



| | |
|------------------|---|
| Title | ブチルメルカプタンの熱分解反応 : 異性体の分子構造と熱分解反応性 |
| Author(s) | 杉岡, 正敏; Sugioka, Masatoshi; 四ツ柳, 隆夫 他 |
| Citation | 北海道大學工學部研究報告, 57, 191-199 |
| Issue Date | 1970-10-31 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/40994 |
| Type | departmental bulletin paper |
| File Information | 57_191-200.pdf |



ブチルメルカプタンの熱分解反応

—異性体の分子構造と熱分解反応性—

杉岡正敏* 四ッ柳隆夫*

青村和夫*

(昭和45年5月6日受理)

Thermal Decomposition of Butylmercaptane

— The relationship between the structure of butylmercaptane isomers and the reactivity of the thermal decomposition —

Masatoshi SUGIOKA Takao YOTSUYANAGI
Kazuo AOMURA

Abstract

The relationship between the molecular structure of three isomers of butylmercaptane (*n*-butylmercaptane, *sec*-butylmercaptane and *tert*-butylmercaptane) and the reactivity of the thermal decomposition was studied using a microreactor.

It was found that the activation energies of the thermal decomposition of these isomers were 21.4 kcal/mol (*n*-butylmercaptane), 20.3 kcal/mol (*sec*-butylmercaptane) and 57.9 kcal/mol (*tert*-butylmercaptane), respectively. These results may suggest that the mechanism of the thermal decomposition between *n*-butylmercaptane or *sec*-butylmercaptane and *tert*-butylmercaptane was quite different. It was considered from the results mentioned above that the thermal decomposition of *n*-butylmercaptane and *sec*-butylmercaptane proceeds *via* a mechanism of H₂S abstraction from the carbon atom adjacent to the SH group, however, the decomposition of *tert*-butylmercaptane proceeds *via* a free radical mechanism. And it was also found that the hydrogen coexisting in the reaction did not affect the decomposition of mercaptane.

1. 緒 言

石油中に含まれている有機イオウ化合物が熱分解などの工業プロセスでいかなる挙動を示すかについての詳細な研究は少ない。

有機イオウ化合物の熱分解反応に関しては、古くは W. F. Faragher ら¹⁾が当時石油工業の代表的なプロセスであった熱分解プロセスとの関連性を追求する目的で行なった。その後、この種の研究は比較的少なく、W. N. Malisoff ら²⁾は熱分解反応時において、有機イオウ化合物と共存する溶媒の影響を検討し、C. J. Thompson ら³⁾は脂肪族メルカプタンの分子構造と分解機構の検討を行なった。しかし、C. J. Thompson らの研究においても分解生成物の明確な同定を行っていないので、その分解機構に関しても不明な点が多い。

* 工業分析化学第二講座

本研究は石油中に含まれている脂肪族メルカプタンの熱分解の挙動を調べる目的で、パルス反応器を用いてブチルメルカプタンの3種の異性体の熱分解を行ない、分解生成物の同定を行なうことよりブチルメルカプタン異性体の分子構造と分解反応性との関係を検討し、熱分解機構を考察したものである。

また、炭化水素の熱分解の場合には水素の共存により反応が促進されると報告されているが⁴⁾、有機イオウ化合物の熱分解においては共存する水素の影響について検討した報告は見当たらない。そこで、ブチルメルカプタンの熱分解反応における共存水素の影響をキャリアガスとして水素およびヘリウムを用いて比較検討した。

