HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|---|---|
| Title | 固体リン酸および金属リン酸塩による脂肪族チオールの分解反応 |
| Author(s) | 杉岡, 正敏; 青村, 和夫 |
| Citation | 北海道大學工學部研究報告, 89, 135-141 |
| Issue Date | 1978-11-02 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/41498 |
| Type | departmental bulletin paper |
| File Information | 89_135-142.pdf |

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第89号 (昭和53年)

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 89 (1978)

# 固体リン酸および金属リン酸塩による脂肪族チオールの分解反応

杉岡正敏* 青村和夫*

(昭和53年3月31日受理)

# Cracking of Aliphatic Thiols over Solid Phosphoric Acid and Metal Phosphates

Masatoshi SUGIOKA Kazuo AOMURA

(Received March 31, 1978)

## Abstract

The activities of solid phosphoric acid (SPA) and metal phosphates (Me-P) for the cracking of aliphatic thiols were examined by the use of pulse reactor.

SPA showed a high catalytic activity for the cracking of ethanethiol and it was shown that the cracking reaction proceeded following a first order irreversible rate equation. The catalytic activity of SPA was poisoned by injection of pyridine and it decreased with an increase of the calcination temperature of SPA. Thus, it was concluded that the active site of SPA for the cracking of aliphatic thiols is the Brönsted acid site of SPA and the cracking reaction proceeds via alkyl carbonium ion as the reation intermediate.

On the other hand, Me-P such as $Fe^{3+}$-P, $Fe^{2+}$-P, $Cu^{2+}$-P and $Ni^{2+}$-P, etc, also showed a high activity for the cracking of 2-propanethiol. However, the cracking product was only propylene and hydrogen sulfide was not detected by gaschromatography. The activities of Me-P decreased as the pulse number increased and finally disappeared and were independent of the acidity of Me-P. X-ray analysis of Me-P before and after cracking reaction indicated that the metal ions in Me-P were changed to metal sulfide after the cracking reaction. From these results, it was concluded that Me-P acts as a desulfurization reagent rather than a catalyst for the cracking of aliphatic thiols.

## 1. 緒 言

著者らは石油類の接触脱硫反応における触媒の活性点の本質および脱硫反応機構を解明することを目的として，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研究を系統的に行なってきた[1)~6)]。その結果，有機硫黄化合物の接触分解反応にはアルミナ，シリカ・アルミナおよびゼオライトなどの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大きく関与していることを明らかにしてきた。

* 工業分析化学第二講座

本報ではこれまでに詳細に検討されなかった固体酸触媒の一種である固体リン酸（SPA と略記）および金属リン酸塩（Me-P と略記）による脂肪族チオール（RSH, R はアルキル基）の分解反応を行ない，脂肪族チオールの分解に対する SPA および Me-P の触媒活性，活性点および分解反応機構を検討したものである。

SPA の構造および触媒としての特性に関しては著者の一人である青村ら[7]の詳細な研究があり，Me-P に関しては多田ら[8),9)]の系統的な研究がある。それによると SPA および Me-P はいずれも固体酸性を有し，種々の炭化水素の酸触媒反応に対して触媒活性を有していると報告されている。

## 2. 実　　験

### 2.1 実験装置および実験方法

SPA および Me-P による脂肪族チオールの分解反応は前報[1)]と同様にヘリウムをキャリヤーガスとする通常のパルス反応器を使用して行なった。実験方法も前報[1)]と同様である。脂肪族チオールの分解率は分解前後の脂肪族チオールのガスクロのピーク面積から算出した。

### 2.2 触　　媒

SPA は真狩産ケイソウ土に 90% オルトリン酸を重量比で 1 対 4 に混合したものを 500～900°C で 6 時間空気中で焼成して使用した。Me-P は多田ら[9)]の調製したものを 300°C で 4 時間空気中で焼成して使用した。

### 2.3 触媒の X 線解析

Me-P の使用前後の結晶構造の変化を検討するために行なった X 線解析は理学電機社製のものを使用し，粉末法で行なった。

### 2.4 試　　薬

本報で用いた試薬はすべて市販特級品をそのまま使用したが，ガスクロ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. 実験結果と考察

