HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	固体酸触媒上に吸着したエタンチオールの赤外線吸収スペクトル
Author(s)	鎌中, 隆義; 杉岡, 正敏; 青村, 和夫
Citation	北海道大學工學部研究報告, 80, 57-66
Issue Date	1976-06-30
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/41358
Type	bulletin (article)
File Information	80_57-66.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第80号 (昭和51年)

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 80 (1976)

固体酸触媒上に吸着したエタンチオールの赤外線吸収スペクトル

鎌中隆義* 杉岡正敏* 青村和夫*

(昭和50年12月27日受理)

Infrared Absorption Spectra of Ethanethiol Adsorbed over Various Solid Acid Catalysts

Takayoshi KAMANAKA Masatoshi SUGIOKA Kazuo AOMURA

(Received December 27, 1975)

Abstract

The catalytic activity of various solid catalysts for the cracking of ethanethiol was examined by the use of pulse reactor. Solid acid catalysts such as silica·alumina, solid phosphoric acid, sodium Y zeolite, zinc Y zeolite and hydrogen Y zeolite showed a high catalytic activity for the reaction. However, as these solid acid catalysts have different acid properties, the adsorption state of ethanethiol on these catalysts was considered to be different. Therefore, we studied the adsorption states of ethanethiol on these solid acid catalysts by the infrared spectroscopic method.

It was found that the adsorption states of ethanethiol on these solid acid catalysts change with the changing the acid properties of the catalysts. And the adsorption states of ethanethiol were proposed for each solid catalyst. Further, we discussed the cracking mechanisms of ethanethiol on these solid acid catalysts on the basis of the proposed adsorption states of ethanethiol.

1. 緒　　言

石油中に含まれている有機硫黄化合物の接触分解反応に関する研究は，石油の接触脱硫反応に関連してきわめて重要である。そこで，著者らは，これまでに石油中に含まれている有機硫黄化合物の接触分解反応に関する基礎的研究を系統的に行なってきた[1]。その結果，有機硫黄化合物の接触分解反応には固体酸触媒が有効であり，固体酸触媒の酸性質が分解反応にきわめて大きく関与していることが明らかとなった。しかしながら，固体酸触媒上における有機硫黄化合物の吸着状態および分解反応機構の詳細に関しては，現在でも不明な点が多い。

そこで，本報では固体酸触媒上における有機硫黄化合物の吸着状態および分解反応機構を明らかにするため有機硫黄化合物として脂肪族チオール類であるエタンチオール (C_2H_5SH, 以下ETと略記)を選び，ETの分解反応に対する種々の固体酸触媒の活性を検討するとともに各々の固体酸触媒上におけるETの吸着状態を赤外線吸収スペクトル (以下IRスペクトルと略記) で検討した。さらに，ETの吸着状態より各々の固体酸触媒上におけるETの分解反応機構を推定した。

* 工業分析化学第二講座

2. 実　　験

2.1 実験装置および実験方法

ETの接触分解に対する種々の固体触媒の活性の検討には，ガスクロマトグラフに微小反応管を接続した通常のパルス反応器を使用した。キャリヤーガスにはヘリウムをモレキュラシーブで乾燥して使用した。反応管は内径4 mmのパイレックス製U字管で，これに触媒を充填し，電気炉中で所定温度に加熱した。分解生成物の分離には，T.C.P. (tricresyl phosphate) カラム5 mを使用した。

