有機硫黄化合物の分解反応性に関する研究(その2)

—固体酸触媒上での脂肪族メルカプタン類および スルフィド類の接触分解反応性—

杉岡正敏* 青村和夫*

(昭和48年10月30日受理)

Studies of the Cracking Reactivity of Organic Sulfur Compounds (Part 2)

—Catalytic Cracking Reactivity of Aliphatic Mercaptans and Sulfides on Solid Acid Catalyst—

Masatoshi SUGIOKA and Kazuo AOMURA

(Received October 30, 1973)

Abstract

The catalytic cracking reactivity of various aliphatic mercaptans and sulfides on silica-alumina catalyst was investigated with a pulse reactor.

The orders of the cracking reactivity were as follows:

Aliphatic mercaptanes;

$C_2H_5SH < n\text{-}C_3H_7SH < n\text{-}C_4H_9SH <$ iso-$C_3H_7SH <$ sec-C_4H_9SH.

Aliphatic sulfides;

$(CH_3)_2S < (C_2H_5)_2S < (n\text{-}C_3H_7)_2S < (n\text{-}C_4H_9)_2S$.

These orders were also in parallel with the order of the stability of alkyl carbonium ion. Linear relationships were observed between the logarithms of the apparent first order rate constants of aliphatic mercaptans and sulfides and the enthalpy change in the reaction of the hydride abstraction from the corresponding paraffins as shown in following equation;

$$\log k = c_1 - c_2 \Delta Hc^+/2.303RT$$

where c_1 and c_2 are constants.

From these results, it was concluded that the cracking reactivity of aliphatic mercaptans and sulfides on silica-alumina catalyst depend on the stability of the carbonium ion which is produced from mercaptan and sulfide molcules.

1. 緒 言

著者らは石油中に含まれている有機硫黄化合物の分解反応性に関する基礎的研究を行ない，その一環として前報[1]において無触媒下における脂肪族メルカプタン類の熱分解反応性について研究した。その結果，脂肪族メルカプタン類の熱分解反応性はメルカプタン分子中のc–s結合の強さで支配されていることが明らかとなった。

* 工業分析化学第二講座

本報告は固体触媒上での有機硫黄化合物の接触分解反応性が分子のどのような特性因子で支配されているかを検討することを目的としている。そこで，著者らはこれまでに固体酸触媒による有機硫黄化合物の接触分解に関する基礎的研究を系統的に行なっているので[2-12]，分解反応性を支配している因子および分解反応の機構が比較的推察し易い，固体酸触媒上での脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の接触分解反応を行ない，その分解反応性を検討した。なお，本報告では固体酸触媒として石油の代表的な接触分解用触媒であるシリカ・アルシナ (SA) を使用した。

この結果，SA 上での脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の分解反応性はメルカプタン分子およびスルフィド分子から生成するアルキルカルボニウムイオン (R^+) の安定性によって支配されていることが明らかとなった。

2. 実　　験

2.1 実験装置および実験方法

実験は前報[13]での脂肪族メルカプタン類の熱分解反応の場合と同様パルス反応装置を用いて行なった。実験方法もほぼ前報[13]の熱分解の場合と同様である。しかしながら，本報告での実験は少量の触媒を使用して行なう関係上反応管を内径 4 mm の硬質 U 字管（前報[1]では内径 5 mm のものを使用）にし，触媒層付近に取り付けたアルメル・クロメル熱電対で分解温度を調節した。分離カラムには TCP 5 m を使用した。なお，本報告でのキャリヤーガスとしては，SA を使用した場合には水素が分解反応に関与しないことを確認したので[2]，前報[1]で使用したヘリウムの代りに水素を使用した。

2.2 触　　媒

触媒として使用した SA は触媒化成製 FCC 用 SA であり，粒度約 150～200 メッシュのものを使用した。なお，SA は使用前に 500°C で 4 時間空気中で焼成したのち，反応に供した。

2.3 触媒のアルカリ被毒

SA の酸点が脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の分解反応に関与しているかどうかを検討するために行なった SA のアルカリによる被毒はつぎのようにして行なった。すなわち，所定量の SA に 1.42×10^{-2} mol/l の水酸化カリウム水溶液の所定量を加え，蒸発乾固後空気中で 500°C，4 時間焼成した。なお，アルカリ被毒触媒を SAK と略し，被毒量にしたがって SAK-I, SAK-II, SAK-III とし，その被毒量を表 4 に示した。

2.4 試　　料

本報告で使用した脂肪族メルカプタン類としては，主として石油の低沸点留分中に含まれている Ethylmercaptan (EM), *n*-Propylmercaptan (*n*-PM), iso-Propylmercaptan (iso-PM), *n*-Butylmercaptan (*n*-BM) および sec-Butylmercaptan (sec-BM) であり，脂肪族スルフィドとしては，Di-Methylsulfide (DMS), Di-Ethylsulfide (DES), Di-*n*-Propylsulfide (D-*n*-PS) および Di-*n*-Butylsulfide (D-*n*-BS) である。いずれも市販 1 級品または特級品をそのまま用いたが，これらの試料をガスクロマトグラフで純度を調べたところ不純物は無視し得る程度であった。

3. 実 験 結 果

3.1 脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の分解温度と分解率との関係

触媒量 0.20 g，キャリヤーガス流速 20 ml/min，試料注入量 2 μl の一定条件で種々の脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の接触分解を行ない分解温度と分解率との関係を検討した。結