### 3.1 SPA による脂肪族チオールの分解反応の速度論的解析

前報[1)]において，シリカ・アルミナ（SA と略記）およびゼオライト触媒による脂肪族チオールの接触分解反応は一次不可逆反応として取り扱えることが明らかとなった。そこで本報での SPA による脂肪族チオールの分解反応も一次不可逆反応として取り扱えるかを検討した。すなわち，500°C で空気中焼成した SPA によるエタンチオール（$C_2H_5SH$, ET と略記）の分解反応を 400°C で行ない，触媒活性が定常に達したのち，接触時間 $W/F$ と $-\ln(1-x)$ との関係を検討したところ，Fig. 1 に示すように原点を通る直線関係が得られた。ここで，$W$ は触媒重量 ($g$)，$F$ はキャリヤーガス流速 (m$\ell$/min) であり，$x$ は分解率 (−) である。したがって，SPA による脂肪族チオールの分解反応において，SPA は触媒として作用し，分解反応は一次不可逆反応式にしたがって進行することが明らかとなった。それゆえ，以後は SPA の触媒活性を見かけの一次速度定数で表わす。

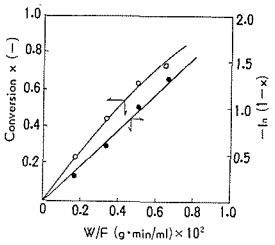



**Fig. 1.** Effect of the contact time on the cracking of EM over SPA at 400°C.

なお，SPA による ET の接触分解における分解生成

物はエチレンと硫化水素のみであり，SA[2] およびゼオライト[3] の場合と異なり炭素質の沈着も少なく，パルス回数に対する活性低下の割合も少なかった。

### 3.2 SPA による ET の接触分解に対するピリジン被毒の影響

SPA による脂肪族チオールの接触分解において，SPA の酸点が分解反応に関与しているかどうかを検討するために，パルス回数に対して ET の分解率がほぼ一定となったところでピリジン (PY) を 2 $\mu\ell$ 注入して，ピリジンによる被毒の影響を調べた。結果を Fig. 2 に示すが，SPA による ET の接触分解はピリジンで被毒され，SPA による脂肪族チオールの接触分解には SPA の酸点が活性点となっていることが明らかとなった。

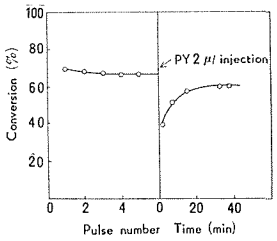



**Fig. 2.** Effect of the pyridine (PY) poisoning on the cracking of EM over SPA at 400°C.

### 3.3 ET の分解活性におよぼす SPA の焼成温度の影響

脂肪族チオールの接触分解に対して有効な SPA の酸点の種類を明らかにするために，ET の分解活性におよぼす SPA の焼成温度の影響を検討した。結果を Fig. 3 に示す。図中には種々の温度で焼成した SPA によるクメンの接触分解の活性も同時に示した。

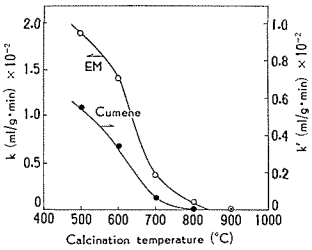



**Fig. 3.** Changes of the catalytic activities of SPA for the cracking of EM and cumene by the calcination temperature.

この結果，ET およびクメンの接触分解に対する SPA の活性は SPA の焼成温度の上昇とともに低下することがわかった。一般にクメンの接触分解反応は固体酸触媒上の B 酸点で進行すると報告されているので，SPA による ET の分解活性がクメンの分解活性と同様に SPA の焼成温度の上昇とともに低下することより，SPA による脂肪族チオールの接触分解反応は SA および HY ゼオライトの場合[3] と同様に SPA の B 酸点が活性点となっているものと結論される。

### 3.4 SPA 上での脂肪族チオールの分解反応機構

3.3 で SPA による脂肪族チオールの接触分解反応は SPA の B 酸点が活性点となっていると結論された。一方，SPA 上での ET と 2-プロパンチオール ($(CH_3)_2CHSH$, 2-PT と略記) の分解反応性を比較したところ，分解反応性は 2-PT の方が高かった。2-PT の分解反応性が ET よりも高いという結果は前報[2] の SA 上での種々の脂肪族チオールの分解反応性の序列と対応している。

SA 上での脂肪族チオールの分解反応性[2]；

$$C_2H_5SH\,(ET) < n\text{-}C_3H_7SH < n\text{-}C_4H_4SH < (CH_3)_2CHSH\,(2\text{-}PT) < sec\text{-}C_4H_9SH$$