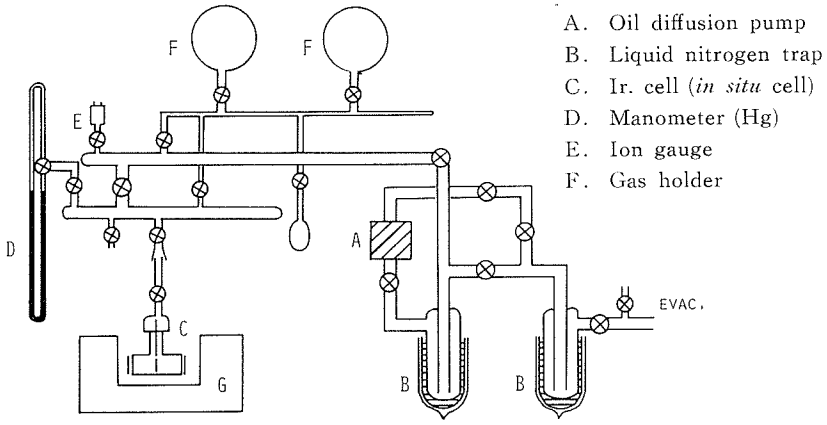


Fig. 1. Experimental apparastus

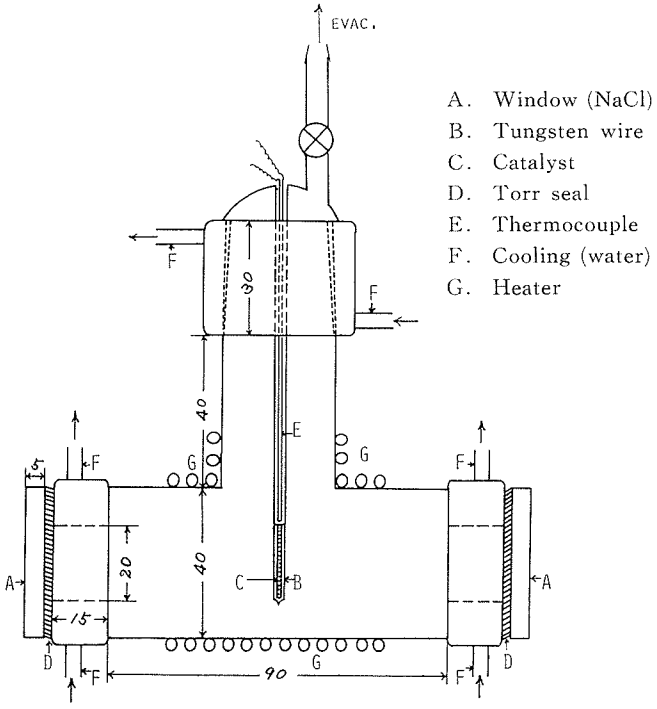


Fig. 2. Infrared spectroscopic cell

触媒に吸着したETのIRスペクトルの観察はFig. 1に示す通常の真空装置に接続された加熱排気可能なIRスペクトル用セル (*in situ cell*) を用いて行なった。このセルの詳細な構造をFig. 2に示す。このセルはパイレックス製であり，400°Cまでの加熱と10^{-5} Torrの排気が可能である。IRスペクトルの観察に用いた触媒は，触媒粉末を錠剤成型器で約10 tonの圧を加え，直径2 cm，厚さ0.1 mmのdiskに成型して使用した。このdiskを予め空気中500°Cで1時間焼成ののち，IRスペクトル測定用セルにセットし，250°Cで2時間10^{-4} Torrで加熱排気したのち室温で吸着ETのIRスペクトルを観察した。IRスペクトルの測定には，日立EPI-590を使用した。

2.2 触　　媒

本報告で使用した触媒はCaO, SiO_2，固体リン酸 (以下S.P.A.と略記)，シリカアルミナ (以下SAと略記) アルミナおよび各種カチオンで交換したY型ゼオライトである。CaO, SiO_2およびNa-Y型ゼオライト (以下NaYと略記) は市販品である。Na^+をH^+で交換したゼオライト (以下HYと略記) およびNa^+をZn^{2+}で交換したゼオライト (以下ZnYと略記) は，それぞれNaY (SK-40) 中のNa^+をNH_4Clおよび$ZnCl_2$の水溶液中でイオン交換して調製し，イオン交換率は，交換後の溶液中のNa^+を原子吸光分析で分析した。交換率はHY, ZnYともに78.6%であった。アルミナは，アルミニウムイソプロポキシドを加水分解して調製した。S.P.A.は北海道虻田郡真狩産ケイソウ土1重量に対し90%オルトリン酸を4重量混合して調製した。ただし，S.P.A.はdiskに成型することができなかったのでS.P.A.上に吸着したETのIRスペクトルの観察には使用できなかった。

3. 実験結果および考察

3.1 ETの接触分解に対する種々の固体酸触媒の活性

反応温度400°C，キャリヤーガス流速30 mℓ/min，ET注入量2 μℓの一定条件でETの分解に対する種々の固体触媒の活性を検討した。結果をTable 1に示す。なおTable 1での触媒活性の結果はすべて第1回目のパルスでの値である。この結果，ほとんど固体酸性を有していないと

Table 1. Catalytic activities of various solid catalysts for the cracking of ethanethiol
Reaction temperature = 400°C
Carrier gas flow rate = 30 mℓ/min
Volume of reactant pulse = 2 μℓ