果を図 1，2 に示す。これより，脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類とも分解温度と分解率との関係はほぼ S 字状を示す傾向にあることがわかった。また，SA でこれらの脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の接触分解を行なったところ，使用前の SA は白色であるが使用後には黒色となり，明らかに触媒表面に炭素質の沈着が観察された。さらに，脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の熱分解は SA を使用したときより約 150～200°C 高温で起った。したがって，SA で脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の接触分解を行なった場合には熱分解の影響は無視できる。さらに，SA による脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の接触分解は反応初期には触媒の活性が高すぎパルス回数の増加とともに触媒活性は除々に低下したが，試料を約 20 μl 注入後には触媒活性は安定し定常的な活性を示すようになった。本報告ではこの定常的な活性を示す値を分解率として採用した。

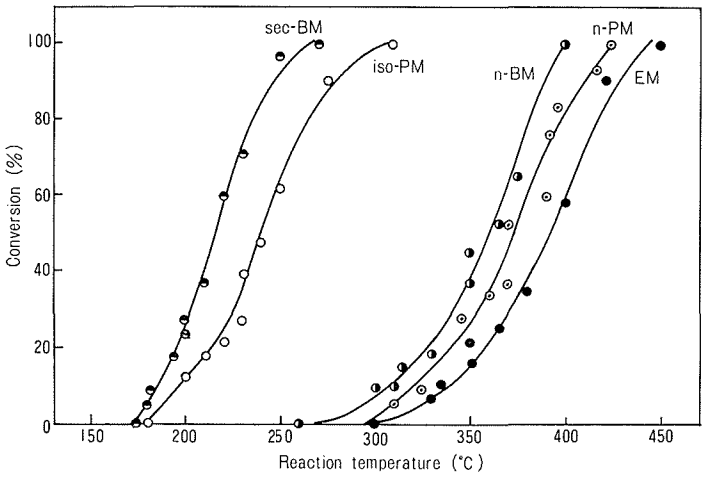

Fig. 1 Effect of the reaction temperature on the cracking of aliphatic mercaptan on SA

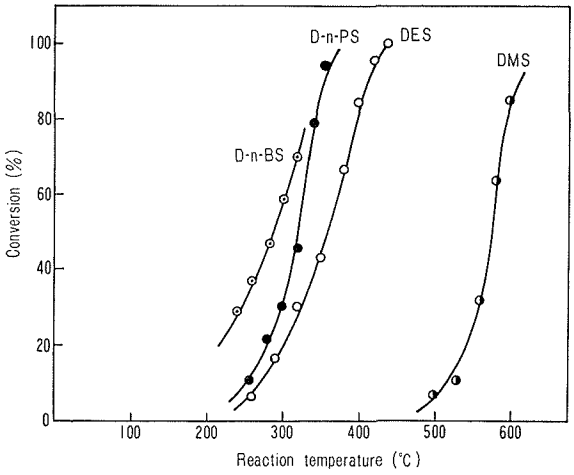

Fig. 2 Effect of the reaction temperature on the cracking of aliphatic sulfides on SA

また，SA で脂肪族メルカプタン類を接触分解した場合の分解生成物は炭化水素（主としてオレフィン）と硫化水素であり，他の生成物は無視し得る程度であった。一方，脂肪族スルフィド類の接触分解の場合は炭化水素（主としてオレフィン）と硫化水素の他に脂肪族スルフィドに相当する脂肪族メルカプタンが生成した。さらに，TCP カラムでは炭化水素と硫化水素との分離は良好ではないので各々の生成物の定量は行なわず，単に分解率のみをもとめた。分解率は前報[1]での熱分解の場合と同様に試料の未分解のときのピーク面積（すなわち，触媒を使用しないときのピーク面積）と分解後の未分解試料のピーク面積からもとめた。また，試料のピークの形は触媒を使用した場合でもしない場合とほとんど変化しなかった。

3.2 SA による脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の接触分解における接触時間 W/F と分解率との関係

種々の分解温度において，SA で脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類を接触分解した場合の W/F (g. min/ml) と分解率との関係を検討した。代表的な例として，EM と DES の場合

