



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	炭酸ガスの有効利用に関する研究：炭酸ガスと二硫化炭素を原料とする硫化カルボニルおよび一酸化炭素の合成
Author(s)	杉岡, 正敏; Sugioka, Masatoshi; 池田, 厚 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 93, 35-42
Issue Date	1979-01-31
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41552">https://hdl.handle.net/2115/41552</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	93_35-42.pdf



## 炭酸ガスの有効利用に関する研究

—炭酸ガスと二硫化炭素を原料とする硫化カルボニ  
ルおよび一酸化炭素の合成—

杉岡正敏\* 池田 厚\* 青村和夫\*

(昭和53年9月30日受理)

### A Study for Effective Utilization of Carbon Dioxide

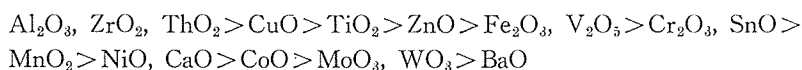
—The Synthesis of Carbonyl Sulfide and Carbon  
Monoxide by the Reaction of Carbon  
Dioxide and Carbon Disulfide—

Masatoshi SUGIOKA, Atsushi IKEDA and Kazuo AOMURA

(Received September 30, 1978)

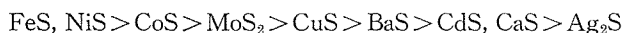
#### Abstract

The catalytic activities of various solid catalysts for the formation of carbonyl sulfide (COS) by the reaction between carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) and carbon disulfide ( $\text{CS}_2$ ) were examined by the use of a conventional flow reactor at  $300^\circ\text{C}$  for the purpose of effective utilization of carbon dioxide. Several kinds of metal oxides showed catalytic activity for the formation of COS and the order of the catalytic activity was as follows,



However, the metal sulfides and metal carbonates were found to be inactive.

Furthermore, the catalytic activity of metal sulfides for the decomposition of COS, which is formed in the reaction of carbon dioxide and carbon disulfide over alumina catalyst at the first reactor, was examined at  $400^\circ\text{C}$  by the use of second reactor connected to the first reactor. Some metal sulfides showed the catalytic activity to form carbon monoxide and the order of catalytic activity was as follows,



One possibility of the CO production by the decomposition of COS, which is formed in the reaction between  $\text{CO}_2$  and  $\text{CS}_2$  over metal oxide catalysts, was proposed.

#### 1. 緒 言

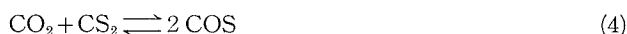
近年省資源、省エネルギーの重要性が強くなり認識され、未利用資源の有効利用に関する多くの研究が積極的に行なわれつつある<sup>1)</sup>。その1つに、含炭素化合物の最終燃焼生成物であり、かつ自然界に無尽蔵に存在する二酸化炭素（炭酸ガス・ $\text{CO}_2$ ）を炭素資源の1つとみなし、これを有効に利用しようとする研究がある<sup>2)</sup>。炭酸ガスは極めて安定な化合物であるが、種々の有機化学的、

\* 工業分析化学第二講座

光化学的および放射線化学的などの手法を用いて炭酸ガスを原料とする合成化学の研究が発展しつつある<sup>9)</sup>。固体触媒化学的な炭酸ガスの利用の代表的なものは水素との反応により、種々の生成物を得るものであろう。



これらの反応により生成する生成物の違いは触媒の種類に依存しているが、いずれも高価な水素を用いる点では共通している。そこで、炭酸ガスを有効利用する固体触媒化学において、炭酸ガスと反応する相手に水素以外の安価な化合物を利用する方法に注目し、本研究では石油化学工業などの排ガス中に含まれている二硫化炭素 ( $\text{CS}_2$ ) を選んだ。すなわち、炭酸ガスと二硫化炭素とを固体触媒を用いて反応させて、硫化カルボニル ( $\text{COS}$ ) を合成し、