2. 実 験

2.1 実験装置

実験には反応管をガスクロマトグラフに直結した通常のパルス反応器を使用した。その概略図を Fig. 1 に示す。

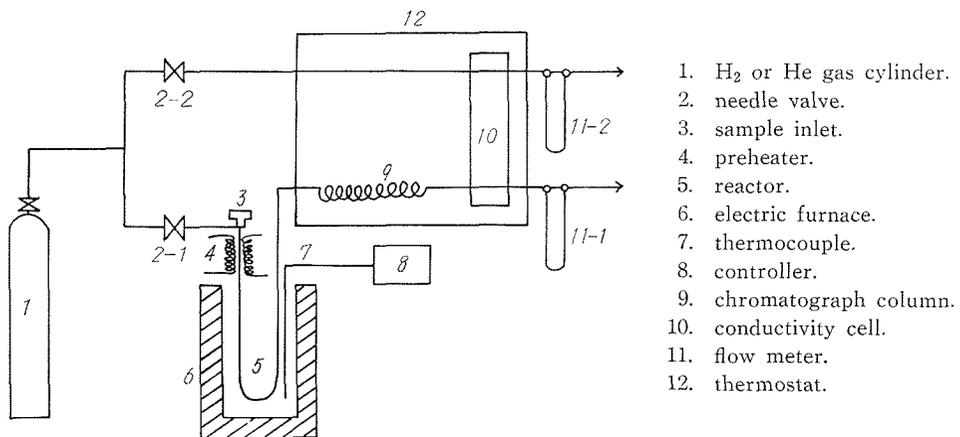


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus.

試料はガスクロマトグラフの試料注入口より入り、ここで気化したのちキャリアガスに伴われて予熱部を通り反応管に入り、ここで熱を受けて分解される。分解生成物はカラムに入り、分解生成物と未分解試料は分離され、直ちに検出器 (T.C.D) で検出される。反応管は内径 5 mm の硬質ガラス製 U 字管で内部に粒度約 14~24 メッシュのガラス玉を充填したものであり、これを電気炉中で加熱した。分解温度は電気炉内に挿入したアルメルクロメル熱電対で測定したが、炉内の最高温度が一定である反応管の底部約 5 cc をもって反応器容積とし、ここの分解温度を測定した。

分解生成物と未分解試料との分離には T.C.P カラム 5 m を使用し、カラム温度は 100°C で行なった。キャリアガスには水素およびヘリウムを使用し、流速は 20 cc/min と一定に保った。

2.2 試 料

ブチルメルカプタン (BM と略記) の 3 種の異性体として *n*-ブチルメルカプタン (CH₃CH₂CH₂CH₂SH, *n*-BM と略記), *sec*-ブチルメルカプタン (CH₃CH₂CH(CH₃)SH, *sec*-BM と略記) および *tert*-ブチルメルカプタン ((CH₃)₃CSH, *tert*-BM と略記) を用いた。いずれの試料も半井化学製一級であり、ガスクロマトグラフで不純物の有無を調べたが、不純物は無視しうる程度であったので、そのまま熱分解反応に供した。

2.3 実験方法

熱分解反応管を所定の温度に設定し、試料をマイクロシリンジによりすばやく注入し、その分解温度におけるクロマトグラムを得る。なお、試料注入量はいずれも $2 \mu\text{l}$ とした。

分解生成物と未分解試料は T.C.P カラムではよく分離するが、分解生成物である C_4 の炭化水素（ほとんどがブテンの異性体と考えられる）と硫化水素との分離は良好ではないので、パルス反応器による実験では BM の分解率のみを求めた。

分解率は $100 \times (1 - A/A_0)$ より算出した。ここで、 A_0 は試料の分解させる前のピーク面積、 A は任意の分解温度における未分解試料のピーク面積である。

また、BM の熱分解で生成する C_4 炭化水素の分析は熱分解反応管の出口に接続したドライアイス-アセトンで冷却したトラップに分解生成物を捕集し、室温で気化させたのち他のガスクロマトグラフ（カラム U-90, 検出器 FID）で行なった。

3. 実験結果

3.1 BM の異性体の分解温度と分解率との関係および熱分解時に共存する水素の影響

BM の 3 種の異性体のキャリアーガスに水素を用いた場合とヘリウムを用いた場合の分解温度と分解率との関係を Fig. 2 に示す。この結果、いずれの BM の異性体の熱分解反応においても共存水素の影響は認められなかった。

