



Title	有機硫黄化合物の分解反応性に関する研究（その1）：無触媒下での脂肪族メルカプタン類の熱分解反応性
Author(s)	杉岡, 正敏; Sugioka, Masatoshi; 青村, 和夫 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 71, 187-193
Issue Date	1974-06-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41216
Type	departmental bulletin paper
File Information	71_187-194.pdf



有機硫黄化合物の分解反応性に関する研究 (その1)

—無触媒下での脂肪族メルカプタン類の熱分解反応性—

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 1)

—Thermal Cracking Reactivity of Aliphatic Mercaptans in the Absence of Catalyst—

Masatoshi SUGIOKA and Kazuo AOMURA

(Received October 30, 1973)

Abstract

The thermal cracking reactivity of various aliphatic mercaptans in a helium stream was investigated with a pulse reactor.

The order of the thermal cracking reactivity was as follows:



A linear relationship was observed between the logarithms of the apparent first order rate constants of this reaction of aliphatic mercaptans and the bond dissociation energy of *c-s* bond in mercaptan molecules as shown in the following equation,

$$\log k = c_1 - c_2 D(c-s) / 2.303 RT$$

where c_1 and c_2 are constants.

From this result, it was concluded that the thermal cracking reactivity of aliphatic mercaptans depend on the bond strength of the *c-s* bond in mercaptan molecule.

1. 緒 言

石油中には種々のタイプの有機硫黄化合物が含まれていることが知られている。石油中の有機硫黄化合物の分解反応性が分子のどのような特性因子によって支配されているかを検討することは石油の脱硫反応に関連して極めて重要であるが、この方面の研究はあまり行なわれていず、したがって、不明な点が多い。

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として、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、固体酸触媒上での脂肪族メルカプタン類および脂肪族スルフィド類の接触分解反応性、脱硫触媒上での有機硫黄化合物の水素化分解反応性などを検討した。

本報告は無触媒下での脂肪族メルカプタン類の熱分解反応性に関するものであるが、本研究の結果から、脂肪族メルカプタン類の熱分解反応性は主としてメルカプタン分子中の *c-s* 結合の

* 工業分析化学第二講座

強さによって支配されていることが明らかになった。

2. 実 験

2.1 実 験 装 置

実験は前報¹⁾と同様に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装置を使用した。反応管は内径 5 mm の硬質ガラス製 U 字管で内部に約 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、炉内の最高温度が一定である反応管の底部約 5 cc をもって反応器の容積とし、この部分の温度を分解温度とした。

分解生成物と未分解試料との分離には TCP カラム 5 m を使用し、カラム温度は 100°C で行なった。

キャリアーガスにはヘリウムを使用し、流速は 20 cc/min と一定に保った。

2.2 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 $2 \mu l$ とした。

分解生成物と未分解試料は TCP カラムではよく分離するが、分解生成物であるオレフィンと硫化水素との分離は良好ではないので、本報告では生成物の定量は行わず、単に分解率のみをもとめた。

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。

2.3 試 料

脂肪族メルカプタンとしては主として石油の低沸点留分中に含まれているエチルメルカプタン (EM), *n*-プロピルメルカプタン (*n*-PM), *iso*-プロピルメルカプタン (*iso*-PM), *n*-ブチルメルカプタン (*n*-BM), *sec*-ブチルメルカプタン (*sec*-BM) および *tert*-ブチルメルカプタン (*tert*-BM) を用いた。いずれも市販 1 級品または特級品をそのまま用いたが、これらの試料の純度をガスクロマトグラフで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の

分解温度と分解率との関係

種々の脂肪族メルカプタン類の分解温度と分解率との関係を図 1 に示す。EM, *n*-PM, *iso*-PM, *n*-BM および *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、明らかに他の脂肪族メルカプタンとは熱分解の挙動が異なっていることがわかった。また、脂肪族メルカプタン

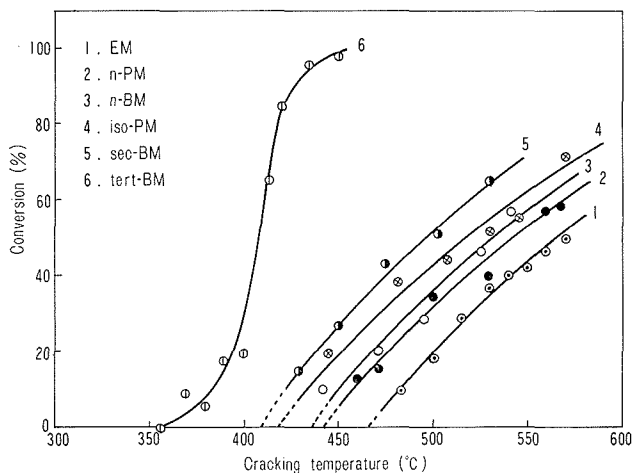


Fig. 1 Effect of the cracking temperature on the thermal cracking of aliphatic mercaptans