生成した硫化カルボニルを接触分解して、



燃料および化学工業の原料として重要な一酸化炭素 ( $\text{CO}$ ) を製造する触媒化学的プロセスの検討を行なった。

本研究では (4) および (5) の反応に対してどのような種類の固体触媒が有効であるかを検討するとともに、各々の反応に有効な触媒の活性点および反応機構に対して若干の考察を行なった。

## 2. 実 験

### 2.1 実験装置および実験方法

本研究では通常の常圧固定床流通式反応装置を用いた。実験装置の概略図を図1に示す。 $\text{CO}_2$  と  $\text{CS}_2$  との反応による  $\text{COS}$  の合成反応では  $0^\circ\text{C}$  に冷却した  $\text{CS}_2$  溶液に  $\text{CO}_2$  を通し、 $\text{CO}_2$

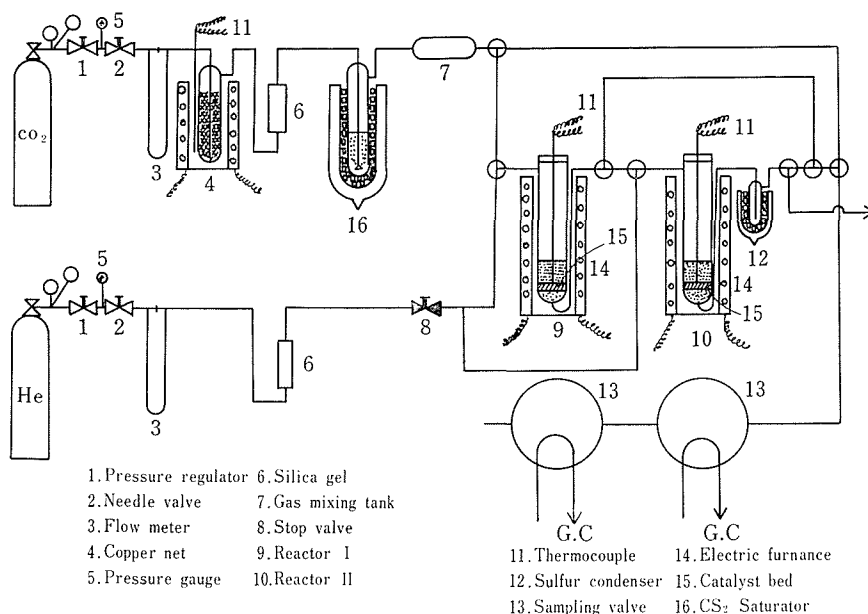


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

**Table 1.** Conditions of gaschromatograph for the separation of reaction products

	Column A	Column B
Gas analyzed	COS, CS <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	CO, N <sub>2</sub>
Column packing	Porapak Q	Molecular Sieve 5 A
Column temperature	60°C	60°C
Column length	4 m/m × 2.0 m	4m/m × 1.5 m
Helium flow rate	50cc/min	50cc/min

に 0°C おける CS<sub>2</sub> 蒸気を飽和させ、両者の混合ガスを反応管に導入した。混合ガスの組成は CO<sub>2</sub>/CS<sub>2</sub> (モル比)=5.5 である。反応管は内径 8 mm のパイレックス製 U 字管であり、電気炉中に挿入して加熱した。反応温度の調節は千野製自動温度調節器を用いて行なった。COS の分解による CO の生成反応は COS 合成用反応管にさらにもう 1 本の反応管を接続し、第 1 段目の COS 合成用反応管で生成した COS (実際には CO<sub>2</sub> との混合ガス) を原料として行なった。この場合、第 1 段目の COS 合成用反応管では原料の CS<sub>2</sub> が完全に 100% COS に変換する実験条件 (後述) を設定した。また、第 2 段目の反応管の後には 0°C に冷却したガラス製トラップを接続し、COS の分解で生成した硫黄をここで捕集した。生成ガスの分析は反応装置に直結した柳本製ガスクロマトグラフを使用して行ない、CO<sub>2</sub>、COS、CS<sub>2</sub> の分析には Porapak Q を用い、CO の分析には Molecular Sieve 5 A を使用した。なおキャリアーガスはヘリウムである。ガスクロマトグラフィーの分析条件を表 1 に示し、分離カラムで分離された各成分のクロマトグラムを図 2, 3 に示す。

