

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05563

研究課題名(和文) 燃料油の高効率酸化脱硫反応系の開発

研究課題名(英文) Development of an Effective System for Oxidative Desulfurization of Motor Fuels

研究代表者

村田 聡 (Murata, Satoru)

富山大学・学術研究部芸術文化学系・教授

研究者番号：70219921

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：軽油の酸化脱硫系の開発を目的として、研究を行った。我々は、以前の研究により炭化水素溶媒-塩化ルテニウム-分子状酸素により有機硫黄化合物を対応するスルホンへと酸化できることを見いだしている。このシステムの実用性の向上を図るため、(1) 酸化生成物からのスルホンの除去、(2) 溶媒過剰酸化の抑制、(3) 幅広い基質への適用について検討を行った。(1)については極性溶媒を用いた抽出により効率良く除去できた。(2)についてはピリジン系配位子の添加により過剰酸化を抑えることが可能であった。(3)については、いくつかの難反応性化合物の酸化について検討を行い、いずれもほぼ定量的に酸化可能であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的な視点からは、芳香環縮合度の異なる基質、メチル基誘導体のような立体障害を有する基質の理論計算による反応性と実際の反応で得られた反応性との比較を行い、電子的な効果と立体的な効果が基質の反応性に及ぼす影響について考察を行った。また、Ru触媒にピリジン配位子を添加した場合の触媒活性への影響について知見が得られた。

社会的な意義としては、酸化脱硫の実用化を図る際に有用となる基礎的なデータが蓄積できた。

研究成果の概要(英文)：To develop an effective process for oxidative desulfurization of gasoil, we investigated oxidation of organic sulfur compounds by molecular oxygen-hydrocarbon solvents-Ru catalysts. We concentrated three subjects; (1) method to remove the sulfones from the oxidation products, (2) suppression of over-oxidation of the solvents, and (3) oxidation of hardly-oxidizable compounds. For the subject (1), polar solvents could be used for extraction of sulfones. For the subject (2), addition of the appropriate ligands such as pyridine suppress over oxidation. For the subject (3), the system could oxidize the hardly-oxidizable compounds such as benzothiophenes and 4,6-dimethyldibenzothiophe.

研究分野：石油化学、触媒化学

キーワード：軽油 酸化脱硫 ジベンゾチオフェン 酸素酸化 ルテニウム触媒

1. 研究開始当初の背景

石油系燃料油に含まれる有機硫黄化合物は、燃料油の燃焼利用の際に SO_x へと酸化される。生じた SO_x をそのまま排気ガスとともに大気中に放出すると酸性雨等の大気汚染の原因となる。従って、燃料油中の硫黄化合物含量は厳しく規制されてきた。現在の石油精製プロセスでは燃料油を Co-Mo/ Al_2O_3 触媒と高圧水素により処理することで、有機硫黄化合物を還元的に分解しているが、規制が厳しくなる毎に、処理条件の厳格化や触媒の高性能化が図られてきた。条件の厳格化や触媒の改良は、コストの増加、消費エネルギーの増大につながる。このような背景の元、全く異なる脱硫法が 1990 年代に開発された。その方法では、燃料油中の有機硫黄化合物(主にチオフェン類)をスルホンへと酸化し、生成したスルホンを蒸留・抽出・吸着等により除去する。スルホンは元のチオフェン類と比較して高沸点かつ高極性であるため、除去が容易になる。この酸化的脱硫法のメリットは、(1) 比較的低温(例えば 100 以下)かつ低圧(典型的には 1 気圧から数気圧程度)で行える、(2) 高価な水素を使用しない、(3) 水素化脱硫では処理困難な立体障害を持つチオフェン類を処理できる等様々な利点を持つ。

2. 研究の目的

1 の背景で述べたように 1990 年代半ばから酸化脱硫法に関心が持たれるようになってきており、当研究室でも最近 10 年ほど検討を行ってきている。我々が特に着目しているのは、分子状酸素を酸化剤として用いる反応系である。チオフェン類は比較的酸化されやすい化合物であるが、実験室内では主に過酸化物を酸化剤として用いる。過酸化物は小規模の実験では、反応が早いこと、選択性が良いこと等の長所を有する優れた酸化剤であるが、石油精製プラントで使用するには危険性が高い。我々は、炭化水素溶媒中、遷移金属塩とチオフェン類を 1 気圧の酸素雰囲気下で加熱すると、チオフェン類を対応するスルホンへと高収率で酸化できることを見いだしている。この反応系では炭化水素溶媒がまず自動酸化されて過酸化物に変換され、次いでチオフェンが過酸化物により酸化されることがわかっている。この系を実用化に近づけるため、(1) 酸化生成物からのスルホン類の除去、(2) 溶媒の過剰酸化の抑制、(3) 反応系の適用範囲、について検討を行った。

