HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	マンガン・ノジュールを触媒とするチオフェンおよび1-ブタンチオールの気相分解反応
Author(s)	新田, 昌弘; 青村, 和夫; 松尾, 清隆
Citation	北海道大學工學部研究報告, 79, 129-138
Issue Date	1976-03-19
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41339
Type	departmental bulletin paper
File Information	79_129-138.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第79号（昭和51年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 76 (1976)

マンガン・ノジュールを触媒とするチオフェンおよび1—ブタンチオールの気相分解反応

新田昌弘* 青村和夫* 松尾清隆*

（昭和50年9月22日受理）

Catalytic Cracking of Thiophene and 1-Butanethiol over Manganese Nodules

Masahiro NITTA Kazuo AOMURA Kiyotaka MATSUO

(Received September 22, 1975)

Abstract

Cracking of organic sulphur compounds was studied in the presence of deep sea manganese nodules as the catalyst. The reaction was carried out by using a pulse reactor with helium or hydrogen as a carrier gas. The following results were obtained:

(1) Organic sulphur compounds were cracked to a considerable extent, and the products were CO_2, H_2O and Hydrocarbons. However, neither H_2S nor SOx was obtained as the reaction product.

(2) It was considered that the oxidizing agent of this reaction was oxygen produced from the metal oxides in manganese nodules.

(3) Manganese nodules had at least two active sites. One of them was effective for cracking of the C–S, C–C, C–H and S–H bonds of the sulphur compounds, and the other was effective for cracking of the C–S, C–H and S–H bonds. The former disappeared with the increase of pulse number, and the latter was newly formed by the sulphurization of manganese nodules, which was stable to the poisoning by the sulphur compounds.

(4) Manganese nodules were less active than Co–Mo–Al_2O_3 in the cracaing of the sulphur compounds in hydrogen, although they showed a stronger catalytic activity than Co–Mo–Al_2O_3 in helium.

1. 緒　　言

マンガン・ノジュール（以下 Mn-N と略記する）は，1874年，太平洋，大西洋およびインド洋の海底から初めて採取され，その後，1957年～1958年の国際地球観測年の調査によって，世界中の海底に大量存在することが確認された[1]。

Mn-N 中には，主成分のマンガン，鉄のほか銅，ニッケルおよびコバルトなどの有用な金属が含まれており，その含有量はマンガンにして数千億トンと推定されている。したがって，Mn-N は陸上鉱物資源に代わる新しい資源として世界の注目を集め，その採掘技術の開発が活発に検討されている[2]。

また，Mn-N は多孔性で表面積も大きいので触媒あるいは触媒担体としての条件を備えてお

* 工業分析化学第二講座

り，それらへの利用も期待できる。Mn-N を触媒として用いた研究はきわめて少なく，一酸化炭素および炭化水素の酸化反応[3]，および一酸化窒素のアンモニアによる還元反応[4]においてMn-N は高い活性を示すことが報告されているにすぎない。

一方，石油精製工業において，石油重質留分の低硫黄化は大気汚染の防止および石油資源の有効利用に重要な役割を果たしている。現在，脱硫触媒としては Al_2O_3，SiO_2-Al_2O_3 あるいはボーキサイトなどに担持された Co-Mo, Co-Ni-Mo, Ni-Mo, W-Ni 系の酸化物または硫化物が工業的に用いられており，これらの触媒上における硫黄化合物の反応性については数多くの基礎的研究が報告されている[5][6]。

著者らは前報[7]において採掘技術が確立されたとき安価で豊富な資源となる Mn-N を種々の化学反応の触媒として利用する研究の一つとして，Mn-N 存在下におけるアスファルトの分解を行ない，Mn-N がアスファルトの分解を促進し，かつ脱硫作用も示すという興味ある結果について報告した。本報では脱硫反応における Mn-N と硫黄化合物との相互作用を明らかにするため，Mn-N 上で有機硫黄化合物の分解を行ない，この反応に対する Mn-N の触媒作用を検討し，併わせて市販の水素化脱硫触媒との比較検討を行なった。

2. 実　　験

2.1 試　　料

Mn-N：本実験に用いた Mn-N は北西太平洋マゼラン海嶺（東経 153°50.5′，北緯 16°00.8′）の海面下 5590 m より採取されたものである。風乾した試料を約 1 cm の大きさに砕き，蒸留水で充分洗浄したのち 110 °C オーブンで 10 hr 乾燥し，これを 24 ～ 42 メッシュに粉砕した。試料の化学分析値を Table 1 に示す。