Catalyst[a)]	Catalyst weight (g)	Conversion (%)	Diethylsuflde formation (%)
CaO	0.10	0	0
SiO_2	0.10	0	0
Al_2O_3	0.01	58.8	26.6
SiO_2-Al_2O_3	0.10	23.3	0
SPA[b)]	0.10	43.8	0
NaY	0.10	47.4	0
HY[c)]	0.08	74.2	0
ZnY[c)]	0.01	75.6	0

a) Catalysts calcined in the atomosphere at 500°C for 4 hours.
b) Solid phosphoric acid
c) % ion-exchanged = 78.6%

いわれている SiO_2[2] と固体塩基である CaO[3] は ET の分解反応に対しては不活性であることがわかった。一方ブレンステッド酸点（以下 B 酸点と略記）のみを有するといわれている S.P.A.[4]，B 酸点とルイス酸点（以下 L 酸点と略記）とを有するといわれている SA[5]，L 酸点と塩基点とを有しているといわれているアルミナ[6]，主として B 酸点を有しているといわれている 500°C 焼成の HY[7] および弱い固体酸性しか有していないといわれる NaY[8] が ET の分解に対して活性を示した。このことより ET の分解反応には固体酸性を有する触媒が有効であることが明らかとなった[1]。ET の分解生成物はアルミナ触媒以外ではすべてエチレンと硫化水素であるが，アルミナ触媒の場合には，エチレンと硫化水素の他に不均化反応を伴いかなりの量のジエチルスルフィド（以下 DES と略記）が生成した。一方 ET の分解反応には固体酸触媒が有効であることが明らかとなったが，それぞれの固体酸触媒の酸性質は異なっている。それゆえ，ET の分解反応に有効な触媒において，その触媒の酸性質により当然活性点は異なり分解反応中の ET の吸着状態も異なっていると推察される。さらに，アルミナ触媒を使用したときのみ ET の分解反応で DES が生成した。これはアルミナ触媒上における ET の吸着状態は他の触媒における吸着状態とは大きく異なっているためと考えられる。そこで各種の固体酸触媒上における ET の吸着状態を検討するために，それらの上に吸着した ET の IR スペクトルを観察した。

3.2 気体状態の ET の IR スペクトル

まず，気体状態の ET の IR スペクトルを観察するため IR スペクトル測定用セル内に触媒のない状態で ET ガス 200 Torr を導入し IR スペクトルを観察したのが Fig. 3 である。この結果，気体状態の ET の IR スペクトルにおいて，ET 分子中の -SH 基に基づく吸収が 2610 cm^{-1}，メチレン基に硫黄原子のついた $-CH_2-S-$ に基づく吸収が 1270 cm^{-1} 付近に，およびアルキル基に基づく吸収が 2980, 1467, 1390 cm^{-1} に観察された。それゆえ，各々の触媒上に ET を吸着させた場合，ET 分子の IR スペクトルにおいてどの官能基の吸収が観察されるかを検討することにより ET が触媒上にどのような状態で吸着しているかを推察することができる。