さらに，上に示した SA 上での脂肪族チオール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の序列とも平行関係にあり，SA 上での脂肪族チオールの分解反応はアルキルカルボニウムイオンを中間体としたカルボニウムイオン機構で進行するものと結論された[2]。したがって，SPA による脂肪族チオールの接触分解反応も SA の場合と同様に下に示すようなカルボニウム機構で進行するものと考えられる。

$$RSH + H^+ \rightleftharpoons \overset{+}{R}SH_2$$

$$\overset{+}{R}SH_2 \rightarrow R^+ + H_2S$$

$$R^+ \rightleftharpoons R' + H^+$$

ここで，RSHは脂肪族チオール，$R^+$はアルキルカルボニウムイオン，R′はオレフィンであり，$H^+$はSPAのB酸点である。

### 3.5 2-PTの分解に対する種々のMe-Pの活性

前節まではSPAによる脂肪族チオールの接触分解反応について検討したが，本節からはMe-Pによる2-PTの分解について検討した結果について述べる。

まず，反応温度250°C，触媒量50 mg，キャリヤーガス流速30 mℓ/min，2-PT注入量2 μℓの一定条件で，2-PTの分解に対する種々のMe-Pの活性を検討した。結果をTable 1に示す。なお，Table 1の2-PTの分解率はいずれも第一回目のパルスでの値である。

この結果，2-PTの分解に対して活性を示したMe-Pは$Ni^{2+}$-P，$Fe^{3+}$-P，$Fe^{2+}$-P，$Cu^{2+}$-Pおよび$Al^{3+}$-Pなどであり，活性の順序は

$$Fe^{3+}\text{-P},\ Fe^{2+}\text{-P} \geqq Cu^{2+}\text{-P} \gg Ni^{2+}\text{-P} \gg Al^{3+}\text{-P} > Mg^{2+}\text{-P},\ Zn^{2+}\text{-P},\ Cr^{3+}\text{-P},\ B^{3+}\text{-P} \simeq 0$$

であった。また，Me-Pによる2-PTの分解生成物は$Al^{3+}$-Pを除いてプロピレンのみであり，硫化水素は検出されなかった。

Fig. 4に2-PTの分解に対して活性を有していたMe-Pのパルス回数に対する活性の変化を示す。この結果，$Al^{3+}$-Pを除いてMe-Pの活性はパルス回数の増加とともに低下し，最終的にゼロになる傾向にあった。

**Table 1.** Activities of metal phosphates (Me-P) for the cracking of 2-PT at 250°C

carrier gas (He) flow rate=30 mℓ/min, cat. wt.=50 mg, 2-PT injection=2μl

| Me-P | intial conversion (%) |
|---|---|
| $Fe^{3+}$-P | 100 |
| $Fe^{2+}$-P | 92.1 |
| $Cu^{2+}$-P | 77.5 |
| $Ni^{2+}$-P | 14.2 |
| $Al^{3+}$-P | 1.4 |
| $Mg^{2+}$-P | 0 |
| $Zn^{2+}$-P | 0 |
| $Cr^{3+}$-P | 0 |
| $B^{3+}$-P | 0 |

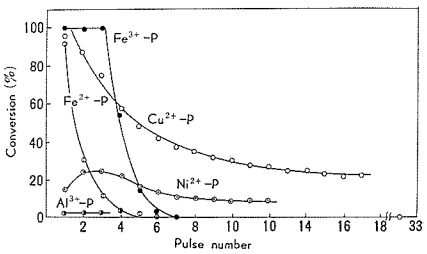



**Fig. 4.** Changes of the activities of Me-P for the cracking of 2-PT at 250°C by the pulse number.

### 3.6 Me-P中の金属イオンの電気陰性度$x_i$と初期分解活性との関係

Me-Pの酸性質は多田ら[9]によって詳細に検討されており，それによるとMe-Pの酸性質はMe-P中の金属イオンの種類によって変化し，金属イオンの電気陰性度が大きくなると高くなり，2-プロパノール(2-PAと略記)の脱水反応などに対する活性はFig. 5の点線で示すようにMe-Pの酸性質と平行関係にあると報告されている。

そこで，Me-Pによる2-PTの分解において，Me-P中の金属イオンの電気陰性度$x_i$と第一回目での2-PTの分解率(初期分解活性とよぶ)との関係を検討した。結果をFig. 5に示す。この結果，2-PTの分解に対するMe-Pの初期分解活性はMe-P中の金属イオンの電気陰性度$x_i$

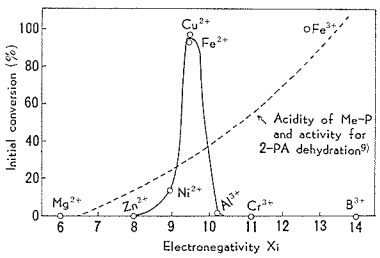



**Fig. 5.** Relationship between the etectronegatioity $X_i$ of metal ion in Me-P and the initial conuversion of 2-PT at 250°C.