Table 1 Metal Content in Manganganese Nodules

Acid Soluble Part (wt %)		Acid Insoluble Part (wt %)
Mn	14.00	
Fe	12.91	
Co	0.42	18.57
Ni	0.21	
Cu	0.16	

Co-Mo-Al_2O_3：水素化脱硫触媒として代表的な市販品（Ketjenfine 124-3 HD：MoO_3 11.8 %，CoO 4.0 %）を 24 ～ 42 メッシュに粉砕して用いた。

有機硫黄化合物：チオフェン（純度 99 %以上）および 1—ブタンチオール（純度 98 %）はそれぞれ市販品をそのまま用いた。

2.2 実験装置および実験方法

触媒の Mn-N と Co-Mo-Al_2O_3 は空気中あるいは水素中で所定温度で 4 hr 焼成したのち反応に用いた。空気中で焼成した Mn-N に −196 °C で窒素を吸着させ，ガスクロマトグラフ法[8]で Mn-N の表面積を測定した。結果を Table 2 に示す。

Table 2 Specific Surface Area of Manganese Nodules

Calcined Temp. (°C)	Specific Surface Area (m^2/g)
200	185.2
300	175.8
400	140.0
500	134.2
600	125.0
700	124.0
800	10.4

硫黄化合物の分解反応は Fig. 1 に示すパルス反応装置で行なった。キャリアーガスはヘリウムまたは水素を用い，流速を 80 ml/min とした。反応体の 1 回のパルス量は 2 μl とした。触媒層からの流出物を一度液体窒素でトラップし，一定時間後そのトラップを熱湯で加熱し再び気化させてガスクロマトグラフへ送った。このトラップ操作により，未反応硫黄化

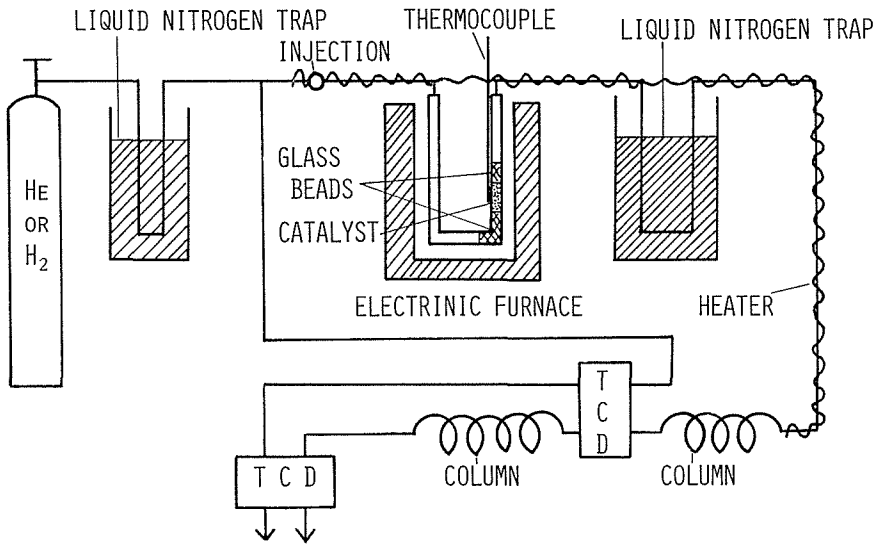

Fig. 1 Diagram of apparatus for pulse reaction

合物ならびに分解生成物の触媒層からの緩慢な脱着に起因するガスクロマトグラムピークのテーリングが防止され，触媒層を通じない場合と同一の対称性の良いピークが得られた。このクロマトグラムより硫黄化合物分解反応の転化率を次式により算出した。

$$\text{転化率}(\%)=\frac{〔\text{試料注入量}〕-〔\text{未反応量}〕}{〔\text{試料注入量}〕}\times 100$$

未反応物と反応生成物はそれぞれ日立063型ガスクロマトグラフ（TCP カラム，0.8 m，カラム温度 60 °C）および柳本 G 800 型ガスクロマトグラフ（PORAPAKQ カラム，2 m，カラム温度 70°～100 °C）により分析した。