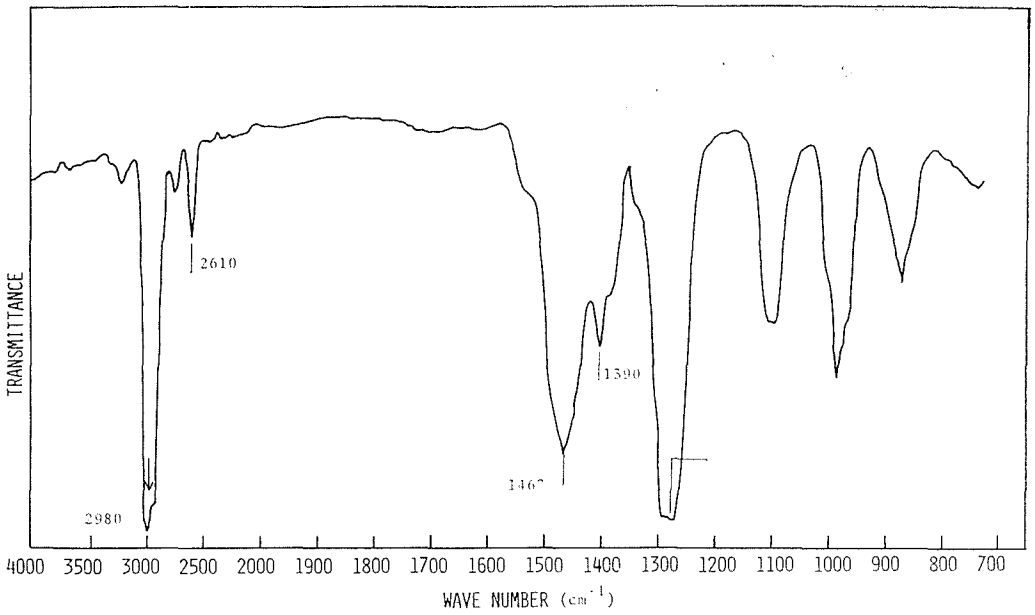


Fig. 3. Infrared spectra of gas phase E.T

3.3 SiO_2, CaO 上における吸着 ET の IR スペクトル

固体酸性をほとんど有していない SiO_2 および固体塩基である CaO は ET の分解には全く不活性であった。この SiO_2, CaO 上に ET を吸着させ排気した後では吸着 ET に基づく IR スペクトルは全く観察されず Background と同一のスペクトルを与えるのみであった。そこで，ET の分解反応に不活性である CaO, SiO_2 上に吸着した ET が完全に脱離する条件を排気の条件として選んだ。

3.4 HY 上における吸着 ET の IR スペクトル

まず，主として B 酸点を有するといわれている 500°C で焼成した HY 上における吸着 ET の IR スペクトルを観察した。結果を Fig. 4 に示す。HY 上に ET を吸着させ排気すると SiO_2 や CaO の場合とは異なり，吸着 ET に基づく吸収が観察された。点線は HY の Background であり，実線が ET を吸着させ排気した後の IR スペクトルである。この結果，1382, 1462 および 2980 cm^{-1} に吸着 ET のアルキル基に基づく吸収，2560 cm^{-1} に -SH 基の伸縮振動に基づく吸収が観察された。しかし，$-CH_2-S-$ に基づく吸収は観察されなかった。また，ET 吸着後には触媒上の吸着水に基づく 1645cm^{-1} の吸収が大きくなり，3000～3500 cm^{-1} 付近の吸収がかなり Broad となった。HY 上における吸着 ET の IR スペクトルにおいて $-CH_2-S-$ に基づく吸収が観察されなかったことより，HY 上では ET 分子の C-S 結合が切断された状態で吸着しているものと考えられる。さらに，ET の吸着後 3000～3500 cm^{-1} 付近の吸収がかなり Broad になることより ET は HY 表面上の水酸基と水素結合した状態で吸着しているものと考えられる。また，HY に対する ET 分子中で，最も塩基性の高い硫黄原子が HY 上のプロトンに吸着するものと考えられる。

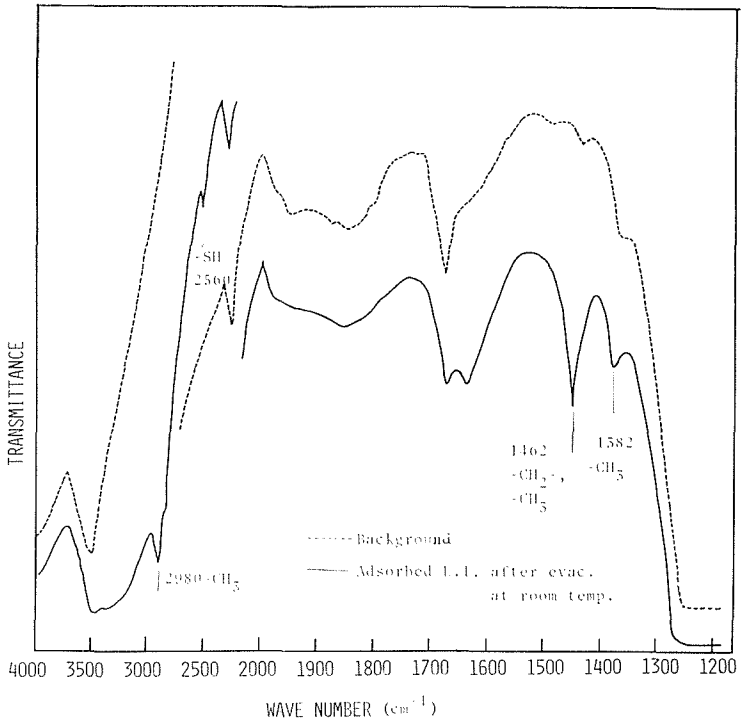
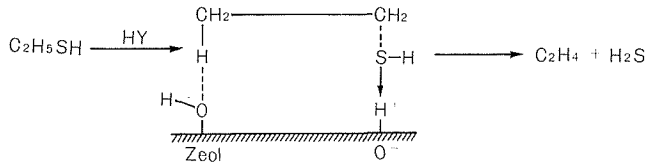


Fig. 4.　Infrared spectra of E.T. adsorbed on HY

以上の結果より，HY 上における ET の吸着状態および分解反応機構を次のように考えた。

Scheme 1.