## 2.2 触 媒

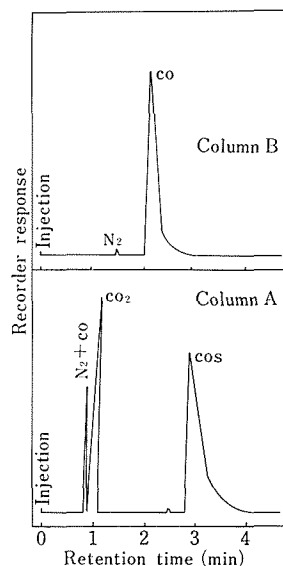
本研究で触媒として用いた金属酸化物および金属硫化物はいずれも市販品であり、可能な限り特級試薬を用いた。金属酸化物は使用前に空気中で 500°C、4 時間焼成し、さらに反応管中で 450°C、1 時間ヘリウム気流中で再び乾燥して使用した。金属硫化物は使用前に反応管中で 500°C 2 時間ヘリウム気流中で前処理して使用した。金属イオン交換 Y 型ゼオライトは既報<sup>4)</sup>で使用したものと同一であり、他の触媒と同様使用前に 450°C、2 時間ヘリウム気流中で前処理して使用した。

## 2.3 原 料

CS<sub>2</sub> は市販特級品をそのまま用いたが、CO<sub>2</sub> は市販ボンベ入りのものを 500°C に加熱した銅の網を通して、微量に含まれる酸素を除去したのち、CS<sub>2</sub> 蒸気と混合して反応に供した。

## 2.4 ピリジンおよび酢酸によるアルミナ触媒の被毒

COS 生成に対するアルミナ触媒の活性点の性質を検討するためにピリジンおよび酢酸の蒸気によるアルミナ触媒の被毒を行なった。反応管の前にピリジンおよび酢酸を入れたトラップを 0°C に冷却し、これにヘリウムガスを 1 時間通して反応管に導入した。なお、ピリジンおよび酢酸の蒸気によるアルミナ触媒の被毒は COS 生成反応の反応温度で行なった。

**Fig. 2, 3** Gaschromatogram of reaction products

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 硫化カルボニルの生成反応に対する種々の固体触媒の活性

反応温度 300°C, CO<sub>2</sub>/CS<sub>2</sub> (モル比)=5.5 の一定条件で CS<sub>2</sub> の COS への変換に対する金属酸化物, 金属硫化物および金属イオン交換 Y 型ゼオライトの触媒活性を検討した。結果を表 2,

**Table 2.** Catalytic activities of various metal oxides and sulfides for the COS formation at 300°C

W/F=2.65g. hr/mol,  
CO<sub>2</sub>/CS<sub>2</sub>=5.5

Catalyst <sup>1,2)</sup>	Initial CS <sub>2</sub> <sup>3)</sup> conversion(%)	Steady CS <sub>2</sub> conversion(%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	100
ZrO <sub>2</sub>	100	100
ThO <sub>2</sub>	100	100
CuO	75.3	26.5
TiO <sub>2</sub>	70.8	56.4
ZnO	57.0	15.9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51.6	29.4
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	51.1	25.7
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47.1	10.9
SnO <sub>2</sub>	46.4	23.7
MnO <sub>2</sub>	41.5	23.2
NiO	41.4	15.9
CaO	41.3	22.5
CoO	40.3	14.1
MoO <sub>3</sub>	31.5	13.5
WO <sub>3</sub>	31.0	12.5
BaO	28.6	16.7
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.0	18.4
NiS	0	0
FeS	0	0
CoS	0	0