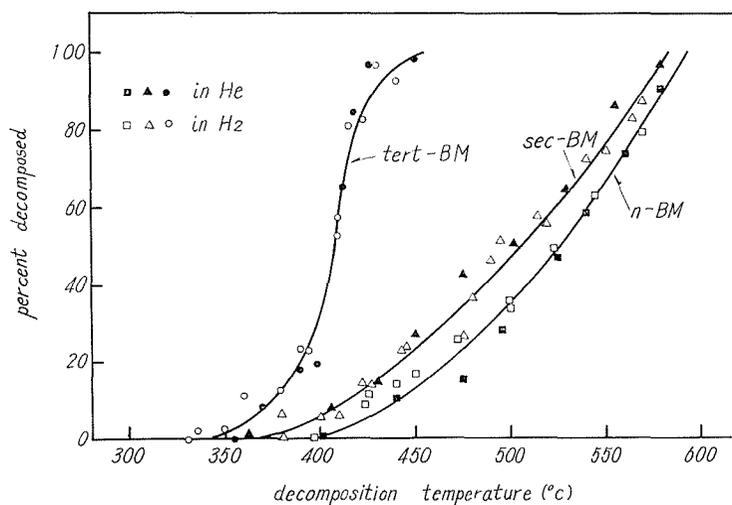


Fig. 2. Relation between the decomposition temperature and the percent decomposed of butylmercaptane isomers in the presence of H_2 or He.

各々の BM の異性体に対しては、 n -BM, sec -BM の熱分解反応は分解温度の上昇とともに徐々に進行するのに対し、 $tert$ -BM の場合はある分解温度以上になると急激に分解が進行し、明らかに n -BM, sec -BM とは熱分解の挙動が異なっていることがわかった。また、それぞれの BM の異性体の分解開始温度は $tert$ -BM, sec -BM, n -BM の順であった。また、 $tert$ -BM の熱分解反応後の反応管の出口付近には炭素質のものとイオウと思われる黄色のものわずかな付着が認められた。

3.2 分解生成物の同定

分解温度 550°C における水素およびヘリウム共存下での BM の分解生成物である C_4 炭化水

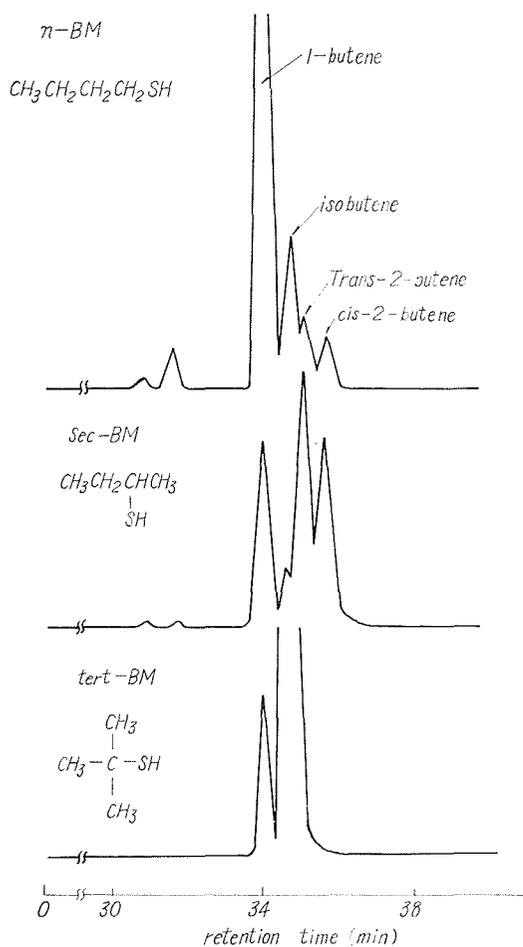


Fig. 3. Gaschromatograms of gaseous decomposed products of butylmercaptanes in the presence of H_2 at 550°C .

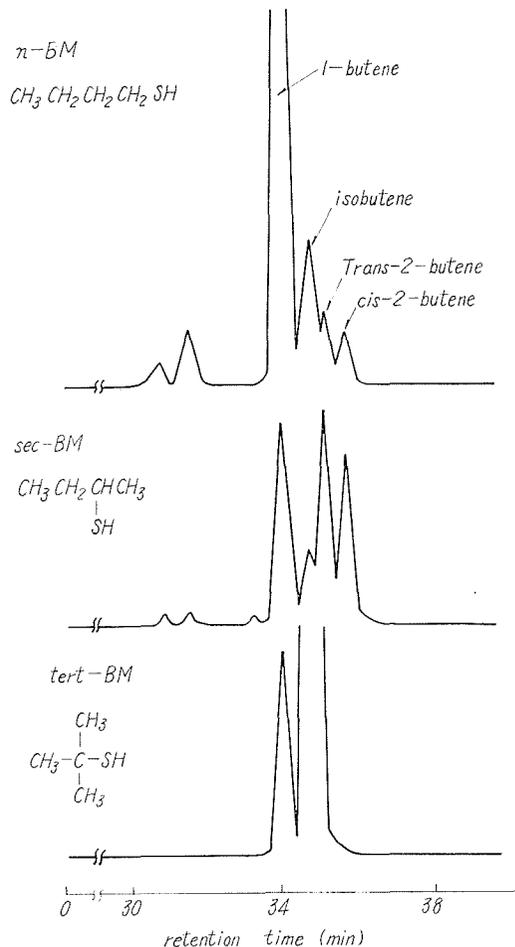


Fig. 4. Gaschromatograms of gaseous decomposed products of butylmercaptanes in the presence of He at 550°C .