(1)

3.5 SA 上における吸着 ET の IR スペクトル

つぎに B 酸点と L 酸点とを有するといわれている SA 上に吸着した ET の IR スペクトルを観察した。この結果，SA 上の吸着 ET の IR スペクトルは HY の場合とは異なり，吸着した ET の大部分が脱離するため明瞭には観察されなかった。すなわち，ET 分子に特有な -SH 基と $-CH_2-S-$ に基づく吸収は全く観察されず，3000 cm^{-1} と 1460 cm^{-1} 付近にアルキル基に基づく吸収がわずかに観察されたのみであった。したがって SA 上における ET の吸着状態を推察することはできなかった。

3.6 NaY 上における吸着 ET の IR スペクトル

つぎに弱い固体酸性しか有していないといわれている NaY 上における吸着 ET の IR スペクトルを観察した。結果を Fig. 5 に示す。点線が NaY の Background であり，実線が ET を吸着後排気した場合のスペクトルである。NaY 上に ET を吸着させると 1383, 1461 および 2975 cm^{-1} に吸着 ET のアルキル基に基づく吸収が観察され，さらに，-SH 基および $-CH_2-S-$ に基づく吸収が 2550 および 1265 cm^{-1} に観察された。また，ET 吸着後では 1675 cm^{-1} 付近の吸着水に基づ

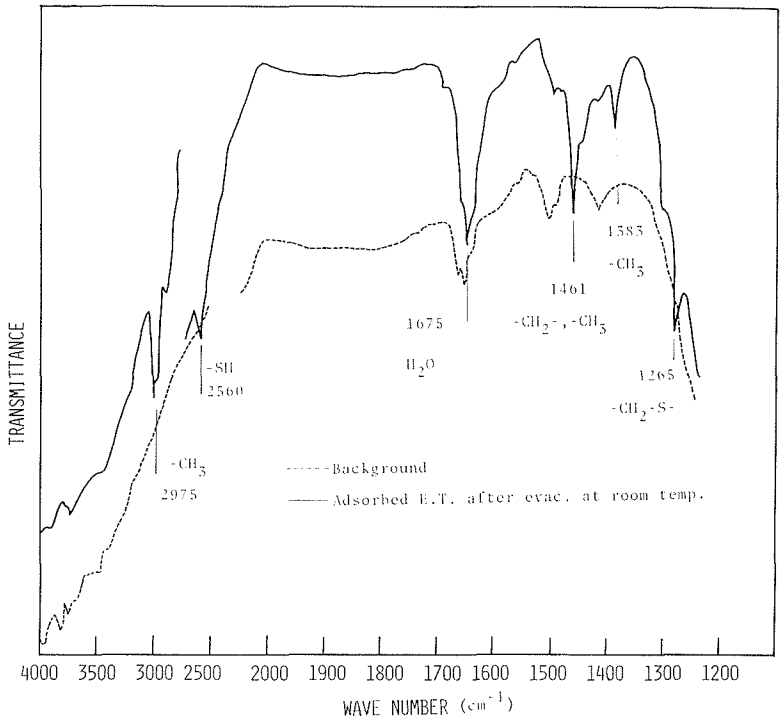
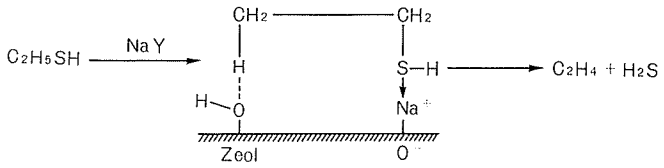


Fig. 5. Infrared spectra of E.T. adsorbed on NaY

くと考えられる吸収が若干大きくなり，さらに3000～3500 cm^{-1} 付近の吸収が Broad になった。以上の結果より，NaY 上の吸着 ET は HY 上の場合とは異なり，ほぼ ET 分子の状態を保ったまま吸着しているものと考えられる。また，NaY 上においても吸着 ET は NaY 上の水酸基と水素結合しているものと考えられる。そこで NaY 上における ET の吸着状態および分解機構を次のように考えた。

Scheme 2.