3. 実験結果および考察

3.1 熱分解反応

硫黄化合物の接触分解を行なう前に，同一条件下での硫黄化合物の熱的安定性を知る目的でヘリウムをキャリアーガスとして，チオフェン（以下 TP と略記する）および1—ブタンチオール（以下 BT と略記する）の熱分解を行なった。

一般に，水素と触媒の存在しない系においては硫黄化合物はきわめて安定であり，とくに TP は 800 °C でも熱分解しないという報告[9]もあるが，本実験においても 500 °C では全く分解しなかった。一方，BT は 400 °C 以下では分解しないが 500 °C では 15.8 %熱分解した。したがって，BT は TP に比べると熱的に不安定であることがわかる。

3.2 ヘリウム雰囲気下における分解反応

(1) 反応温度の影響

反応温度 200～500 °C において，反応温度が TP および BT の転化率に及ぼす影響を観察した。結果を Fig. 2 に示す。

なお，各反応の転化率として第3パルスから第5パルスまでの転化率の平均値をとった。後述のように，本反応においては硫黄化合物中の硫黄が Mn–N 中に残留し，硫黄化合物分解反応の転化率は漸次低下する傾向を示した。したがって，活性の定常状態は得られず，定常状態からの転化率の算出は出来なかった。また，各反応の第1パルスにおいては，Mn–N 表面への硫黄化

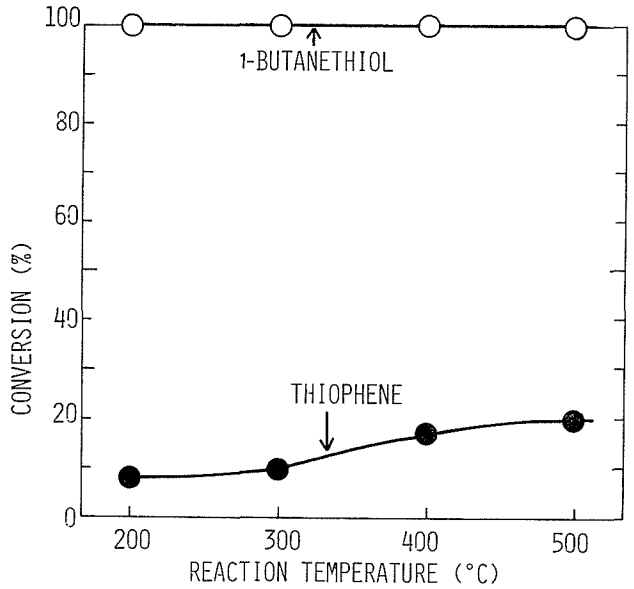

Fig. 2 Effect of reaction temperature on cracking convertion of sulphur compound overMn-N in He
Mn-N: 0.3 g, calcined at 500°C in air

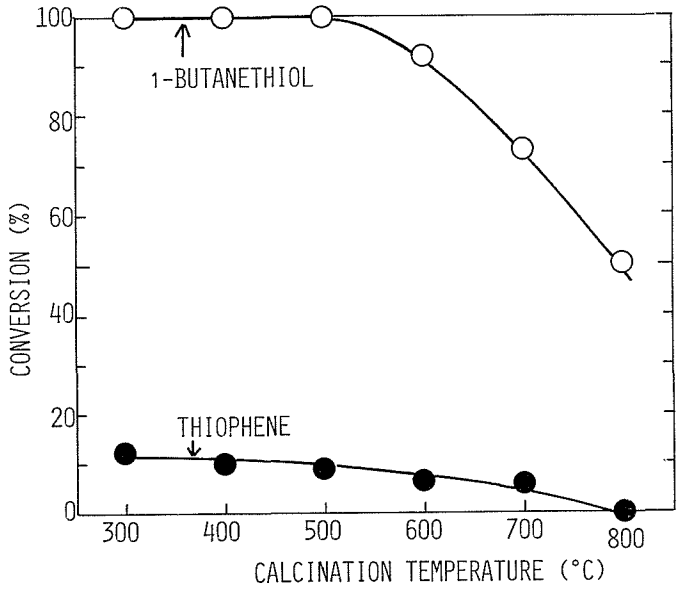

Fig. 3 Effect of calcination temperature on cracking conversion of sulphur compound over Mn-N in He
Mn-N: 0.3 g (TP, DES), 0.1 g (BT)