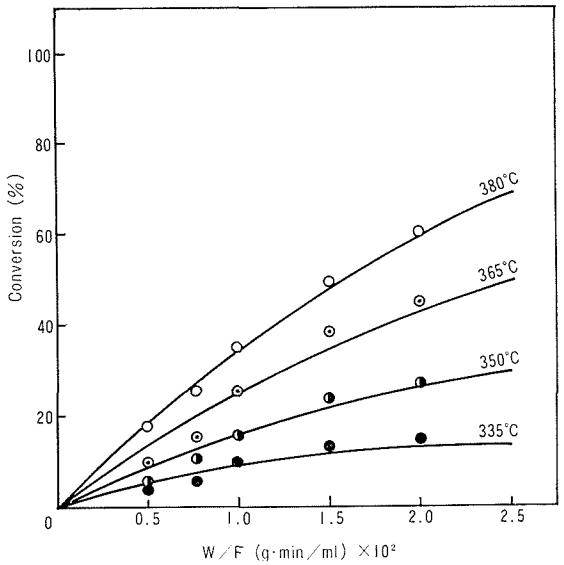

Fig. 3 Effect of contact time on the cracking of EM on SA

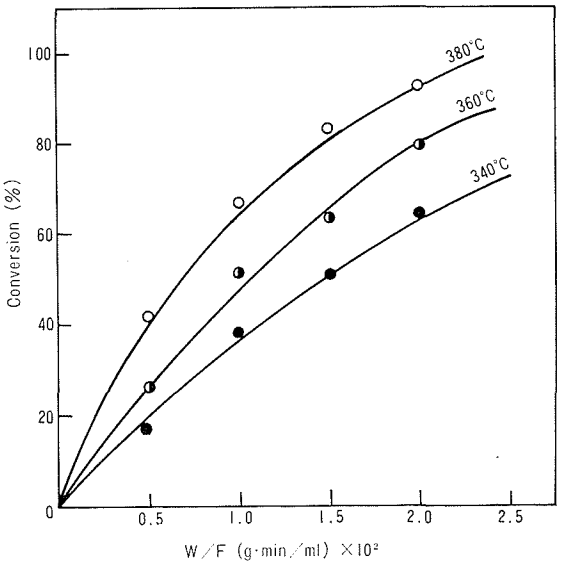

Fig. 4 Effect of contact time on the cracking of DES on SA

を図3・4に示す。ここで，W は触媒重量 (g)，F はキャリヤーガスの流速 (m*l*/min) であり，したがって，W/F は流通式の場合の接触時間に相当するものである。W/F を変化させるには，F を一定にして W を変えて行なった。この結果，いずれの脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の接触分解も接触時間 W/F が増加すると分解率は増加した。

4. 考　　察

4.1 一次不可逆反応としての解析

前報[11]において，SA 上での脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の接触分解反応はつぎの経路で進行することが速度論的解析から明らかとなった。

$$RSH \longrightarrow R' + H_2S \tag{1}$$

$$RSR \begin{cases} \longrightarrow R' + RSH & (2) \\ \longrightarrow 2R' + H_2S & (3) \end{cases}$$

ここで，RSH は脂肪族メルカプタン，RSR は脂肪族スルフィド，R′ はオレフィンである。

また，本報告での“分解”とはメルカプタン分子およびスルフィド分子中の c–s 結合の解裂をもって定義する。

さらに，固体酸触媒による炭化水素の接触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[14]。そこで，SA による脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の接触分解反応も一次不可逆反応として取り扱えるかどうかを検討した。代表的な例として，図3・4に示した EM および DES の接触分解の W/F と分解率 $x(-)$ との関係より縦軸に $\ln\{1/(1-x)\}$，横軸に W/F をとって整理すると，図5・6に示すように分解率が著しく高くない場合にはいずれの分解温度においても原点を通る直線関係が得られ，SA による脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の接触分解はパルス反応器を使用した場合でも一次不可逆反応として近似的に取り扱えることがわかった。

したがって，以後は SA の触媒活性を $\ln\{(1/1-x)$ と W/F の関係からもとまる見かけの一次

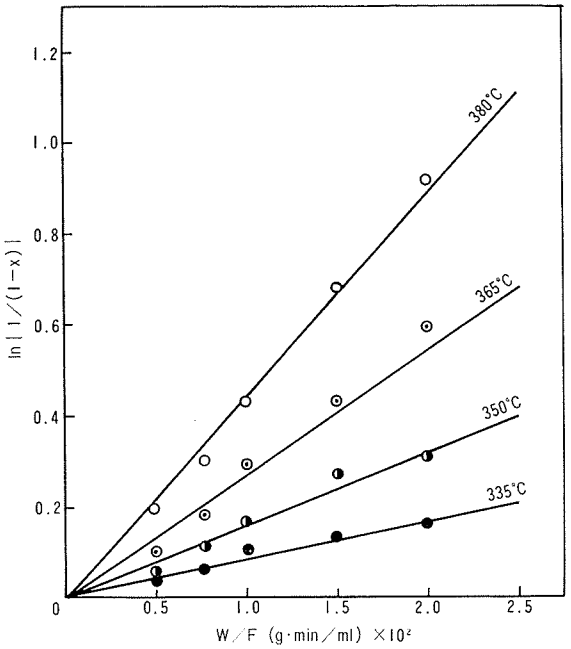

Fig. 5 Relation between W/F and ln {1/(1−x)} in the cracking of EM on SA

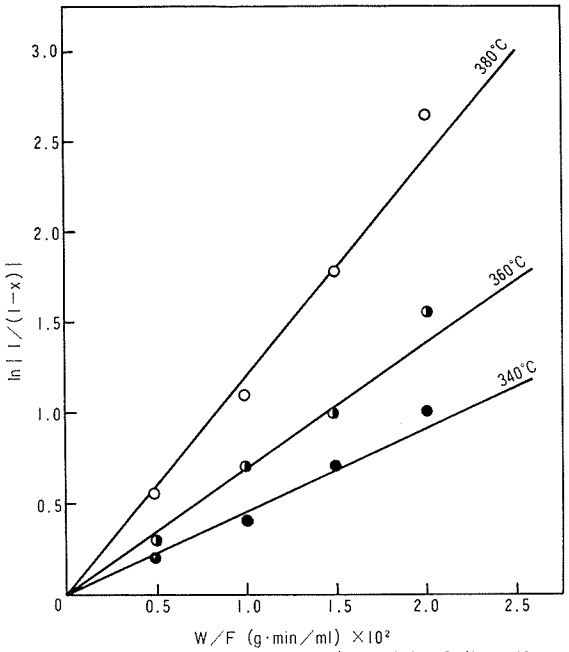

Fig. 6 Relation between W/F and ln {1/(1−x)} in the cracking of DES on SA

速度定数 k で表わし，SA 上での脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の分解反応性を見かけの一次速度定数 k の対数で $\log k$ 表わすことにする。

また，各分解温度における脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の見かけの速度定数を表 1 に示した。

3.4 分解反応の見かけの速度定数のアレニウスプロット

表 1 に示した各脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の分解反応の見かけの速度定数のアレニウスプロットを行なったのが図 7 である。図 7 から，いずれの脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の分解反応のアレニウスプロットはよい直線性を示している。また，図 7 に示したアレニウスプロットを解析することから，それぞれの脂肪族メルカプタンおよびスルフィドの分解反応の見かけの速度定数 k は次式で示されることがわかった。