(2)

3.7 ZnY 上における吸着 ET の IR スペクトル

つぎにB酸点とL酸点とを有しているといわれている ZnY 上における吸着 ET の IR スペクトルを観察した。結果を Fig. 6 に示す。点線が ZnY の Background であり，実線が ET 吸着後排気したときのスペクトルである。ZnY の Background には，HY，NaY の場合に見られなかった強い吸収が 1385，1495，1580 cm^{-1} に観察された。1385，1495 cm^{-1} の吸収は現在，帰属を明らかにすることはできないが，1580 cm^{-1} の吸収はゼオライト中の Zn^{2+} に配位している水分子に基づく吸収であると考えられる。ZnY に ET を吸着させ排気すると 1495 cm^{-1} の吸収はさらに大きくなるのに対し，1385 cm^{-1} の吸収は著しく減少した。また ET 吸着後では 1580 cm^{-1} の吸収は 1650 cm^{-1} にシフトした。このシフトの原因は ZnY 中の Zn^{2+} に配位した水分子よりも電子

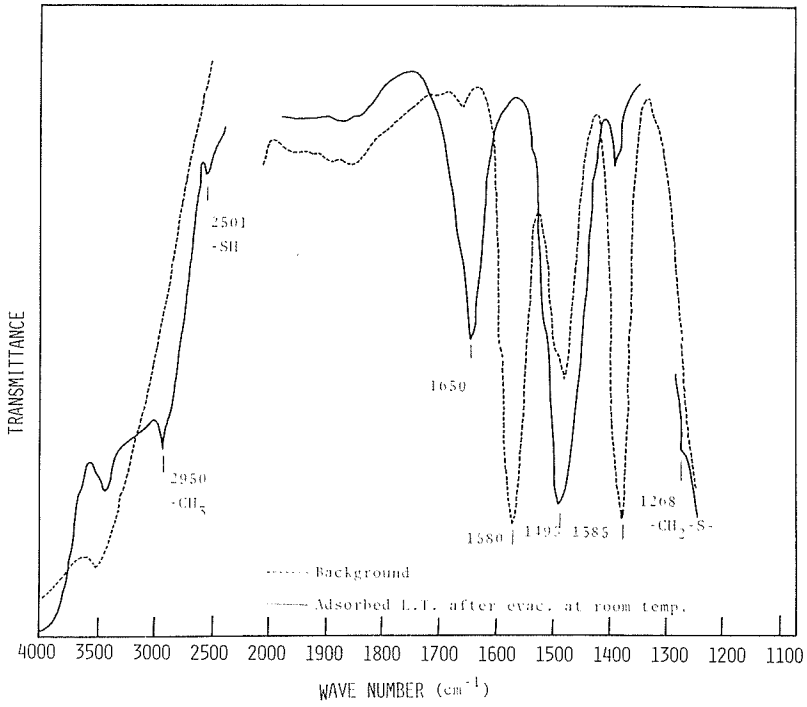
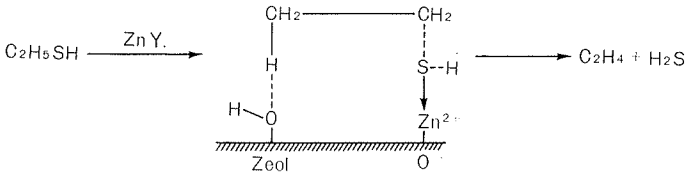


Fig. 6.　Infrared spectra of E.T. adsorbed on ZnY

供与性の大きい ET 分子が Zn^{2+} に配位することにより水分子が排除されたためと考えられる。また，ZnY 上での吸着 ET の IR スペクトルにおいて -SH 基と $-CH_2-S-$ に基づく吸収は非常に小さい。それゆえ，ZnY 上では ET は C-S 結合と S-H 結合をほとんど切断した形で吸着しているものと考えられる。以上の結果より，ZnY 上における ET の吸着状態および分解機構を次のように考えた。

Scheme 3.