に対して $Cu^{2+}$ と $Fe^{2+}$ を頂点とする火山型の活性序列を示し，多田ら[9]がもとめた Me-P の酸性質および 2-PA の脱水反応の活性序列とは異なった結果が得られた。このことは Me-P による 2-PT の分解反応は Me-P の酸性質とは無関係であることを示唆している。

### 3.7 Me-P の焼成温度と 2-PT の分解活性との関係

多田ら[9]は Me-P の酸性質は Me-P の焼成温度によっても著しく変化すると報告している。そこで，Me-P として $Cu^{2+}$-P を例としてとりあげ，$Cu^{2+}$-P の焼成温度と 2-PT の分解に対する初期活性との関係を検討した。結果を Fig. 6 に示す。図中には $Cu^{2+}$-P の焼成温度に対して多田ら[9]が測定した $PK_a \leq 3.3$ における酸性質（酸量）および 2-PA の脱水活性の結果も同時に示した。

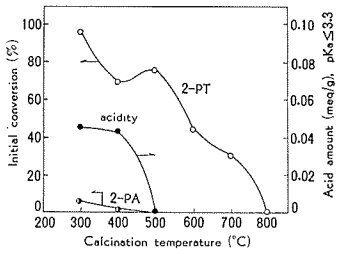



**Fig. 6.** Effect of the calcination temperature of $Cu^{2+}$-P on the activity for the cracking of 2-PT and acidity.

これによると $Cu^{2+}$-P の酸量および 2-PA の脱水活性は 500°C 付近の焼成温度で消失するが，2-PT の分解活性は 800°C 付近の焼成温度まで認められ，2-PT の分解活性は $Cu^{2+}$-P の酸性質とは無関係であった。

したがって，3.6 および 3.7 の結果から，Me-P による 2-PT の分解反応は Me-P の酸性質には無関係であり，酸性質以外の因子が Me-P の活性を支配しているものと考えられる。

### 3.8 2-PT の分解に対する Me-P の初期活性と金属硫化物の標準生成熱 $\Delta H_f$ との関係

Me-P による 2-PT の分解反応は Me-P の酸性質には無関係であり，酸性質以外の因子が分解活性を支配しているものと考えられた。そこで，2-PT の分解活性を支配している Me-P の因子を明らかにするために，金属硫化物の標準生成熱 $\Delta H_f^0$[10] と Me-P の初期分解活性との関係を検討した。結果を Fig. 7 に示す。これより，2-PT の分解率と金属硫化物の標準生成熱 $\Delta H_f^0$ との間には相関関係が認められ，$-\Delta H_f^0$ の値が小さな Me-P ほど 2-PT の分解率が高くなる傾向にあることがわかった。すなわち，金属硫化物になり易い金属のイオンを含む Me-P ほど 2-PT の分解に対する活性が高いことが明らかとなった。

さらに，2-PT の分解反応前後の $Cu^{2+}$-P の構造を X 線回折で調べてみると，Fig. 8 に示すように使用後の $Cu^{2+}$-P 中の $Cu^{2+}$ は明らかに $\alpha$-$Cu_{1.8}S$ なる組成の硫化物に変化していた。

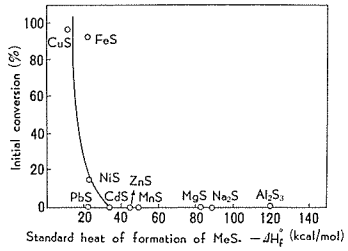



**Fig. 7.** Relationship between the standard heat of formation, $-\Delta H_f^0$, of metal sulfide and the initial conversion in the cracking of 2-PT at 250°C.