EM $k=7.02\times10^{2}\exp(-27.500/RT)$ (ml/g·min) (4)

n-PM $k=1.01\times10^{11}\exp(-27.500/RT)$ (5)

iso-PM $k=9.82\times10^{10}\exp(-21.500/RT)$ (6)

n-BM $k=2.92\times10^{11}\exp(-27.900/RT)$ (7)

sec-BM $k=9.40\times10^{12}\exp(-25.000/RT)$ (8)

Table 1 Apparent rate constants, k, in the cracking of aliphatic mercaptan and sulfides on the silica-alumina catalyst

Reactant	Reaction temperature (°C)	$k\times10^{-2}$ (ml/g·min)
EM	335	0.084
	350	0.167
	365	0.284
	380	0.451
n-PM	350	0.192
	370	0.467
	390	0.835
iso-PM	210	0.183
	230	0.467
	250	1.000
n-BM	310	0.100
	330	0.217
	350	0.483
sec-BM	180	0.084
	200	0.334
	220	1.066
DMS	500	0.078
	530	0.115
	560	0.392
	580	1.020
DES	320	0.359
	340	0.479
	360	0.718
	380	1.170
D-n-PS	260	0.115
	280	0.239
	300	0.359
	320	0.616
D-n-BS	240	0.345
	260	0.465
	280	0.638
	300	0.891
	320	1.190

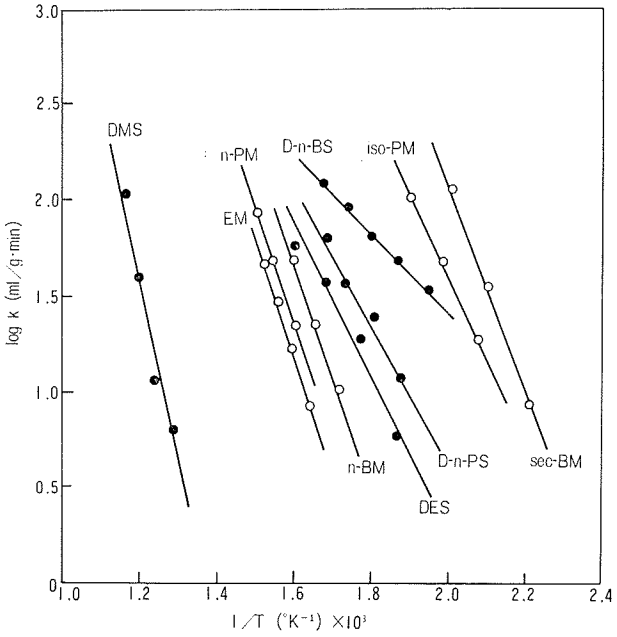

Fig. 7 Arrhenius plots in the cracking of various aliphatic mercaptans and sulfides on SA

$$\text{DMS} \quad k=3.63\times10^{13}\exp(-45.400/\text{RT}) \tag{9}$$

$$\text{DES} \quad k=2.04\times10^{8}\exp(-18.000/\text{RT}) \tag{10}$$

$$\text{D-}n\text{-PS} \quad k=1.78\times10^{7}\exp(-14.900/\text{RT}) \tag{11}$$

$$\text{D-}n\text{-BS} \quad k=1.95\times10^{5}\exp(-8.800/\text{RT}) \tag{12}$$

3.5 SA 上での脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の分解反応性の序列

SAによる脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の接触分解反応はDMSを除いてほぼ200～350°C の温度範囲で行なっているので，3・4で示した見かけの速度定数の式から，200, 250, 300°C の各温度における各脂肪族メルカプタンおよびスルフィドの分解反応性 $\log k$ をもとめ表2に示した。表2より，実験を行なった温度範囲における脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の分解反応性はつぎの順序であることがわかった。

脂肪族メルカプタン類

EM＜*n*-PM＜*n*-BM＜iso-PM＜sec-BM

脂肪族スルフィド類

DMS＜DES＜D-*n*-PS＜D-*n*-BS

これより，SA 上での脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の分解反応性は分子量が大きくなるにしたがって高くなり，同じ炭素数のメルカプタンでは枝分れしているものほど高いことがわかった。

さらに，図7において，SA 上での脂肪族メルカプタン類およびスルフィ

Table 2 Cracking reactivities of aliphatic mercaptans and sulfides on the silica-alumina catalyst at the temperature range of 200°C to 300°C

Reactant	log *k* (ml/g·min) 200°C	250°C	300°C
EM	−1.83	−0.62	−0.38
n-PM	−1.71	−0.50	0.50
iso-PM	1.05	1.99	2.78
n-BM	−1.43	−0.23	0.82
sec-BM	1.12	2.27	3.18
DMS	−7.43	−5.42	−3.76
DES	−0.30	0.55	1.18
D-*n*-PS	0.39	1.02	1.56
D-*n*-BS	1.22	1.61	1.93

ド類の接触分解における見かけの活性化エネルギーは，脂肪族スルフィドでは分解反応性が高いものほど見かけの活性化エネルギーは小さくなる傾向を示したが，脂肪族メルカプタンでは分解反応性が異なってもほぼ同じ値の活性化エネルギーを示した。これは脂肪族メルカプタンの特性によるものかは現段階では明らかではない。

3.6 脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の分解反応性 log k とアルキルカルボニウムイオン生成のエンタルピー変化 ΔHc^+ との関係