素のガスクロマトグラムを Fig. 3 および Fig. 4 に示す。これより、水素およびヘリウム共存下においても BM の異性体の分解生成物の組成には顕著な相違がないことがわかった。

おのおのの BM の異性体の分解生成物については、*n*-BM の場合は主生成物は 1-ブテンであったが、イソブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテンも少量生成した。*sec*-BM ではトランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、1-ブテンが主生成物であるが、微量のイソブテンも生成した。*tert*-BM では主生成物はイソブテンであるが、1-ブテンも少量生成した。

しかしながら、炭素-イオウの結合の切断の他に炭素-炭素の結合の切断によるメタン、エチレン、プロピレンなどの生成も考えられるが、ドライアイス-アセトンでのトラップではこれらを捕集するのは困難であるのでこれらはどの程度生成しているかは不明ではあるが、ブテンの異性体が生成する反応が主反応であると考えられる。また、パルス反応器のクロマトグラムから他のメルカプタン類、スルフィド類の生成は認められなかった。

4. 考 察

4.1 分解反応速度

炭化水素の熱分解反応は一般に一次不可逆反応式で整理されることが知られているので⁵⁾、脂肪族メルカプタンの熱分解反応においても炭化水素の熱分解の場合と同様に一次不可逆反応式に従って分解するものと予想される。

また、パルス反応器を用いて反応を行なわせた場合でも、Bassettら⁶⁾は一次不可逆反応の場合には流通式の数式をパルス反応にも適用できると報告している。そこで、BMの熱分解反応に対しても一次不可逆反応式を適用して見かけの分解速度定数 k を求めてアレニウスプロットを行なったのが Fig. 5 である。見かけの分解速度定数 k は次式で示される。

$$k = \frac{F}{V} \ln(1/1-x)$$

ここで、 F = キャリヤーガス流速 (cc/min), V = 熱分解反応器の容積 (cc), x = 分解率。

いずれの BM の異性体についても分解速度定数 k のアレニウスプロットはよい直線性を示し、BM の熱分解反応は一次不可逆反応として取り扱えるものと考えられる。このアレニウスプロットより活性化エネルギーおよび頻度因子をもとめると、それぞれの BM の異性体の見かけの分解反応速度定数は次式で示される。

$$\begin{aligned} n\text{-BM} & \quad k = 2.00 \times 10^6 \exp(-21400/RT) \\ \text{sec-BM} & \quad k = 1.74 \times 10^6 \exp(-20300/RT) \\ \text{tert-BM} & \quad k = 1.32 \times 10^{10} \exp(-57900/RT) \end{aligned}$$

この結果、 n -BM と sec-BM に対してはほぼ等しい値の活性化エネルギーが得られたが、 tert-BM については n -BM, sec-BM の約 3 倍の活性化エネルギーが得られた。この活性化エネルギーの相違は BM の異性体の分子構造の大きな相違により熱分解反応における分解機構が著しく異なっていることを示すものと考えられる。

4.2 熱分解反応機構

n -BM, sec-BM と tert-BM とでは活性化エネルギーにかなり差があることより、分解反応の機構が著しく異なることを予想した。そこで、この原因をそれぞれの BM の異性体の分子構造の違いによるものと考えた。C. J. Thompson ら³⁾ は脂肪族メルカプタンの熱分解反応において、SH 基が付いている炭素原子上に水素原子が存在する場合としない場合とでは分解機構が異なると報告している。すなわち、SH 基が付いている炭素原子上に水素原子が存在している場合には