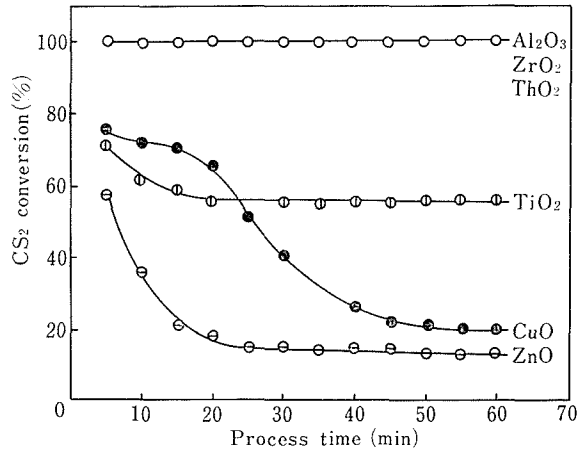
- 1) Metal oxides were calcined at 500°C for 4 hr in air
- 2) Metal sulfides were pretreated at 500°C for 2 hr in a helium stream
- 3) CS<sub>2</sub> conversion after 5 minutes

**Table 3.** Catalytic activities of various metal Y-Zeolites for the COS formation at 300°C

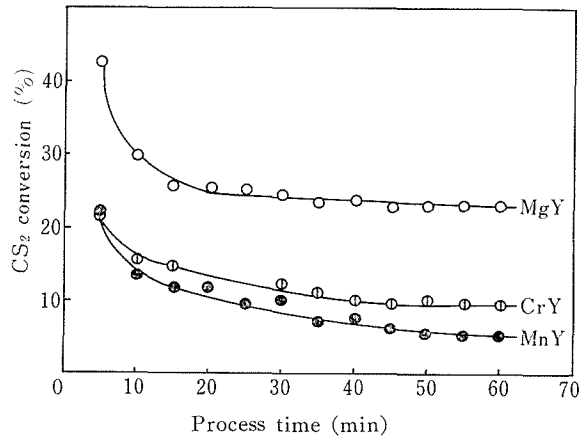
W/F=0.53g. hr/mol,  
CO/CS=5.5

Catalyst <sup>1)</sup>	Initial CS <sub>2</sub> <sup>2)</sup> conversion(%)	Steady CS <sub>2</sub> conversion(%)
MgY	42.7	23.0
MnY	22.0	5.1
CrY	21.7	9.8
HY	21.2	13.4
PbY	20.8	9.7
ZnY	19.3	7.9
NaY	13.6	4.0

- 1) Metal Y-Zeolites were calcined at 500°C for 4 hr in air
- 2) CS<sub>2</sub> conversion after 5 minutes



**Fig. 4** Changes of catalytic activities of metal oxides by the process time for the COS formation  
W/F=2.65 g·hr/mol, CO<sub>2</sub>/CS<sub>2</sub>=5.5



**Fig. 5** Changes of catalytic activities of various metal Y-Zeolites by the process time for the COS formation at 300°C  
W/F=0.53 g·hr/mol, CO<sub>2</sub>/CS<sub>2</sub>=5.5

3に示す。表中の初期活性とは反応開始後5分後の  $\text{CS}_2$  の反応率であり、定常活性とは反応時間に対して触媒活性がほぼ一定となった約1時間後の値である。反応生成物はいずれも  $\text{COS}$  のみであり、他の生成物は検出されなかった。

この結果、本研究で用いた金属酸化物および金属イオン交換 Y 型ゼオライトは  $\text{COS}$  の生成に対して触媒活性を示したが、金属硫化物は不活性であった。また表 1 には記載しなかったが、炭酸カルシウムおよび炭酸バリウムなどの金属炭酸塩も  $\text{COS}$  生成反応に対して不活性であった。

$\text{COS}$  の生成に対して活性を示した金属酸化物では酸化物の種類によって活性は著しく異なり、アルミナ、ジルコニア、トリアなどがとくに高い触媒活性を示した。同様に金属イオン交換 Y 型ゼオライトでも触媒中の金属イオンの種類によって  $\text{COS}$  生成反応の活性は異なり、とくにマグネシウムイオンで交換したものが高い触媒活性を示した。また、図 4、5 には  $\text{COS}$  生成に対して比較的高い触媒活性を示した数種の金属酸化物および金属イオン交換 Y 型ゼオライトの活性の経時変化を示したが、アルミナ、ジルコニアおよびトリアなどの金属酸化物は本実験の条件下では活性も高く、安定な触媒活性を示すことがわかった。