類の分解開始温度は



の順に高くなった。さらに, 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褐色の付着物が観察された。

一方, 脂肪族メルカプタン類の熱分解反応の生成物はほとんどがオレフィンと硫化水素であり, 他のメルカプタン類およびスルフィド類の生成は認められなかった¹⁾。

4. 考 察

4.1 熱分解反応速度

炭化水素の熱分解反応は分解率が著しく高くない場合に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²⁾。そこで, 脂肪族メルカプタン類の熱分解反応においても, 分解反応は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進行するものと推察される。

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³⁾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して速度論的解析が可能であると報告している。

そこで, 脂肪族メルカプタンの熱分解反応に対しても一次不可逆反応式を適用して分解反応の見かけの速度定数 k をもとめて, アレニウスプロットを行なったのが図 2 である。なお, 見かけの速度定数 k は次式で示される。

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

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 (—)

である。

図 2 より, いずれの脂肪族メルカプタンについても見かけの速度定数 k のアレニウスプロットはほぼ直線性を示しているので, 脂肪族メルカプタン類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。

さらに, 図 2 に示したアレニウスプロットより見かけの活性化エネルギーおよび頻度因子をもとめると, それぞれの脂肪族メルカプタンの見かけの速度定数は次式で示されることがわかった。

$$\text{EM} \quad k = 9.70 \times 10^5 \exp(-21.300/RT) \quad (\text{min}^{-1}) \quad (2)$$

$$n\text{-PM} \quad k = 14.2 \times 10^5 \exp(-21.400/RT) \quad (3)$$

$$n\text{-BM} \quad k = 6.11 \times 10^5 \exp(-19.600/RT) \quad (4)$$

$$\text{iso-PM} \quad k = 5.25 \times 10^5 \exp(-19.100/RT) \quad (5)$$

$$\text{sec-BM} \quad k = 5.61 \times 10^5 \exp(-18.700/RT) \quad (6)$$

$$\text{tert-BM} \quad k = 5.63 \times 10^{17} \exp(-60.500/RT) \quad (7)$$

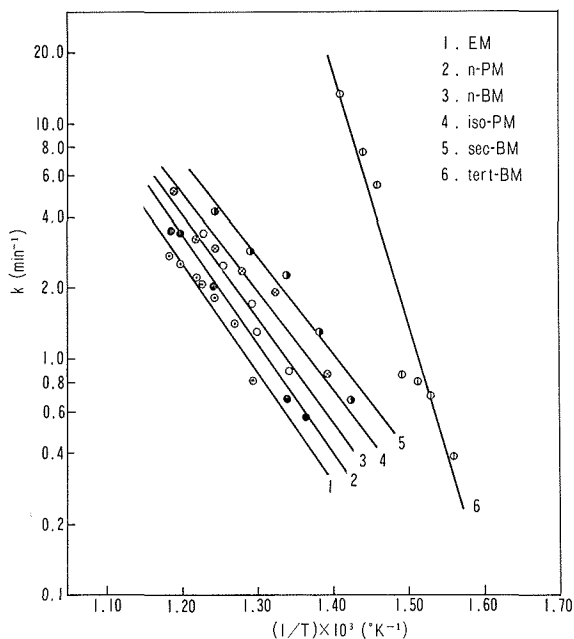


Fig. 2 Arrhenius plots in the thermal cracking of aliphatic mercaptans

この結果、EM, *n*-PM, *n*-BM, *sio*-PM および *sec*-BM ではほぼ同程度の値の見かけの活性化エネルギーが得られたが、*tert*-BM については他の脂肪族メルカプタンの約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値の相違は *tert*-BM と他の脂肪族メルカプタンとでは熱分解反応の機構が著しく異なっていることを示唆しているものと考えられる。

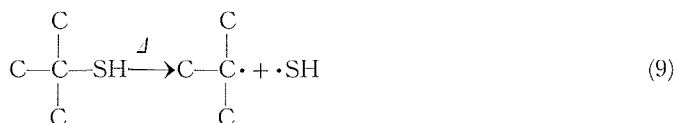
4.2 熱分解反応機構

tert-BM と他の脂肪族メルカプタンとでは分解温度に対する熱分解の挙動および見かけの活性化エネルギーの値が著しく異なることなどから、両者の熱分解反応の機構は異なっているものと考えられる。すなわち、両者の熱分解反応の機構が異なっていると考えられるのは *tert*-BM と他の脂肪族メルカプタンとでは分子構造が異なっていることに原因があると考えられる。