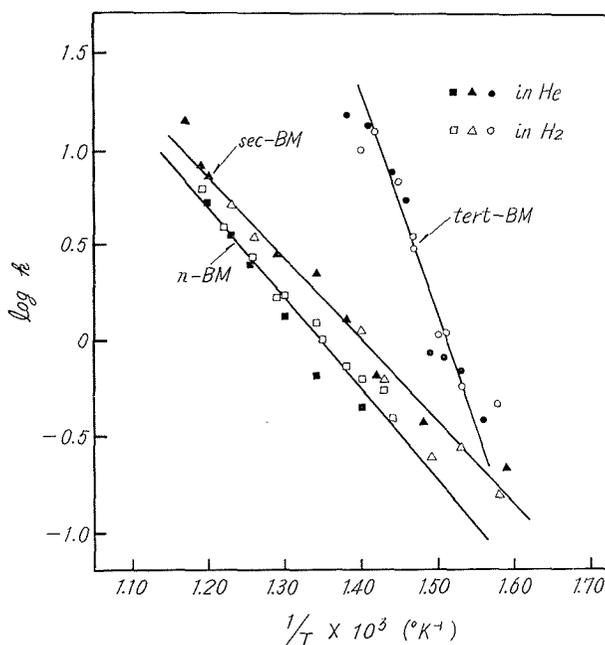
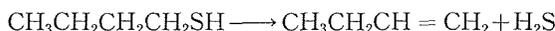


Fig. 5. Arrhenius plots of butylmercaptane isomers in the presence of H_2 or He.

熱分解は単純な H_2S 引き抜き反応により分解が進行し、SH 基が付いている炭素原子上に水素がない場合にはラジカル反応で分解が進行すると報告している。したがって C. J. Thompson らの説に従えば BM の異性体についても *n*-BM, *sec*-BM には SH 基が付いている炭素原子上には水素原子が存在するので、この場合は単純な H_2S 引き抜き反応で分解が進行し、*tert*-BM の場合には SH 基が付いている炭素原子上に水素原子がないのでラジカル反応で分解することになるわけである。すなわち、*n*-BM と *sec*-BM の熱分解が分解温度の上昇とともに徐々に進行するのは熱分解は単純な H_2S 引き抜き反応であるのに対し、*tert*-BM ではある分解温度以上になると急激に分解が進行するのはラジカル反応によるからと考えられる。しかし、*n*-BM, *sec*-BM の熱分解が単に H_2S 引き抜き反応のみで進行するならば、*n*-BM の場合の生成物は 1-ブテンのみであると思われるが、イソブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテンが少量副成するのは *n*-BM の一部が同時にラジカル反応で分解するためと考えられる。

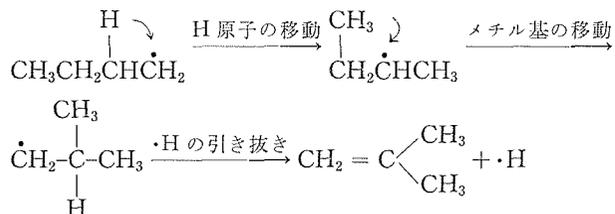
主反応の 1-ブテンを生成する反応は次に示すものである。



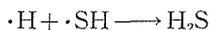
一方、2-ブテンを生成する反応がラジカル反応とすると次のように表わすことができる。

- 1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot + \cdot\text{SH}$
- 2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH} + \cdot\text{SH} \longrightarrow \text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{SH} + \text{H}_2\text{S}$
- 3) $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{SH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 + \cdot\text{SH}$
- 4) $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{SH} + \cdot\text{SH} \longrightarrow$ 連鎖停止

また、イソブテンの生成は 1) で生成したラジカルの異性化⁷⁾によるものと考えられる。

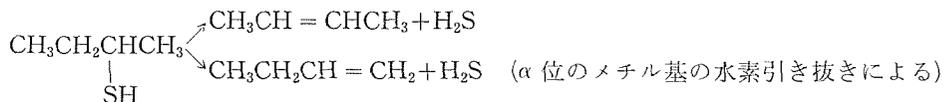


ここで生じた $\cdot\text{H}$ は次の反応で消滅する。

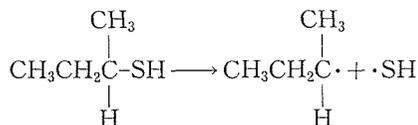


同様に *sec*-BM の熱分解において主反応生成物である 1-ブテン、2-ブテンの他に微量のイソブテンが生成したのは *sec*-BM のラジカル反応で生成したものと考えられる。