### 3.2 $\text{COS}$ 生成反応の速度論的解析

$\text{COS}$  の生成に対してとくに高い触媒活性と安定な活性を示したアルミナを用いて、 $\text{COS}$  の生成反応の速度論的な検討を行なった。すなわち、種々の反応温度において、 $\text{CS}_2$  の転化率  $x(-)$  と接触時間  $W/F$  との関係を検討すると図 6 の結果が得られ、いずれの反応温度においても接触時間  $W/F$  が増加すると  $\text{CS}_2$  の転化率が上昇することがわかった。なお、 $W/F$  の変化は流量  $F$  を一定にして触媒量  $W$  を変えて行なった。そこで、つぎに図 6 の結果をもとにして、 $W/F$  と  $-\log(1-x)$  との関係を検討すると、いずれの反応温度においても原点を通る直線関係が得られ、アルミナ触媒上での  $\text{COS}$  の生成反応は本実験条件では  $\text{CS}_2$  に対して擬一次反応として取り扱えることがわかった。また図 6 の直線の傾きより、見かけの速度定数  $k$  をもとめアレニウスプロットを行なったのが図 7 である。これより見かけの活性化エネルギーとして約 8.3 Kcal/mol が得られた。

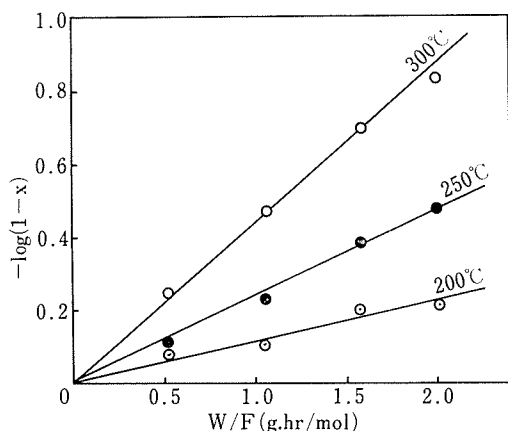


Fig. 6 Relationship between  $W/F$  and  $-\log(1-x)$  in the  $\text{COS}$  formation over alumina catalyst