3・5で示した SA 上での脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の分解反応性の序列はアルキルカルボニウムイオンの安定性とも平行関係にある。したがって，SA による脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の分解反応性はアルキルカボニウムイオンの安定性とも関係があると考えられる。そこで，表2に示した各分解温度における SA 上での脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の分解反応性 log k と持田，米田[15]らが算出した次式のパラフィンからの水素引き抜きによるアルキルカルボニウムイオン生成のエンタルピー変化 ΔHc^+ との関係を検討した。

$$RH \longrightarrow R^+ + H^- + \Delta Hc^+ \qquad (13)$$

なお，持田らが算出したアルキルカルボニウムイオン生成のエンタルピー変化 ΔHc^+ を表3に示す。

この結果，脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の分解反応性 log k は図8，9に示されるように，いずれの分解温度においてもアルキルカルボニウムイオン生成のエンタルピー変化

Table 3 The enthalpy change, $\Delta H_c^+(R)$, in the reaction of hydride abstraction from corresponding paraffins and Taft σ^* of alkyl group, R

R	Me	Et	n-Pr	iso-Pr	n-Bu	sec-Bu	tert-Bu
$\Delta H_c^+(R)$ (Kcal/mol)[15]	351	279	276	250	272	246	233
Taft σ^*[16]	0	−0.100	−0.115	−0.200	−0.130	−0.210	−0.320

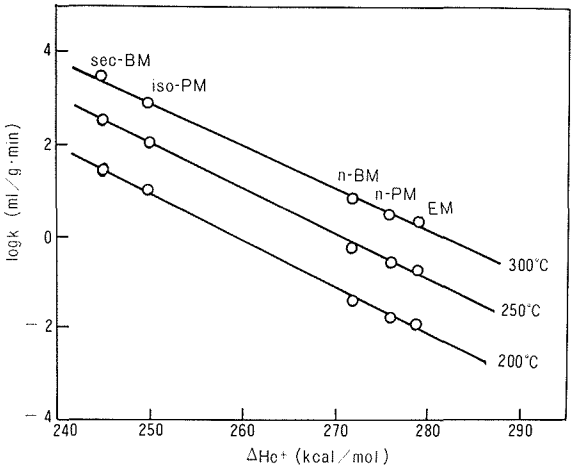

Fig. 8 Relation between the cracking reactivity, log k, of aliphatic mercaptan and the enthalpy change, ΔH_c^+, in the reaction of hydride abstraction from the corresponding paraffins

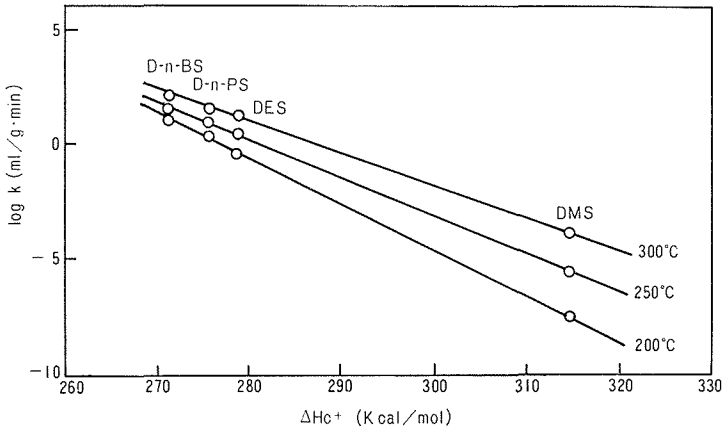

Fig. 9 Relation between the cracking reactivity, log k, of aliphatic sulfides and the enthalpy change, ΔH_c+, in the reaction of hydride abstraction from the corresponding paraffins.

ΔHc^+ と直線関係にあることがわかった。すなわち，分解反応性 $\log k$ は次式で表わされる。

$$\log k = C_1 - C_2 \Delta Hc^+ / 2{,}303\,\mathrm{RT} \qquad (14)$$

ここで，C_1, C_2 は定数である。

このことから，SA 上での脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の分解反応性は SH 基に隣接しているアルキル基から生成するアルキルカルボニウムイオンの安定性によって支配されていることが明らかとなった。

さらに，SA 上での脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の分解反応において，分解反応性 $\log k$ とアルキルカルボニウムのイオン生成のエンタルピー変化 ΔHc^+ との間に直線関係が成立することより，メルカプタンおよびスルフィドの分子構造が変っても分解反応機構はほぼ同じものであり，分解反応はアルキルカルボニウムイオンを中間体として経るような分解反応機構で進行するものと推察される。

3.7 脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の接触分解に有効な SA の活性点

3.5 で SA 上での脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の分解反応性 $\log k$ はアルキルカルボニウムイオン生成のエンタルピー変化 ΔHc^+ と直線関係にあり，分解反応はアルキルカルボ

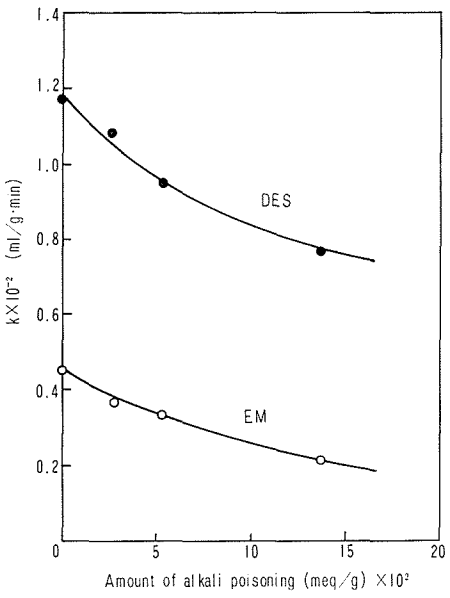

Fig. 10 Effect of alkali poisoning on the catalytic activity of SA in the cracking of EM and DES at 380°C