合物の不可逆吸着が起こる。このため，吸着量の異なった反応体ならびに反応温度間での転化率の比較を不可逆吸着の起こる第1パルスの転化率の比較により行なうことは無意味となる。これらの理由から，本反応においては不可逆吸着がほとんど起こらず，また，各反応で転化率に大きな差の現われる第3パルスから第5パルスまでの平均値をその反応の転化率とした。

TP の転化率は反応温度 200 °C で 8 %であるが，反応温度の上昇とともにしだいに向上し，反

応温度500 °C で転化率は20%に達した。これに対し，BT は反応温度200 °C でもすでに100%の転化率を示し，それは500 °C まで変わらなかった。水素中，400 °C でシリカアルミナ触媒によっても分解しない TP[10] が，Mn-N によって水素の存在なしで分解されたことはきわめて重要な知見である。

(2) 焼成温度の影響

TP および BT の転化率に及ぼす Mn-N の焼成温度の影響を観察した。結果を Fig. 3 に示す。

焼成温度300 °C の Mn-N 上において，TP は13%の転化率を示したが，焼成温度の上昇とともに転化率はしだいに減少し，焼成温度800 °C では0%となった。BT の場合も TP とほぼ同様の傾向を示したが，BT の反応性が非常に大きいため，Mn-N の量を TP の場合の1/3にしても，BT の転化率は焼成温度300～500 °C で100%であり，焼成温度800 °C でも転化率は約50%であった。すなわち，Mn-N の焼成温度の上昇により硫黄化合物の分解活性は減少する傾向にある。また，焼成温度の上昇により，硫黄化合物の転化率が減少する傾向は，Mn-N の表面積が減少する傾向 (Table 2) とも一致しており，Mn-N の細孔内部表面が硫黄化合物分解活性に大きな役割を果たしていることを示唆する。

(3) 触媒活性の経時変化

TP および BT の分解反応におけるパルス回数による転化率の変化ならびに分解生成物の変化を調べた。その結果を Fig. 4 および5に示す。

なお，分解生成物の生成量は生成物ごとにパルス回数1から10までの間の最大値を1.0としてそれぞれの相対値をプロットした。

TP の転化率は第1パルスで100%であるが，パルス数の増加に従って転化率が急激に低下し，第5パルスにおいて7%となった (Fig. 4)。なお，第1パルスにおいて高い転化率を示すのは Mn-N 表面が無被毒の状態にあることと同時に TP の Mn-N 表面への相当量の不可逆吸着があるためであり，第2パルス以後の転化率とは若干異なる性質をもつが，不可逆吸着量と真の反応

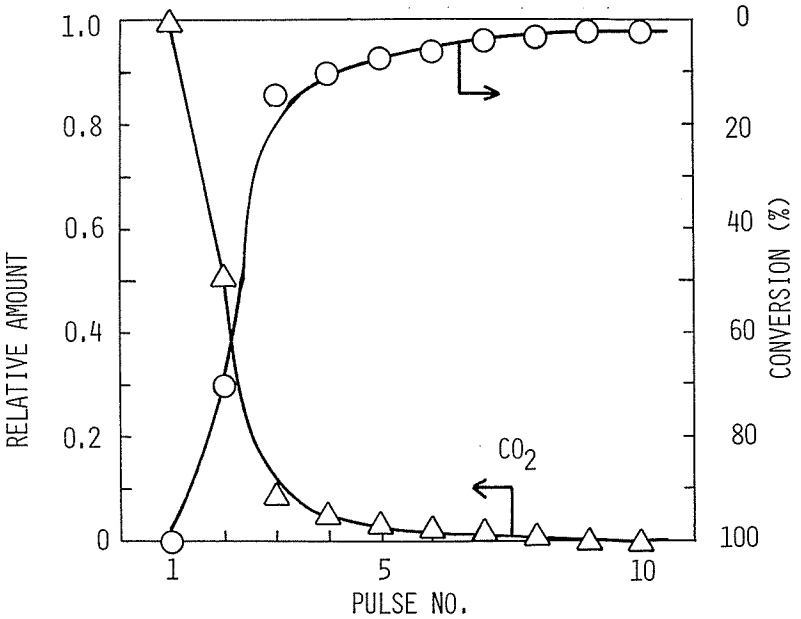

Fig. 4 Cracking of thiophene over Mn-N in He
Mn-N: 0.3 g, calcined at 400°C in air