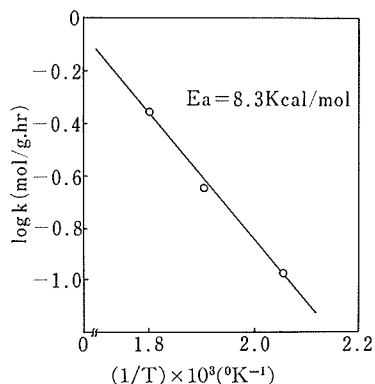


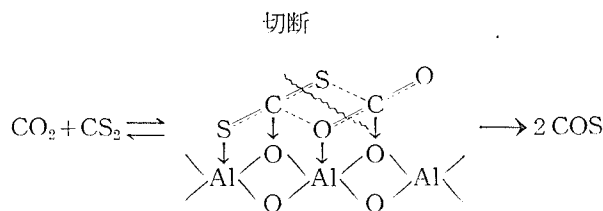
Fig. 7 Arrhenius plot

### 3.3 アルミナ触媒のピリジンおよび酢酸による被毒の影響

アルミナ触媒が COS 生成反応に対して極めて高い活性を示すことが明らかとなったが、COS 生成反応に対するアルミナ触媒の活性点の本質は明らかでない。アルミナは一般に酸点と塩基点とを有していて、アルコールの脱水反応をはじめ種々の酸塩基触媒反応に対して活性を有していると報告されている<sup>5)</sup>。そこで、COS 生成反応には、アルミナの酸点および塩基点のいずれが有効に作用しているかを明らかにするため、塩基性物質であるピリジンおよび酸性物質である酢酸の蒸気でアルミナを前処理して、COS 生成反応に対する影響を検討した。この結果、COS 生成に対するアルミナ触媒活性は塩基性物質のピリジンおよび酸性物質の酢酸の両方で被毒されることがわかった。したがって、アルミナ触媒による COS 生成に対してはアルミナの酸点と塩基点の両者が協同的に作用しているものと考えられる。このことは、固体塩基である酸化カルシウムおよび典型的な固体酸であるシリカ・アルミナ<sup>6)</sup>が COS 生成に対してあまり高い触媒活性を示さず、酸点と塩基点の両者を有しているアルミナ、ジルコニア、トリアなどが高い触媒活性を示した実験結果からも支持されると思われる。

### 3.4 アルミナ触媒上での COS 生成機構の推定

3.3 でアルミナ触媒上での  $\text{CO}_2$  と  $\text{CS}_2$  の反応による COS 生成にはアルミナの酸点と塩基点の両者が作用するものと考えられた。アルミナ触媒上での  $\text{CO}_2$  および  $\text{CS}_2$  の詳細な吸着状態は現段階では明らかではないが、 $\text{CS}_2$  は  $\text{CO}_2$  と等電子構造をもつ直線分子であり、その分子構造も極めて類似しているため、アルミナ触媒上では  $\text{CO}_2$  と  $\text{CS}_2$  とは類似の吸着状態で吸着するものと推定される。そこでアルミナ触媒上で  $\text{CO}_2$  と  $\text{CS}_2$  から COS が生成する機構をつぎのように推定した。



すなわち、アルミナの酸点と塩基点とが協同して上に示した反応中間体を形成し、COS の生成を促進するものと考えられる。

### 3.5 COS の分解に対する金属硫化物の触媒活性

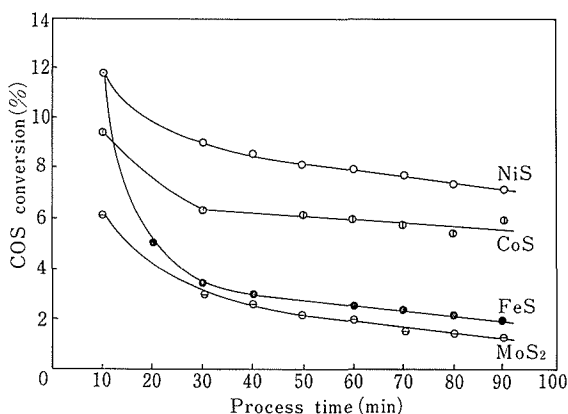
$\text{CO}_2$  と  $\text{CS}_2$  との反応による COS の生成にはアルミナが高くかつ安定な触媒活性を示すことが明らかとなった。そこで、つぎに第 1 段目の反応管にアルミナを充填し、 $\text{CS}_2$  が 100% COS に変換する条件 ( $W/F=5.30 \text{ g}\cdot\text{hr}/\text{mol}$ , 反応温度  $280^\circ\text{C}$ ) に実験条件を設定し、第 1 段目の反応管に第 2 段目の反応管を接続して種々の金属硫化物を充填し、第 1 段目の反応管で生成した COS (実際には  $\text{CO}_2$  との混合ガス) の分解に対する種々の金属硫化物の触媒活性を検討した。結果を表 4 に示す。この結果、硫化鉄、硫化ニッケルおよび硫化コバルトなどの金属硫化物を触媒として用いると、COS が分解して一酸化炭素 (CO) を生成することがわかった。しかしながら図 8 に示すように、いずれの金属硫化物においても反応時間の経過とともに触媒活性は徐々に低下する傾向にあった。これは COS の分解で生成した硫黄の一部が触媒の細孔内に蓄積するため細孔内への COS の拡散が不十分になるためと考えられるが、詳細については現段階では明らかでない。なお第 2 段目の反応管出口での生成物は CO, COS のみであり、 $\text{CS}_2$  は検出されなかった。さらに、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  などの金属酸化物は COS の分解に対しては不活性であった。