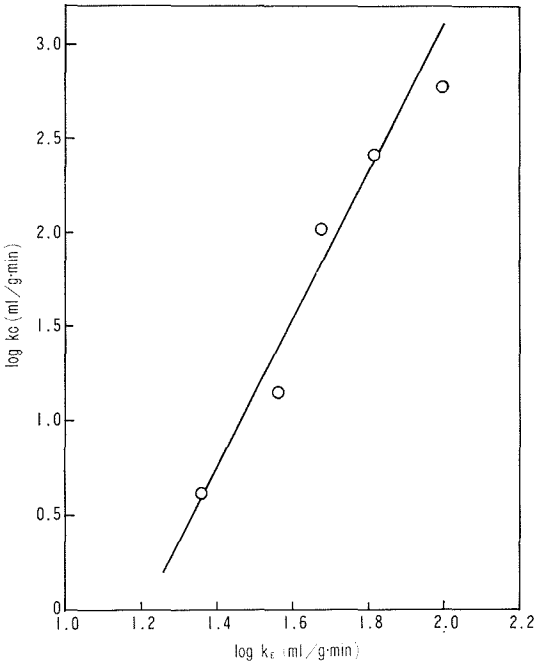

Fig. 11 Relation between the cracking reactivities of EM and cumene on SAK at 400°C

Table 4 Relation between the amounts of alkali poisoning and the apparent first order rate constant in the cracking of EM and DES on SAK

Catalyst	Amount of alkai poisoning (meq/g)	$k_E \times 10^{-2}$ (ml/g·min)				$k_D \times 10^{-2}$ (ml/g·min)		
		335°C	350°C	365°C	380°C	340°C	360°C	380°C
SA	0	0.084	0.167	0.284	0.452	0.479	0.718	1.170
SAK-I	2.76×10^{-2}	0.067	0.125	0.234	0.368	0.401	0.611	1.085
SAK-II	5.28×10^{-2}	0.059	0.109	0.209	0.334	0.351	0.551	0.953
SAK-III	13.65×10^{-2}	0.042	0.067	0.117	0.218	0.259	0.458	0.769

ニウムイオンの安定性によって支配されていることが明らかとなった。そこで，なぜSA 上での脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の分解反応性 $\log k$ と ΔHc^+ との間に直線関係が成立するかを明らかにするためには，SA による脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の分解反応の機構を明らかにする必要があると考えられる。したがって，SA 上での脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の分解反応機構を明らかにするためには分解反応に有効な SA の活性点を明らかにする必要がある。それゆえ，脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の接触分解に対して有効な SA の活性点について検討した。

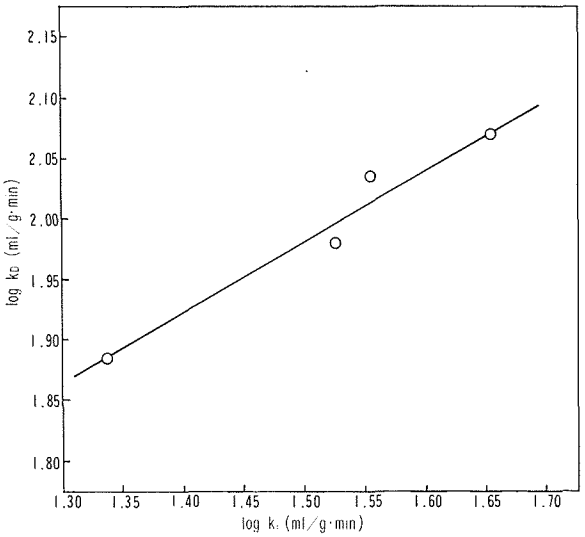

Fig. 12 Relation between the cracking reactivities of EM and DES on SAK at 380°C

まず，SA の活性点としては SA が代表的な固体酸触媒であるので，SA の酸点が分解反応に大きく関与しているものと考えられる。そこで，2・3 で示した方法により，種々の量のアルカリで SA の酸点を被毒した SAK で EM および DES の分解反応を行なった。結果を表 4 に示す。表 4 で k_E, k_D はそれぞれ EM, DES の分解に対する SA の活性である。また，380°C における EM および DES の分解活性と被毒量との関係を図 10 に示す。これより，アルカリ被毒量の増加とともに SA の触媒活性が低下することがわかった。このことより，SA による脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の接触分解には SA の酸点が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，SA には B 酸点と L 酸点の両方が存在するので，どちらの酸点が分解反応に有効に作用しているかはアルカリ被毒による実験のみからは明らかではない。

そこで，B 酸点のみで反応が進行するといわれている典型的な触媒反応であるクメンの接触分解反応を 400°C において種々の量のアルカリで被毒した SAK で行ない，クメンの分解反応の見かけの一次速度定数 k_c の対数 $\log k_c$ と 400°C における EM の分解反応の見かけの速度定数 k_E の対数 $\log k_E$ との間の関係を検討したところ，図 11 に示すように $\log k_E$ と $\log k_c$ との間には直線関係が成立した。このことは，SA 上での EM の分解反応はクメンの分解反応に有効な活性点と同一の活性点上で進行し，EM の分解反応の機構はクメンの分解反応の機構とほぼ同様のものであることを示していると考えられる。すなわち，クメンの接触分解反応は先にも述べたように固体酸触媒上の B 酸点上で進行し，その分解機構はカルボニウムイオン機構であるといわれているので[15]，脂肪族メルカプタン類の分解反応も SA の B 酸点が関与したカルボニウムイオン機構で進行するものと考えられる。

さらに，380°C における SAK 上でのEM の分解反応性 $\log k_E$ と DES の分解反応性 $\log k_D$ との間にも図 12 に示すような直線関係が成立した。このことは，SA 上での脂肪族メルカプタン類と脂肪族スルフィド類の分解反応は同一の機構で進行することを示していると考えられる。したがって，脂肪族スルフィド類の分解反応も SA の B 酸点が関与したカルボニウムイオン機構で進行するものと考えられる。