(3)

3.8 アルミナ上における吸着 ET の IR スペクトル

アルミナは先にも述べたように L 酸点と塩基点とを有し，これを ET の分解反応に使用した場合だけが DES を生成した。したがって，ET の反応に対するアルミナの特異な触媒作用を解明するためにもアルミナ上における ET の吸着状態を検討することはきわめて興味深い。アルミナ上における吸着 ET の IR スペクトルを観察した結果を Fig. 7 に示す。点線がアルミナの Background であり，実線が ET 吸着後排気したのちの IR スペクトルである。この結果，1381, 1460 および 2961 cm^{-1} に吸着 ET のアルキル基に基づく吸収と 1268 cm^{-1} に $-CH_2-S-$ に基づく吸収

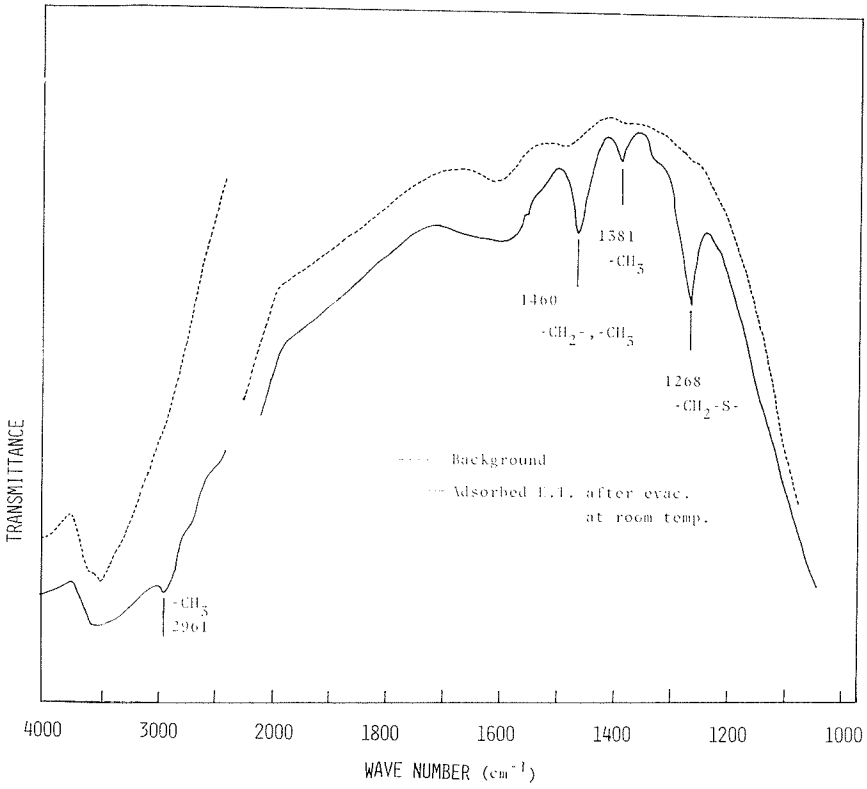
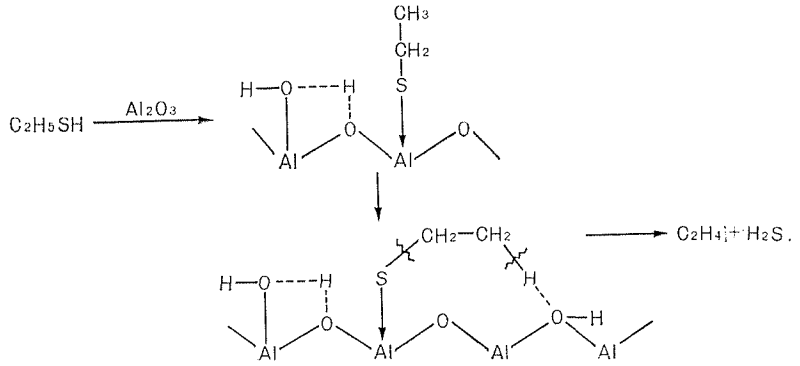


Fig. 7. Infrared spectra of E.T. adsorbed on Al_2O_3

が観察された。しかし，アルミナ上においては他の触媒上にみられた -SH 基に基づく吸収は全く観察されなかった。このことはアルミナ上においては吸着 ET は S-H 結合を切断した状態にあることを示している。また，ET 吸着後では 3000～3500 cm^{-1} 付近の吸収がかなり Broad になり，さらに 1650 cm^{-1} 付近の吸収が若干大きくなった。このことはアルミナ上に ET を吸着させるとアルミナ上の水酸基と ET 分子との間に，あらたに水素結合が形成することを示している。また，アルミナに対する ET の吸着は ET 分子中の硫黄原子で，アルミニウムカチオン (L 酸点) に吸着するものと考えられる。以上の結果より，アルミナ上における ET の吸着状態および分解機構を次のように考えた。

Scheme 4.