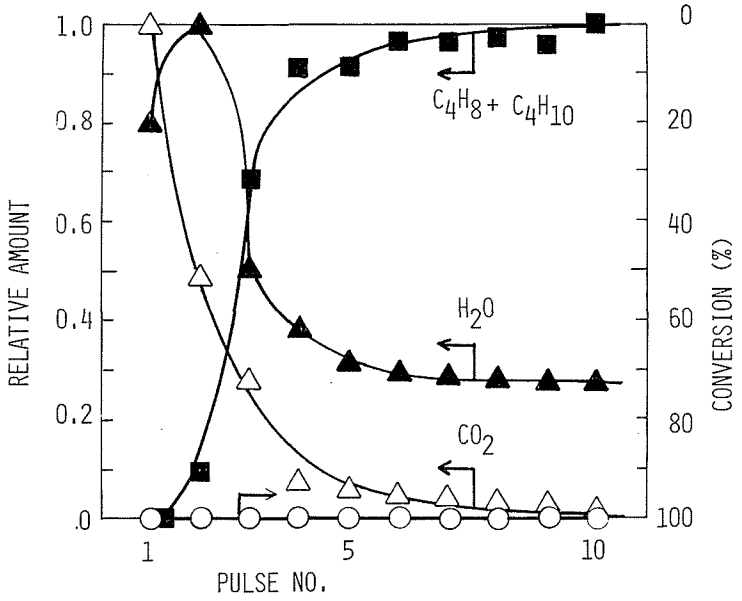

Fig. 5 Cracking of 1-butanethiol over Mn-N in He
Mn-N: 0.1 g, calcined at 400 °C in air

量との分離定量は困難であった。

ヘリウム雰囲気下の TP の分解生成物の大部分は二酸化炭素であり，ほかに水および炭化水素（水と炭化水素は微量のため定量困難であり，Fig. 4 に示さなかった）も検出された。しかし，硫化水素や硫黄酸化物は全く検出されなかった。二酸化炭素の生成量は第1パルスのとき最大であり，以後パルス数の増加に伴ない急激に減少した。したがって，Mn-N 上で反応した TP は大部分が完全酸化されて二酸化炭素になり，TP 分子内の硫黄原子はなんらかの形で Mn-N 中に残留することがわかる。ここで，二酸化炭素の酸素源として，キャリアーガスであるヘリウム中に微量（<5 ppm）に含まれる酸素，あるいは Mn-N を構成する多種の金属酸化物の酸素原子が考えられる。しかし，分解反応に使用後の Mn-N を粉末 X 線回折法により分析し，マンガンおよび鉄の硫化物 (MnS, FeS) の存在を確認したので，Mn-N の金属酸化物構成酸素が二酸化炭素の酸素源であると判断した。すなわち，Mn-N はヘリウム中で TP の分解において，C-S 結合の切断と同時に C-C，C-H および S-H 結合の切断をも行ない，その硫黄により表面が硫化され，遊離した酸素を酸素源として，TP を二酸化炭素と水とに完全酸化する働きをしているものと考えられる。それは次式のスキームで表わすことができる。

$$C_4H_4S + Mn\text{-}N \rightarrow CO_2 + H_2O + Mn\text{-}N\ (S) \qquad (1)$$

Mn-N (S)：硫化 Mn-N

BT の転化率はすべてのパルスにおいて 100% であった (Fig. 5)。生成物には二酸化炭素と水のほかにブテンと少量のブタンが含まれていた。二酸化炭素の生成量は TP の場合と同様，パルス数が増すにつれて急激に減少した。また，水の生成量は第2パルスのときが最大であり第3パルス以後は減少した。一方，ブテンは第1および第2パルスではほとんど生成しないが，第3パルスより急激にその生成量が増大し，第6パルス以後は生成量がほとんど一定となった。TP の分解反応においては二酸化炭素の生成量の減少とともに，転化率も低下したのに対し，BT の分解反応においては二酸化炭素生成量の減少にもかかわらず転化率の著しい低下は見られなかっ