3.8 SA 上での脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の分解反応機構

3.7 において，SA 上での脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の接触分解反応は SA の B 酸点が関与したカルボニウムイオン機構で進行するものと考えられた。したがって，SA での脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の分解反応機構をつぎのように推定した。

1. 脂肪族メルカプタン類の分解反応機構

$$\text{Step 1.}\quad H^+A^- \overset{Ki}{\rightleftarrows} H^+ + A^- \tag{15}$$

$$\text{Step 2.}\quad RSH + H^+ \overset{Ka}{\rightleftarrows} R-\overset{+}{S}H_2 \tag{16}$$

$$\text{Step 3.}\quad R-\overset{+}{S}H_2 \overset{ko}{\longrightarrow} R^+ + H_2S \tag{17}$$

$$\text{Step 4.}\quad R^+ + A^- \rightleftarrows R' + H^+A^- \tag{18}$$

2. 脂肪族スルフィド類の分解反応機構

$$\text{Step 1'.}\quad H^+A^- \overset{Ki'}{\rightleftarrows} H^+ + A^- \tag{19}$$

$$\text{Step 2'.}\quad RSR + H^+ \overset{Ka'}{\rightleftarrows} R-\overset{+}{\underset{\displaystyle H}{S}}-R \tag{20}$$

$$\text{Step 3'.}\quad R-\overset{+}{\underset{\displaystyle H}{S}}-R \overset{ko'}{\longrightarrow} R^+ + RSH \tag{21}$$

$$\overset{or'}{\longrightarrow} R^+ + R' + H_2S \tag{22}$$

$$\text{Step 4.}\quad R^+ + A^- \rightleftarrows R' + H^+A^- \tag{23}$$

ここで，H^+A^- はSA，R^+ アルキルカルボニウムイオン，R′ はオレフィンである。

また，脂肪族スルフィド類の分解反応機構において，Step 3′ で生成した脂肪族メルカプタンの一部は先に示した脂肪族メルカプタンの分解機構に従って 2 次的に分解するものと考えられる。

3·9 脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の分解反応性 $\log k$ がアルキルカルボニウムイオン生成のエンタルピー変化 ΔHc^+ と直線関係にあることの理論的解釈。

3·5 において，SA 上での脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の分解反応性 $\log k$ はアルキルカルボニウムイオン生成のエンタルピー変化 ΔHc^+ と直線関係にあり，分解反応性はアルキルカルボニウムイオンの安定性によって支配されていることが明らかとなった。そこで，なぜ SA 上での脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の分解反応性 $\log k$ がアルキルカルボニウムイオン生成のエンタルピー変化 ΔHc^+ と直線関係があるかを 3·8 で推定した分解反応機構に基づいて理論的に解釈することを試みた。また，3·8 で示した脂肪族メルカプタン類と脂肪族スルフィド類の分解反応機構は極めて類似しているので，以後の議論はすべて脂肪族メルカプタン類のみについて行なうことにする。

3·8 で示した脂肪族メルカプタン類の分解反応機構において，SA に対する脂肪族メルカプタンの吸着は弱く，かつ，分解反応の律速段階が Step 3 であると仮定すると分解反応の総括反応速度定数 k は次式で示される。

$$k = k_0 K_i K_a a_s \tag{24}$$

ここで，k は分解反応の総括反応速度定数，k_0 は律速段階での反応速度定数，K_i は SA の平均の酸解離定数，K_a は Step 2 での吸着平衡定数，a_s は SA の全酸量である。

(24) 式において，エンタルピー項のみを考慮すると，(24) 式は (25) 式になる

$$\log k = \text{const} - (E_0 + \Delta Ha)/2{,}303\ RT \tag{25}$$

ここで，E_0 は Step 3 の活性化エネルギー，ΔHa は Step 2 の吸着熱である。Step 3 は先に示した (13) 式に類似しているので，Step 3 でのエンタルピー変化 ΔH_0 は (13) 式のエンタルピー変化 ΔHc^+ と直線関係にあるものと考えられ，つぎの (26) 式が成立するものと考えられる。

$$\Delta H_0=\alpha_1\Delta Hc^+ + \text{const} \tag{26}$$

さらに，E_0 と ΔH_0 との間に堀内—ポラニ則が成立すると仮定すると，

$$\begin{aligned} E_0&=\alpha_2\Delta H_0+\text{const}\\ &=\alpha_1\alpha_2\Delta Hc+\text{const}\\ &=\alpha\Delta Hc^+ +\text{const}\end{aligned} \tag{27}$$

となる。ここで，α_1, α_2 および α は定数である。

一方，Step 2 の吸着熱 ΔHa は脂肪族メルカプタン分子の塩基度に主として依存していると考えられる。また，SA に対する脂肪族メルカプタンの吸着はメルカプタン分子中で最も電子密度の高いと思われる硫黄原子で SA のプロトンに吸着するものと考えられる。メルカプタン分子中の硫黄原子の電子密度，すなわち塩基度は SH 基に隣接しているアルキル基の電子供与度の程度に依存しているので，アルキル基の電子供与度の尺度として Taft σ^*[16] を採用すると，ΔHa と Taft σ^* との間にはつぎの直線関係が成立するものと考えられる。