**Table 4.** Catalytic activities of various metal sulfides for the COS decomposition at 400°C  
W/F=10.5 g·hr/mol,  
CO<sub>2</sub>/COS=2.2

Catalyst <sup>1)</sup>	Initial COS <sup>2)</sup> conversion(%)	Steady COS conversion(%)
FeS	11.9	2.0
NiS	11.8	7.2
CoS	9.4	5.4
MoS <sub>2</sub>	6.1	1.3
CuS	5.1	0.5
BaS	4.3	3.4
CdS	2.3	0.1
CaS	2.1	0.9
Ag <sub>2</sub> S	0.1	0.1
ZnS	0	0
SnS	0	0
PbS	0	0
WS <sub>2</sub>	0	0

1) Metal sulfides were pretreated at 500°C for 2 hr in a helium stream

2) COS conversion after 10 minutes



**Fig. 8** Changes of catalytic activities of metal sulfides for the COS decomposition at 400°C

W/F=10.5 g·hr/mol, CO<sub>2</sub>/COS=2.2

#### 4. 総 括

CO<sub>2</sub> の有効利用を目的として、CO<sub>2</sub> と CS<sub>2</sub> との反応による COS 生成反応に対する種々の固体触媒の活性などを検討しつぎの知見を得た。

1. COS 生成反応には金属酸化物および金属イオン交換 Y 型ゼオライトなどが触媒活性を示したが、金属硫化物および金属炭酸塩は不活性であった。
2. 金属酸化物ではアルミナ、ジルコニア、トリアなどがとくに高い触媒活性を示し、金属イオン交換 Y 型ゼオライトではマグネシウム交換体が高活性であった。
3. アルミナ触媒上での COS 生成反応は CS<sub>2</sub> に対して擬一次反応として取り扱えることができ、反応の見かけの活性化エネルギーは約 8.3 Kcal/mol であった。
4. アルミナ触媒による COS 生成反応ではアルミナをあらかじめピリジンおよび酢酸の蒸気で前処理すると触媒活性は低下した。このことから、アルミナ触媒による COS 生成反応にはアルミナの酸点と塩基点とが関与しているものと考えられ、両者の活性点が関与した COS の生成反応機構を推定した。
5. 第 1 段目の反応管に第 2 段目の反応管を接続して、第 1 段目の反応管で生成した COS を原料として COS の分解を検討した。この結果、硫化鉄、硫化ニッケルおよび硫化コバルトなどの金属硫化物は COS を分解して CO を生成することが明らかとなった。このように、2 個の反応管を使用し、第 1 段目の反応管ではアルミナなどの金属酸化物を触媒として CO<sub>2</sub> と CS<sub>2</sub> とから COS を合成し、第 2 段目の反応管では金属硫化物を触媒として第 1 段目で生成した COS を CO に分解し、全体として見かけ上 CO<sub>2</sub> を CO に変換することが可能なことがわかった。今後はさらに、第 2 段目の反応管での COS の分解に対して活性低下の少ない高活性な触媒を探索するとともに、CO<sub>2</sub> と CS<sub>2</sub> とを原料として 1 段階で CO を生成する反応 (CO<sub>2</sub>+CS<sub>2</sub> ⇌ 2CO+S<sub>2</sub>) に対する触媒を開発する計画である。

## 引用文献

- 1) 日本学会編：化学総説 12, “エネルギー変換および新しい燃料の化学”, 共立出版 (1976).
- 2) 長 哲郎他編：“炭酸ガスの化学-有効利用のための基礎-”, 共立出版 (1976).
- 3) 竹本喜一, 井上祥平共編：“未利用資源と合成化学,,,” 化学同人 (1974), p. 29.
- 4) 杉岡正敏・青村和夫; 日本化学会誌, No. 7 (1973), p. 1279.
- 5) K. Tanabe: “Solid Acids and Bases” Academic Press (1970) p. 48.
- 6) 田部浩三：“酸塩基触媒”, 産業図書, 48 (1970).