た。Mn-N は反応初期において TP の場合と同様に BT の (C-S, C-C, C-H および S-H 結合を切断するが，パルス数が増加することにより C-C 結合の切断能力が失なわれる。したがって，Mn-N は BT の分解反応において (2) 式および (3) 式の異なった分解反応を起こす，少なくとも二種類の活性点を有するものと考えられる。

$$C_4H_9SH + Mn\text{-}N \rightarrow CO_2 + H_2O + Mn\text{-}N\ (S) \qquad (2)$$

$$C_4H_9SH + Mn\text{-}N\ (S) \rightarrow C_4H_8 + C_4H_{10} + H_2O + Mn\text{-}N\ (S) \qquad (3)$$

すなわち，(2) 式の反応に有効な活性点は BT の C-S, C-C, C-H および S-H 結合を切断するが，この活性点は硫黄化合物または分解生成物による被毒を受けやすく，パルス数の増加により消失する。これに対し，(3) 式の反応に有効な活性点は Mn-N の硫化により新たに生成した表面のサイトであり，これは，BT の C-C 結合の切断に活性を有しないが，C-S, C-H および S-H 結合の切断に活性を有する。また，この活性点は被毒に対して強い耐久性を有している。

3.3 水素雰囲気下における分解反応

水素気流中 400 °C で焼成した Mn-N を用いて，反応温度 300 °C における TP の分解反応の転化率は第1パルスにおいても生成物の定量が困難なほど非常に低く (10%)，第2パルス以後はさらに低かった。

次に，同一条件下で BT の分解を行なった。結果を Fig. 6 に示す。

BT の場合はヘリウム中での反応と同様に触媒量を TP のときの 1/3 にしても転化率は第10パルスまですべてのパルス 100% であった。生成物としてエタン，ブタンならびに水が得られた。そのほか，微量のエチレンおよびブテンが検出された。エタンの生成量は第1パルスで最大であるが，パルス数の増加にともない急激に減少し第5パルス以後はエタンの生成が全く見られなかった。一方，ブタンと水の生成量は第5パルスで極大となるが大きく変化しない。TP および BT いずれの反応においてもヘリウム雰囲気での反応と同様，硫化水素や硫黄酸化物は全く生成しなかった。したがって，Mn-N は硫黄化合物の水素雰囲気中の分解においてヘリウム雰

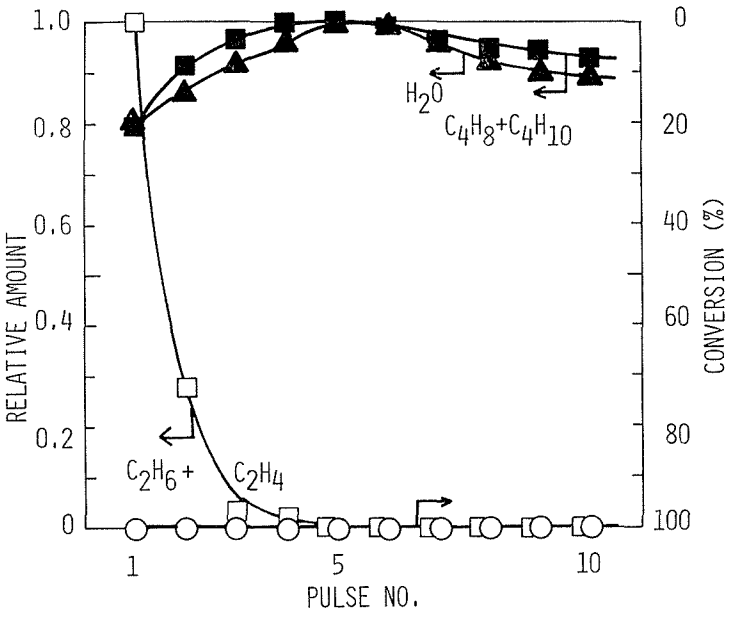

Fig. 6 Cracking of 1-butanethiol over Mn-N in H_2
Mn-N: 0.1 g, calcined at 400 °C in H_2