$$\Delta Ha=\beta_1\sigma^*+\text{const} \tag{28}$$

さらに，Taft σ^* と ΔHc^+ との間には図 13 に示されるような直線関係が成立することがわかった。

$$\sigma^*=\beta_2\Delta Hc^+ +\text{const} \tag{29}$$

なお，アルキル基に対する Taft σ^* の値を表 3 に示した。

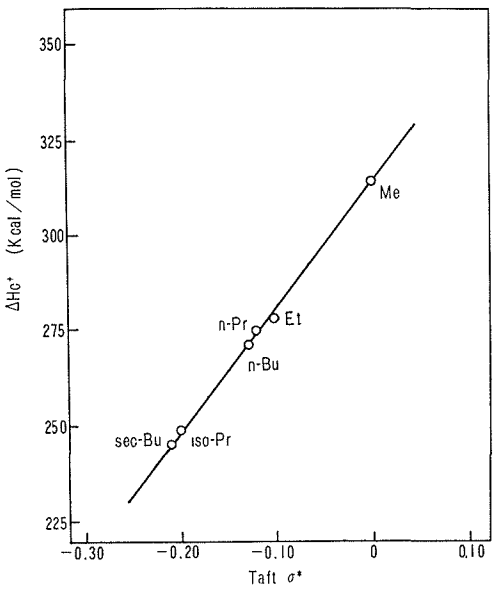

Fig. 13 Relation between Taft's substitution constant, σ^*, and the enthalpy change, $\Delta Hc+$, in the reaction of hydride abstraction from the corresponding paraffins

(28) 式と (29) 式より

$$\begin{aligned}\Delta Ha&=\beta_1\beta_2\Delta Hc^+ +\text{const}\\ &=\beta\Delta Hc^+ +\text{const}\end{aligned} \tag{30}$$

ここで，β_1, β_2 および β は定数である。

それゆえ，(25) 式，(27) 式および (30) 式より，

$$\begin{aligned}\log k&=\text{const}-(\alpha+\beta)\Delta Hc^+/2.303\ \mathrm{RT}\\ &=C_1-C_2\Delta Hc^+/2.303\ \mathrm{RT}\end{aligned} \tag{31}$$

となり，(31) 式は実験的に得られた (14) 式に一致する。

したがって，図 5・6 に示したように，脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の分解反応性 $\log k$ がアルキルカルボニウムイオン生成のエンタルピー変化 ΔHc^+ と直線関係にあることが推定した分解反応機構に基づいて理論的にも成立することが証明された。さらに，$\log k$ と ΔHc^+ との直線関係が理論的にも成立することより，推定した分解反応機構は妥当なものであることが

わかった。

4. 総　　括

固体酸触媒である SA 上での脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の分解反応性に関する研究を行ない，つぎの知見を得た。

1. 実験を行なった温度範囲内での脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の分解反応性はつぎの順序であることがわかった。

脂肪族メルカプタン類

$$EM < n\text{-}PM < n\text{-}BM < iso\text{-}PM < sec\text{-}BM$$

脂肪族スルフィド類

$$DMS < DES < D\text{-}n\text{-}PS < D\text{-}n\text{-}BS$$

また，この順序はアルキルカルボニウムイオンの安定性の序列とも平行関係にある。

2. 脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の分解反応性 $\log k$ はいずれもアルキルカルボニウムイオン生成のエンタルピー変化 ΔHc^+ と直線関係にあることがわかった。すなわち，脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の分解反応性はメルカプタン分子およびスルフィド分子から生成するアルキルカルボニウムイオンの安定性によって支配されていることが明らかとなった。

3. SA による脂肪族メルカプタン類およびスルフィド類の分解反応には SA のプロトンが活性点として作用していることが明らかとなったので，分解反応の機構として SA のプロトンが関与し，反応中間体としてアルキルカルボニウムイオンを経るような分解反応機構を推定した。さらに，この推定した分解反応機構を熱力学的に解析することより，推定した分解反応機構の妥当性を理論的に証明し，さらに，分解反応性 $\log k$ とアルキルカルボニウムイオン生成のエンタルピー変化 ΔHc^+ との間に直線関係が成立することを理論的に証明した。

引 用 文 献

1) 杉岡正敏・青村和夫：北海道大学工学部研究報告，**71**，187 (1974).
2) 杉岡正敏・四ツ柳隆夫・青村和夫：工業化学雑誌，**73**，2172 (1970).
3) 杉岡正敏・平野稔幸・四ツ柳隆夫・青村和夫：工業化学雑誌，**73**，2176 (1970).
4) 杉岡正敏・平野稔幸・四ツ柳隆夫・青村和夫：工業化学雑誌，**74**，129 (1971).
5) 杉岡正敏・小林栄治・佐野正勝・四ツ柳隆夫・青村和夫：工業化学雑誌，**74**，1492 (1971).
6) 杉岡正敏・平野稔幸・青村和夫：日本化学会誌，**1972**，1597.
7) 杉岡正敏・青村和夫：日本化学会誌，**1973**，471.
8) 杉岡正敏・青村和夫：日本化学会誌，**1973**，1279.
9) Sugioka, M., and K. Aomura: Bull. Japan Petr. Inst, **15**, 136 (1973).
10) Sugioka, M. and K. Aomura: Intern. Chem. Eng, **13**, 755 (1973).
11) 杉岡正敏・平野稔幸・四ツ柳隆夫・青村和夫：北海道大学工学部研究報告，**57**，201 (1970).
12) 杉岡正敏・青村和夫：北海道大学工学部研究報告，**69**，231 (1973).
13) 杉岡正敏・四ツ柳隆夫・青村和夫：北海道大学工学部研究報告，**57**，191 (1970).
14) 越後谷悦郎・落合康額：工業化学雑誌，**69**，1858 (1966).
15) Mochida, I. and Y. Yoneda: J. Catalysis, **7**, 386 (1967).
16) Jack Hine 著（石井義郎，依田直也共訳）“有機化学の理論”，丸善 (1968) p. 261.