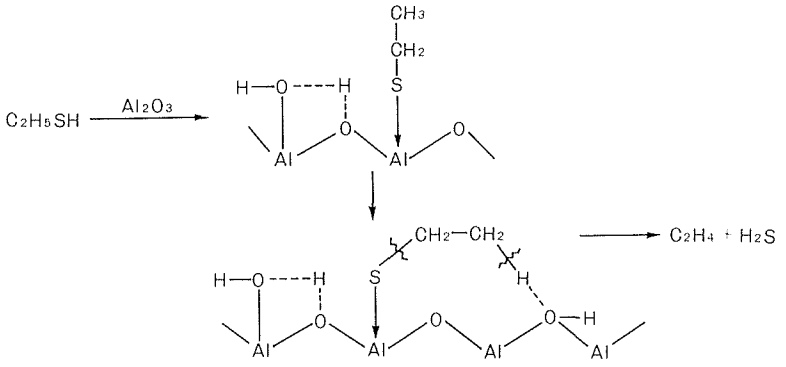
Ethylene formation.



(4)

Scheme 5.

Diethylsulfide formation.



(5)

5. 総　　括

種々の固体酸触媒上における ET の反応性およびその吸着状態を IR スペクトルを用いて検討することにより，ET の分解反応機構を推定した。用いた固体酸触媒は典型的にその酸性質が異なっていることより，反応の挙動および吸着状態は異なっていると予想される。事実，反応性については，アルミナ触媒以外では分解生成物はエチレンと硫化水素のみであるのに対し，アルミナ触媒上においては，エチレンと硫化水素の他に不均化反応を伴い DES を生成する。また，吸着状態についても各々の触媒上での吸着 ET の IR スペクトルは異なっており，予想通り触媒の酸性質が吸着状態，反応性に大きく関与することが明らかとなった。

引 用 文 献

1) 杉岡正敏・四ッ柳隆夫・青村和夫： 工業化学雑誌, **73** (1970), p. 2172.
杉岡正敏・平野稔幸・四ッ柳隆夫・青村和夫： ibid, **73** (1970), p. 2176.
杉岡正敏・四ッ柳隆夫・青村和夫： 北大工学部研究報告, **57** (1970), p. 191.
杉岡正敏・平野稔幸・四ッ柳隆夫・青村和夫： ibid, **57** (1970), p. 201.
杉野正敏・平野稔幸・四ッ柳隆夫・青村和夫： 工業化学雑誌, **74** (1971), p. 129.
杉岡正敏・小林栄治・佐野正勝・四ッ柳隆夫・青村和夫： ibid, **71** (1971), p. 1492.
杉岡正敏・平野稔幸・青村和夫： 日本化学会誌, (1972), p. 1597.
杉岡正敏・青村和夫： ibid, (1973), p. 471, 1279.
杉岡正敏・青村和夫： 北大工学部研究報告, **69** (1973), p. 231.
Sugioka, M. Aomura, K.: Bull. Japan Petrol. Inst., **15** (1973), p. 136.
Sugioka, M. Aomura, K.: Intern. Chem. Eng., **13** (1973), p. 755.
杉岡正敏・青村和夫： 北大工学部研究報告, **71** (1974), p. 187, 195, 207.
Sugioka, M. Aomura, K.: Bnll. Japan Petrol. Inst. **17** (1975), p. 51.
Sugioka, M. Kamanaka, T. Aomura, K.: Bull. Japan Petrol. Inst., **18** (1967), p. 14.
鎌中隆義・杉岡正敏・青村和夫： 日本化学会誌, 印刷中.
2) Tanabe, K.: Solid Acid and Bases (1970), p. 54.
Tanabe, K.: Kodansha, Tokyo and Academic Press, New York, London.
3) Tadabe, K.: ibid., p. 2.
4) Tanabe, K.: ibid., p. 94.
5) Tanabe, K.: ibid., p. 58.
6) Tanabe, K.: ibid., p. 48.
7) Ward, J. W.: J. Catalysis, **9** (1967), p. 225.
8) Ward, J. W.: ibid., **10** (1968), p. 34.