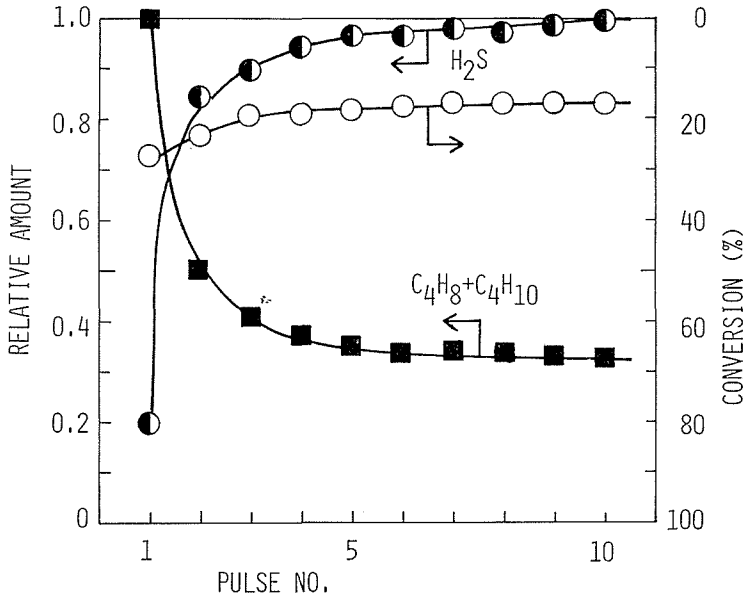

Fig. 7 Cracking of thiophene over Co-Mo-Al_2O_3 in H_2
Co-Mo-Al_2O_3: 0.3 g, calcined at 400 °C in H_2

囲気中での場合と同様，硫黄化合物の C-S, C-C, C-H および S-H 結合の切断活性を有するが，表面の硫化が進むと Mn-N は C-C 結合の切断活性を消失し，C-S, C-H および S-H 結合の切断活性のみを有するようになる。

すなわち，(4) および (5) のスキームが得られる。

$$C_4H_9SH + Mn\text{-}N \xrightarrow{+H_2} C_2H_4 + C_2H_6 + H_2O + Mn\text{-}N\ (S) \quad (4)$$

$$C_4H_9SH + Mn\text{-}N \xrightarrow{+H_2} C_4H_8 + C_4H_{10} + H_2O + Mn\text{-}N\ (S) \quad (5)$$

以上の結果から，Mn-N は硫黄化合物の分解反応において，硫黄化合物の C-S, C-C, C-H および S-H 結合を切断し，生成した硫黄原子を Mn-N の構成金属酸化物の酸素原子の代りにとりこみ，その結果，生成物として硫化水素を与えないことが明らかとなった。したがって，Mn-N の本反応に対する触媒活性点の一つは，硫黄と安定な化合物をつくる表面の遷移金属であると考えられる。

3.4 市販脱硫触媒 (Co-Mo-Al_2O_3) による分解反応

比較のために工業的に水素化脱硫触媒として使用されている Co-Mo-Al_2O_3 の TP および BT の分解活性を調べた。

ヘリウム雰囲気中，反応温度 300 °C で TP は全く分解されなかった。これに対し，水素雰囲気では TP は分解され，ブタン，ブテンおよび硫化水素を生成した (Fig. 7)。また，触媒活性は持続性があり，転化率はパルス数が増してもほとんど一定であった。パルス数が少ない時，硫化水素の発生量が少ないが，これは硫化水素の触媒表面への不可逆吸着に起因するものであると考えられる。Mn-N による TP の分解とくらべると，ヘリウム中では不活性であること，水素中では分解生成物として硫化水素を与えることが特徴である。

つぎに，BT の分解を行なった結果を Fig. 8 に示す。ヘリウム雰囲気中で分解した BT からはブタン，ブテン，硫化水素および水が生成した (Fig. 8)。転化率は，第 1 パルスで 100% であったが，パルス数の増加とともにしだいに減少し，第 10 パルスでは転化率が 75% となった。水

