応させた。反応管としては前記ガラス製のものを用い、反応温度 370°C、活性アルミナ、粒径 4 mm のもの 20 cc を用い、接触時間 1.5 sec. から 8 sec. の間に変化させた。その間たとえば 230 hr 経過後の MA 反応率は前記 (a), (b), (c) の場合にそれぞれ 94.9% (接触時間 1.68 sec), 97.0% (接触時間 1.95 sec), 98.0% (接触時間 1.66 sec) であって表 1 または図 2 の結果と少しもかわらず、また全実験期間中に (a), (b), (c) の場合に触媒 1 cc 当りそれぞれ 116 g, 78 g, 109 g のメチルメルカプタンを得た。以上の結果から活性アルミナ触媒の寿命は相当長期間にわたると考えられる。

4. 反応状態における触媒A (活性アルミナ) の形態 触媒Aを加圧下で使用した場合、反応を終り冷却放圧後触媒をとり出すと破碎していることが多かった。O. Schumann¹⁰⁾ は赤熱アルミナに硫化水素を通じて少量の硫化アルミニウムが生成することを述べ、F. Wöhler¹⁰⁾ は黒色ガラス状の硫化アルミニウムを作っており使用後の活性アルミナ触媒と類似している。そこで触媒の破碎が物理的原因によるか化学的原因によるかを調べるため使用前後における触媒AのX線回折を調べた。使用した装置は Rich Seifert 社製のX線回折計 [Cu, K α 線 (波長 1.5418 Å)] であってその結果は新触媒、常圧で 350 hr 使用した触媒、10 kg/cm² で使用した触媒についてそれぞれ 図 6, 7, 8 のとおりである。図より触媒活性アルミナには大きな変化は認められず、硫化アルミニウムは生成しないか、生成したとしても少量であるか、結晶しないかである。

本報文の作製にさいし、東京工業大学森川清教授に種々ご指導いただいた。ここに厚く謝意を表する。

文 献

- 1) P. Sabatier, A. Mailhe, *Compt. rend.* **150** 823, 1217, 1569 (1910)
- 2) L. Beech, A.A. Barnett, *USP* 2,667,515 (1954)
- 3) R. Bell, G. Lake, *USP* 2,685,605 (1954)

図 6 使用前の触媒AのX線回折

データ: Cu K α 線 (Ni フィルターによる)
Scanning speed θ 1°C/min
Slit 0.5, 0.5 mm
Chart speed 1 目盛/min

図 7 常圧で 351 hr 使用した触媒AのX線回折

データ: Cu K α 線 (Ni フィルターによる)
Scanning speed θ 1°C/min
Slit 0.5, 0.5 mm
Chart speed 1 目盛/min

図 8 10 kg/cm² で使用した触媒AのX線回折

データ: Cu K α 線 (Ni フィルターによる)
Scanning speed θ 1°C/min
Slit 0.5, 0.5 mm
Chart speed 1 目盛/min

- 4) H. Folkins, C. Lake, *USP* 2,786,079 (1957)
- 5) M. Martin, G. Harris et al., *USP* 2,796,438 (1957)
- 6) J. Cinque, W. Hoot et al., 特許公 昭 33-7367
- 7) J. Cinque, W. Hoot et al., *USP* 2,822,400 (1958)
- 8) 三木, 伊藤, 野村, 三井, 有合化 **24** 482 (1966)
- 9) A. Wheeler, "Advances in Catalysis" Vol. III, Academic Press Inc., New York (1951) p. 250
- 10) J. Mellor, "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry" Vol. 5 p. 330 (1929)