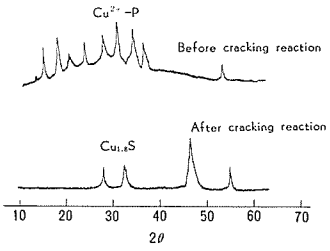
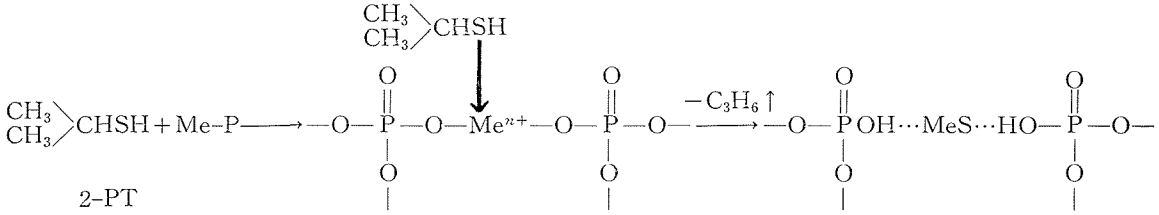



**Fig. 8.** *X* ray diffraction patterns of $Cu^{2+}$-P before and after cracking reaction of 2-PT at 250°C.

### 3.9 2-PT の分解に対する Me-P の作用機構

Me-P による 2-PT の分解では分解生成物はプロピレンのみで硫化水素は生成せず，分解活性はパルス回数の増加とともに低下し，最終的にはゼロになる傾向にあった。また，2-PT の分解に対する Me-P の活性は Me-P の酸性質に無関係であり，分解活性は金属硫化物の標準生成熱 $\Delta H_f^0$ と相関関係があった。さらに，使用後の Me-P 中の金属イオンは硫化され，金属硫化物に変化していた。

以上の結果より，2-PT の分解に対する Me-P の作用は触媒的に働くのではなく，むしろ以下に示すように 2-PT 分子中の硫黄原子を引き抜く脱硫剤として作用するものと考えられる。このことは Me-P と同様に触媒中に金属イオンを含む金属イオン交換 Y 型ゼオライト（MeY と略記）が脂肪族チオールの分解に対して Me-P とは異なり触媒として作用する[3]のは興味深い。




なお，有機硫黄化合物および硫化水素などによる Me-P 中の金属イオンの硫化の過程および硫化後の Me-P の構造などの詳細については現在検討中である。

## 4. 総　　括

SPA および Me-P による脂肪族チオールの分解反応をパルス反応器を使用して行ない，つぎの知見を得た。

1. SPA による ET の分解反応における生成物はエチレンと硫化水素のみであり，分解反応は一次不可逆反応式にしたがって進行することが明らかとなった。

2. SPA による ET の分解反応はピリジンで被毒され，ET の分解に対する SPA の活性は SPA の焼成温度の上昇とともに低下した。この焼成温度に対する活性低下の傾向はクメンの分解に対する活性低下の傾向と類似していた。

3. これらのことにより，SPA による脂肪族チオールの分解反応では SPA の B 酸点が活性点であり，分解反応はカルボニウムイオン機構で進行するものと考えられた。

4. 一方，Me-P による 2-PT の分解では生成物はプロピレンのみであり，硫化水素は検出されなかった。また，2-PT の分解に対する Me-P の活性は Me-P の酸性質には無関係であり，使用後の Me-P 中の金属イオンは金属硫化物に変化していた。

5. 以上の結果より，脂肪族チオールの分解に対して SPA は触媒として作用するが，Me-P は脂肪族チオール分子中の硫黄原子を引き抜く脱硫剤として作用することが明らかとなった。

最後に本研究に対して有意義な討論をいただき，さらに貴重な金属リン酸塩触媒を提供していただいた北見工業大学環境工学科助教授多田旭男博士に感謝いたします。

## 引 用 文 献

1) Sugioka, M. Aomura, K: Intern. Chem. Eng., **13** (1973), p. 755.
2) Sugioka, M. Aomura, K: Bull. Japan Petrol. Inst., **15** (1973), p. 136.
3) Sugioka, M. Aomura, K: ibid, **17** (1975), p. 51.
4) Sugioka, M. Kamanaka, T. Aomura, K: ibid, **18** (1976), p. 14.
5) Kamanaka, T. Sugioka, M. Aomura, K: ibid, **19** (1977), p. 41.
6) Sugioka, M. Kamanaka, T. Aomoura, K: J. Catal., **52** (1978), p. 521.
7) 大塚 博, 青村和夫: 触媒便覧 (昭 42), p. 601, 地人社.
8) 多田旭男, 田部浩三: 触媒, **18** (1976), p. 115.
9) 多田旭男, 山本靖夫, 伊藤光臣, 鈴木 章: 工業化学雑誌, **73** (1970), p. 1069, 1880.
10) 化学便覧 (基礎編 II): (昭 41), p. 819, 日本化学会編.