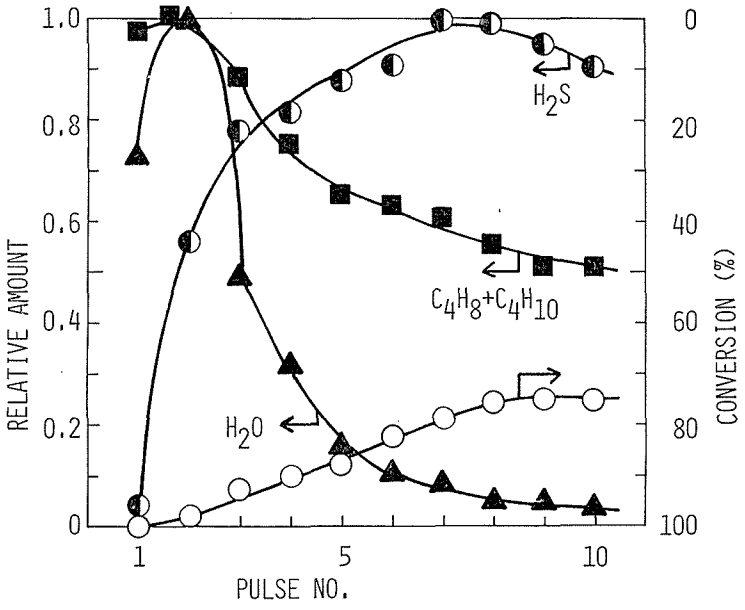

Fig. 8 Cracking of 1-butanethiol over Co-Mo-Al_2O_3 in He
Co-Mo-Al_2O_3: 0.1 g, calcined at400 °C in air

の生成量は第2パルスのときが最大であるが以後パルス数の増加とともに急激に減少した。これに対し硫化水素の生成量は，パルス数の増加とともに増し，第7パルスで最大値を示し，再びその生成量を減少する傾向を示した。一方，水素雰囲気中での分解では，第1パルスから第10パルスまで BT は100%分解した。生成物はヘリウム雰囲気中の場合と同一で，類似の挙動を示した。ここでも Co-Mo-Al_2O_3 は Mn-N と対比して上述のように生成物として硫化水素を生ずることが特徴となっている。

以上の結果から，Co-Mo-Al_2O_3 は Mn-N に比べてヘリウム雰囲気での硫黄化合物の分解には有効でないが，水素雰囲気ではより有効であること，また，Co-Mo-Al_2O_3 は Mn-N のように二酸化炭素を生成する酸化能力はもたないが，硫化水素を生成することがわかった。

4. 結　　論

(1) マンガン・ノジュールは有機硫黄化合物の分解反応に高い触媒活性を示し，反応生成物として二酸化炭素，水および炭化水素を生ずるが，硫化水素および硫黄酸化物を生成しない。

(2) マンガン・ノジュールはとくにヘリウム雰囲気中で強い酸化活性を示し，硫黄化合物を分解し，二酸化炭素および水を生成する。その際マンガン・ノジュールを構成する金属酸化物の酸素と硫黄とがおきかわる。

(3) マンガン・ノジュールは硫黄化合物の分解反応に対して，少なくとも二種類の活性点を有し，一つは硫黄化合物の C-S, C-C, C-H および S-H 結合の切断に有効なサイトであり，他の一つは C-S, C-H および S-H 結合の切断に有効なサイトである。反応の進行と共に前者はその能力を失ってゆくが後者は持続する。

(4) マンガン・ノジュールは硫黄化合物の分解に対して Co-Mo-Al_2O_3 触媒に比べて水素雰囲気中では低活性であるが，ヘリウム雰囲気中では，より高い活性を有する。

おわりに，本研究を行なうにあたり，マンガン・ノジュールの提供およびその分析，その他援助を戴いた東海大学教授石井次郎博士に深く感謝の意を表す。

参 考 文 献

1) Mero, J. L.: The Mineral Resources of Sea, (1965) New York.
2) 島 誠：現代化学，(1974)，42，p. 32.
3) Weisz, P. B.: J. Catalysis, 10 (196), p. 407.
4) Wu, S. C., Chu, C.: Atmospheric Environment, 6 (1972), p. 309.
5) McKinley, J. B.: Catalysis, 5 (1957), p. 405.
6) 若林勝彦：燃協誌，49 (1970)，523，p. 825.
7) 松尾清隆，新田昌弘，青村和夫：石油誌，18 (1975)，8，p. 697.
8) Nelson, F. M., Eggertsen, F. T.: Anal. Chem., 30 (1958), p. 1387.
9) Faragher, W. F., Morrell, J. C., Camay, S.: Ind. Eng. Chem., 20 (1928), p. 527.
10) 杉岡正敬，平野稔幸，四ツ柳隆夫，青村和夫：工化誌，74 (1971)，1，p. 129.