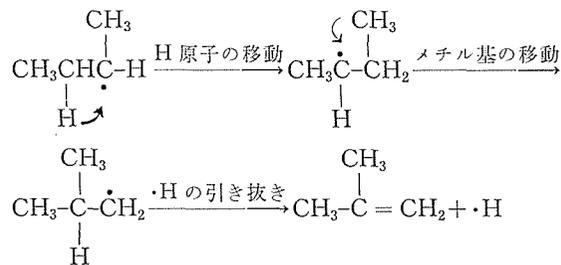
主反応の 1-ブテン、2-ブテンは次の反応で生成する。



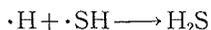
一方、イソブテンの生成は次のラジカル反応により



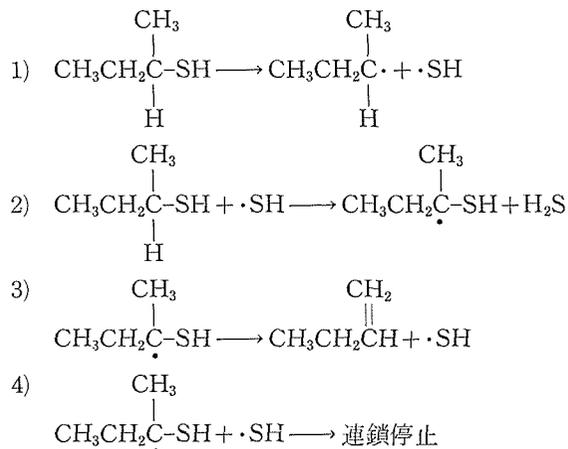
生じたラジカルが異性化を起こして生成するものと考えられる。



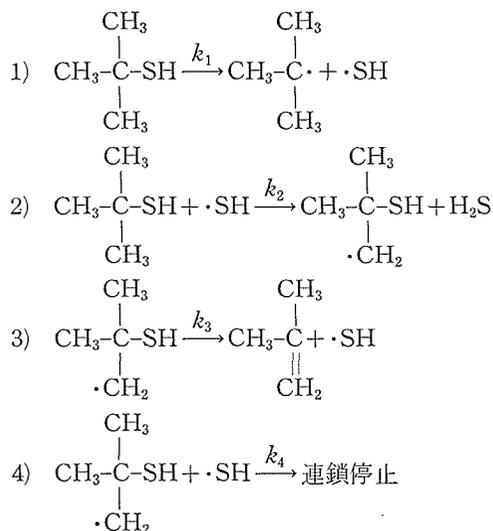
ここで生成する $\cdot\text{H}$ は次の反応で消滅する。



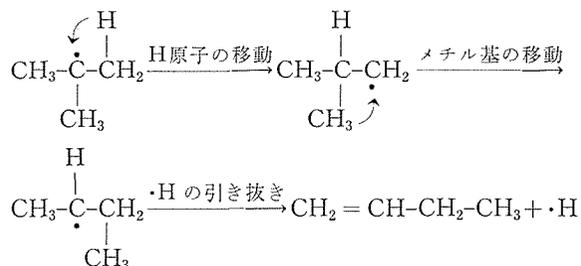
また、1-ブテンの生成は *sec*-BM の α 位のメチル基の水素引き抜きによるもの他に次のラジカル反応によることも考えられる。



一方、*tert*-BM の熱分解で生成するイソブテン、1-ブテンはラジカル反応によるものと考えられるので、次に示すようなラジカル反応の機構を想定した。



また、イソブテンの他に少量の1-ブテンが生成していたのは1)で生じたラジカルの異性化によるものと考えられる。



ここで生じた $\cdot\text{H}$ は次の反応で消滅する。



以上のように *tert*-BM の熱分解でイソブテンが生成する主反応がラジカル機構により進行するものと考えたが、つぎにこの機構を速度論的に解析する。

$$-\frac{d[(\text{CH}_3)_3\text{CSH}]}{dt} = k_1[(\text{CH}_3)_3\text{CSH}] + k_2[(\text{CH}_3)_3\text{CSH}][\cdot\text{SH}] \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\cdot\text{SH}]}{dt} &= k_1[(\text{CH}_3)_3\text{CSH}] - k_2[(\text{CH}_3)_3\text{CSH}][\cdot\text{SH}] \\ &+ k_3[(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\cdot)\text{CSH}] - k_4[(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\cdot)\text{CSH}][\cdot\text{SH}] \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\cdot)\text{CSH}]}{dt} &= k_2[(\text{CH}_3)_3\text{CSH}][\cdot\text{SH}] \\ &- k_3[(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\cdot)\text{CSH}] - k_4[(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\cdot)\text{CSH}][\cdot\text{SH}] \end{aligned} \quad (3)$$