C. J. Thompson ら⁹⁾は脂肪族メルカプタン類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熱分解の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熱分解反応は単純な H₂S 引き抜き反応により進行し、SH 基が付いている炭素原子上に水素原子が存在しない場合には SH ラジカルによる連鎖反応で進行すると報告している。したがって、C. J. Thompson らの仮説に従えば本研究で行なった脂肪族メルカプタン類の熱分解反応においても、*tert*-BM 以外のメルカプタンでは 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 H₂S 引き抜き反応で熱分解が進行し、*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連鎖反応で熱分解が進行することになる。すなわち、EM, *n*-PM, *n*-BM, *iso*-PM および *sec*-BM の熱分解反応はつぎに示すような単純な H₂S 引き抜き反応で進行するのに対し、



tert-BM では前報¹⁾で示したように

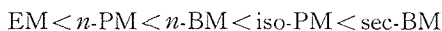


を開始反応とする連鎖反応で熱分解が進行するものと考えられる。なお、R は Et, *n*-Pr, *iso*-Pr, *n*-Bu, *sec*-Bu などのアルキル基であり、R' はオレフィンである。

したがって、本報告での脂肪族メルカプタン類の熱分解反応性に関しては熱分解の機構が同一であると考えられる *tert*-BM 以外のメルカプタン類について考察する。

4.3 熱分解反応性の序列

脂肪族メルカプタン類の熱分解反応は *tert*-BM を除いてほぼ 400~600°C の温度範囲内で行なっているので、4.1 で示した (2)~(7) の式を用いて、400, 500, 600°C の各温度における各々の脂肪族メルカプタンの熱分解反応性 $\log k$ (本報告では熱分解反応性を見かけの速度定数 k の対数 $\log k$ で表わす) をもとめ、表1に示した。表1の結果より、実験を行なった温度範囲内での脂肪族メルカプタン類の熱分解反応性は



の順であり、脂肪族メルカプタンの分子量が大きくなるにつれて高くなり、また、同じ炭素数のメルカプタンでは枝分かれしている方が高いことがわかった。また、表1には各脂肪族メルカプタン類の熱分解反応の見かけの活性化エネルギー E_a および頻度因子 A_0 を示したが、見かけの活性化エネルギーは熱分解の反応性が高いものほど小さくなる傾向にあることがわかった。

Table 1 Thermal cracking reactivity of aliphatic mercaptans at various temperatures

Reactant	log k (min ⁻¹)			E _a (Kcal/mol)	A ₀ × 10 ⁻⁵ (min ⁻¹)
	400°C	500°C	600°C		
EM	-0.933	-0.030	0.647	21.3	9.70
<i>n</i> -PM	-0.788	0.097	0.802	21.4	14.20
iso-PM	-0.480	0.312	0.940	19.1	5.25
<i>n</i> -BM	-0.664	0.176	0.806	19.6	6.11
sec-BM	-0.321	0.462	1.059	18.7	5.63

4.4 脂肪族メルカプタン類の熱分解反応性 log k とメルカプタン分子中の

$c-s$ 結合の解離エネルギー $D(c-s)$ との関係

脂肪族メルカプタン類の熱分解反応性を支配している因子としてはまず第一にメルカプタン分子から脱離する SH 基と炭素原子との結合の強さが考えられる。すなわち、脂肪族メルカプタン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、すなわち、 $c-s$ 結合の解離エネルギー $D(c-s)$ の大小と密接に関係しているものと考えられる。そこで、脂肪族メルカプタン分子中の $c-s$ 結合の解離エネルギー $D(c-s)$ と熱分解反応性 log k との関係を検討した。しかしながら、脂肪族メルカプタン類も含めて有機硫黄化合物の $c-s$ 結合の解離エネルギーはあまり明らかにされていず、また、測定者および測定方法が異なると若干異なった値が報告されている。したがって、有機硫黄化合物の $c-s$ 結合の解離エネルギーに関しては現段階ではこのような状況にあるが、その中でも J. L. Franklin⁵⁾ らのみが電子衝撃法 (Electron Impact Method) を利用して若干の有機硫黄化合物の $c-s$ 結合の解離エネルギーをある程度系統的に測定している。そこで、著者らは有機硫黄化合物の $c-s$ 結合の解離エネルギーに関しては Franklin らの測定値が最も信頼できるものと考え、彼らの測定値を採用することにした。表 2 に Franklin らが脂肪族メルカプタン類に対して測定した $c-s$ 結合の解離エネルギー $D(c-s)$ を示す。しかしながら、Franklin らは *n*-BM と sec-BM の $D(c-s)$ は測定していない。そこで、未知の *n*-BM と sec-BM の $D(c-s)$ の値を知る手段として、Franklin らのもとめた $D(c-s)$ と脂肪族メルカプタン分子の特性値との間の関係を種々検討した。その結果、メルカプタン分子中の SH 基に隣接しているアルキル基の Taft $\sigma^{*6)}$ と $D(c-s)$ との間には図 3 に示すようなよい直線関係が成立することを見出した。そこで、図 3 に示される直線関係を最小自乗法を用いて数式化するとつぎの (10) 式が得られた。