ラジカル $\cdot\text{SH}$ と $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\cdot)\text{CSH}$ の寿命は非常に短いと考えられるので、この二つのラジカルに対して定常状態近似法を適用し、(2)、(3)式の右辺を0とおくと

$$\begin{aligned} [(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\cdot)\text{CSH}] &= \frac{k_1}{2k_4} \frac{[(\text{CH}_3)_3\text{CSH}]}{[\cdot\text{SH}]} \\ [\cdot\text{SH}] &= \frac{k_1}{4k_2} + \left[\left(\frac{k_1}{4k_2} \right)^2 + \frac{k_1 k_3}{2k_2 k_4} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (4)$$

ここで、 $k_1 \ll k_2, k_3, k_4$ であるので(4)式は近似的に(5)式となる。

$$[\cdot\text{SH}] = \left(\frac{k_1 k_3}{2k_2 k_4} \right)^{1/2} \quad (5)$$

したがって、*tert*-BM の熱分解反応速度式は次のようになる。

$$\begin{aligned} -\frac{d[(\text{CH}_3)_3\text{CSH}]}{dt} &= k_1[(\text{CH}_3)_3\text{CSH}] + k_2[(\text{CH}_3)_3\text{CSH}][\cdot\text{SH}] \\ &= k_1[(\text{CH}_3)_3\text{CSH}] \left\{ 1 + \left(\frac{k_2 k_3}{2k_1 k_4} \right)^{1/2} \right\} \\ &\doteq \left(\frac{k_1 k_2 k_3}{2k_4} \right)^{1/2} [(\text{CH}_3)_3\text{CSH}] \\ &= k [(\text{CH}_3)_3\text{CSH}] \end{aligned}$$

ただし

$$k = \left(\frac{k_1 k_2 k_3}{2k_4} \right)^{1/2}$$

すなわち、以上の解析結果からも *tert*-BM の熱分解速度は *tert*-BM の濃度の一次に比例する。

5. 総 括

パルス反応器を使用して BM の 3 種の異性体の熱分解反応を行ない、つぎの点が明らかになった。

1) *n*-BM, *sec*-BM の熱分解反応は分解温度の上昇とともに徐々に分解が進行したが, *tert*-BM はある分解温度以上になると急激に分解が進行した。

2) いずれの BM の異性体の熱分解反応にも一次不可逆反応として整理することができた。分解速度定数のアレニウスプロットより求めた活性化エネルギーの値は *n*-BM, *sec*-BM についてはほぼ等しかったが, *tert*-BM の場合はこれらの値の約 3 倍であった。このことより, *n*-BM, *sec*-BM の熱分解反応は主に単純な H₂S 引き抜き反応であるのに対し, *tert*-BM はラジカル反応で分解が進行するものとして分解機構を考察し, 熱分解速度は *tert*-BM の濃度の一次に比例することを示した。

3) BM の熱分解時に共存する水素の影響を調べるためにキャリアーガスとして水素およびヘリウムを用いたが熱分解の挙動および分解生成物の組成にはほとんど差は認められなかった。

引 用 文 献

- 1) W. F. Faragher, J. C. Morrell and S. Comay: *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 527 (1928).
- 2) W. M. Malisoff and E. M. Marks: *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 1114 (1931).
- 3) C. J. Thompson, R. A. Meyer and J. S. Ball: *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 3284 (1952); **74**, 3287 (1952).
- 4) 功力泰碩, 富永博夫, 安孫子寿朗, 生天目昭夫: *石油学会誌*, **9**, 890 (1966); **10**, 190 (1967).
- 5) W. L. Nelson: "Petroleum Refinery Engineering". 4th edition, McGraw-Hill, New York (1958). p. 650.
- 6) D. W. Bassett and H. W. Habgood: *J. Phys. Chem.*, **64**, 769 (1960).
- 7) たとえばセミョーノフ著, 化学反応論 (上), 管孝男, 松田秋八共訳, 岩波書店 (1963), p. 52.