$$D(c-s) = 15.74 \sigma^* + 74.21 \quad (10)$$

そこで、(10) 式を利用して、*n*-BM と sec-BM のアルキル基の Taft σ^* より未知であった *n*-BM と sec-BM の $D(c-s)$ を計算した。計算結果を表 2 に示したが、同時に Franklin らのもとめた $D(c-s)_{obs}$ と (10) 式を利用して計算し直した $D(c-s)_{calc}$ をも示してあるが両者はよく一致していることがわかる。このような方法により、本研究で使用したすべての脂肪族メルカプタン類の $c-s$ 結合の解離エネルギーの値がもとめられたので、この $D(c-s)_{calc}$ と表 1 に示した各分解温度における熱分解反応性 log k との関係を検討したところ、図 4 に示されるような直線関係が成立することがわかった。すなわち、log k と $D(c-s)$ との間にはつぎの (11) 式が成立した。

$$\log k = C_1 - C_2 D(c-s) / 2.303RT \quad (11)$$

ここで、 C_1 , C_2 は定数である。

Table 2 Relationship between the Taft σ^* of alkyl group adjacent to SH group and the bond dissociation energy $D(c-s)$ of $c-s$ bond in mercaptan molecules

Alkyl group R	Taft σ^*	$D(c-s)_{obs}$ (Kcal/mol)	$D(c-s)_{calc}$ (Kcal/mol)
Me	0	74.2	74.2
Et	-0.100	73.4	72.6
<i>n</i> -Pr	-0.115	72.1	72.4
iso-Pr	-0.200	70.6	71.1
<i>n</i> -Bu	-0.130	unknown	72.2
sec-Bu	-0.210	unknown	70.9
tert-Bu	-0.320	69.4	69.2

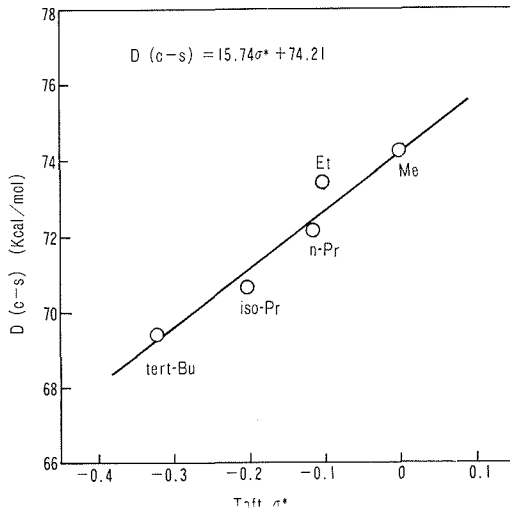


Fig. 3 Relationship between the Taft σ^* of alkyl group adjacent to SH group and the bond dissociation energy $D(c-s)$ of $c-s$ bond in mercaptan molecules

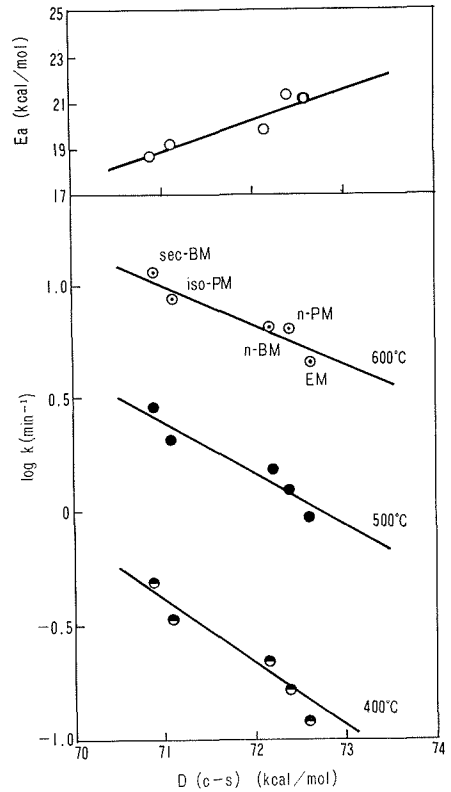


Fig. 4 Relationships between $D(c-s)$ and $\log k$ or E_a in the thermal cracking of aliphatic mercaptans

さらに図4において、脂肪族メルカプタン分子の $D(c-s)$ と熱分解反応の見かけの活性化エネルギー E_a との間にもほぼ直線関係が成立することがわかった。

このことより、脂肪族メルカプタン類の熱分解反応性は主としてメルカプタン分子中の $c-s$ 結合の解離エネルギーの大小によって支配されていることが明らかとなった。

4.5 $\log k$ と $D(c-s)$ の間に直線関係が成立することの半理論的な解釈

一般に単分子分解反応の活性化エネルギーは解裂する結合の解離エネルギーに比例することが半理論的に示されている^{7,8)}。そこで、脂肪族メルカプタンの熱分解反応においても、熱分解反応の活性化エネルギー E と $c-s$ 結合の解離エネルギー $D(c-s)$ との間には次式の直線関係が半理論的に成立すると考えてよいであろう。

$$E = \alpha D(c-s) + \beta \quad (12)$$

ここで、 α , β は定数である。

一方、熱分解反応の速度定数 k の対数 $\log k$ はアレニウスの式より

$$\log k = \log A_0 - E/2.303RT \quad (13)$$

で表わされる。

(12) 式を (13) 式に代入すると、

$$\begin{aligned}\log k &= \log A_0 - \{\alpha D(c-s) + \beta\} / 2.303RT \\ &= C_1' - C_2' D(c-s) / 2.303RT\end{aligned}\quad (14)$$

となり、(14) 式は実験的にもとめられた (11) 式に一致する。ここで、 C_1' 、 C_2' は定数である。

したがって、脂肪族メルカプタン類の熱分解反応性は主として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と解釈した 4.4 での結論は半理論的にも妥当なものであると考えられる。

5. 総 括

脂肪族メルカプタン類の熱分解反応性に関する研究を行ない、つぎの知見を得た。

1. EM, n -PM, n -BM, iso-PM および 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したが、tert-BM の場合はある分解温度以上で急激に熱分解が進行した。

2. 熱分解反応の見かけの一次速度定数のアレニウスプロットより、EM, n -PM, n -BM, iso-PM, および sec-BM の見かけの活性化エネルギーは約 20 Kcal/mol 前後の同程度の値が得られたが、tert-BM の場合は約 60 Kcal/mol であり、他のメルカプタンの約 3 倍であった。

このことより、tert-BM と他のメルカプタンとは熱分解反応の機構が異なるものと考えられた。すなわち、C. J. Thompson らの仮説から、tert-BM では連鎖反応で、他のメルカプタンでは単純な H_2S 引き抜き反応で熱分解が進行すると考えられた。

3. 見かけの一次速度定数の対数 $\log k$ から、脂肪族メルカプタン類の熱分解反応性は

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

の順であった。また、これらの脂肪族メルカプタン類の熱分解の見かけの活性化エネルギーは熱分解反応性が高くなると小さくなる傾向を示した。

4. 脂肪族メルカプタンの熱分解の見かけの速度定数の対数 $\log k$ とメルカプタン分子中の $c-s$ 結合の解離エネルギー $D(c-s)$ との間には直線関係が成立した。このことから、脂肪族メルカプタンの熱分解反応性は主としてメルカプタン分子中の $c-s$ 結合の強さによって支配されていることが明らかになった。

引 用 文 献

- 1) 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)。
- 2) Nelson, W. L.: "Petroleum Refinery Engineering," 4th edition, McGraw-Hill, New York (1958) p. 650.
- 3) Bassett, D. W. and H. W. Habgood: J. Phys. Chem., 64, 769 (1960).
- 4) Thompson, C. J., R. A. Mayer, J. S. Ball: J. Amer. Chem. Soc., 74, 3284, 3287 (1952).
- 5) Franklin, J. L. and H. E. Lumpkin: J. Amer. Chem. Soc., 74, 1023 (1952).
- 6) 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.
- 7) N. N. Semenov 著, "化学反応論 (上)", 管 孝男, 松田秋八共訳, 岩波書店 (1963), p. 211.
- 8) 鍵谷 勤著 "化学反応の速度論的研究法 (上)", 化学同人 (1970), p. 111.