3. 研究の方法

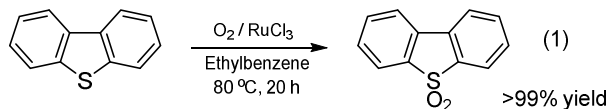
チオフェン類(主にジベンゾチオフェン)の酸化反応は、常圧酸素下で行うことができ、また生成物の分析も容易に行える。条件を最適化するため、温度を 70~120、反応時間を 10~70 時間、配位子の添加等について検討を行った。また、ジベンゾチオフェン以外の硫黄化合物、ベンゾチオフェン、ベンゾナフトチオフェン、およびそのメチル誘導体の酸化についても検討を行った。

触媒の分析には、富山大学機器分析施設所有の機器を用いた。

4. 研究成果

4.1. 有機硫黄化合物の酸素酸化反応

我々は、以前の研究において、軽油に含まれる有機硫黄化合物であるジベンゾチオフェン(DBT)をエチルベンゼン中、1 気圧の酸素のもと、塩化ルテニウムを触媒として加熱すると、スルホンへと酸化できることを見いだした(式 1、*Arch. Metall. Mater.*, **2015**, *60*, 1015)。また、炭化水素溶媒としてはエチルベンゼン以外にクメン、デカリンが使用可能であった。



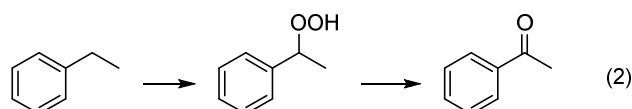
この反応を 90 以上の反応温度で行うと、予想に反して DBT の転化率が低下する。反応後の反応容器内にルテニウム由来の黒色沈殿が見られたことから、高温で触媒が不安定化しそのため、反応効率が低下したと考えられる。ルテニウム触媒を安定化させるような、窒素系配位子を添加することでこのような触媒の不安定化を防ぐことが可能であることを見いだした(*ICPMAT 2015, Proceedings*)。

反応後の酸化生成物の除去に、溶媒抽出を検討した。DBT (1 mmol)、 RuCl_3 (0.05 mmol)をデカリン(10 g)中、一気圧の酸素下、100 で 20 時間反応させた。その結果 DBT は完全に消失した。反応混合物にアセトニトリルまたは *N,N*-ジメチルホルムアミドを 10 g 混合し、室温で 1 時間攪拌した。二層に分離した後、ガスクロマトグラフを用いてデカリン相を分析したところ、生成したスルホンは完全に抽出溶剤で除去できていることがわかった。

4.2. 有機硫黄化合物の酸素酸化反応における溶媒の過剰酸化の抑制

我々の開発した反応系ではまず、塩化ルテニウムと酸素により溶媒(ここではエチルベンゼン)が自動酸化されヒドロペルオキシドが生成する。生成したヒドロペルオキシドは DBT を酸化し、

最終的にはアセトフェノンとなる(式 2)。

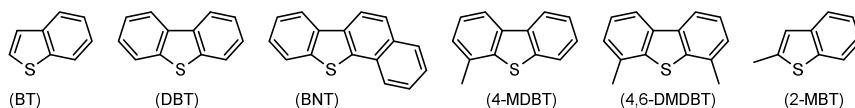


アセトフェノンの収率は使用したエチルベンゼン基準で最大 30%と比較的大きい(反応条件によりこの数値は大きく変化する)。溶媒の酸化は硫黄化合物の酸化にとって必須ではあるが、その量が多すぎる場合、問題となる。実燃料油の酸化脱硫を考えた場合、炭化水素溶媒は燃料油本体に相当し、溶媒の 30%が酸化されることは燃料油の大幅な劣化を意味する。DBT の完全酸化は達成しつつ、溶媒の過剰酸化を極力抑える方法について検討を行った。

溶媒の過剰酸化抑制を目的として、反応温度、反応時間、触媒量等を最適化を試みたが、過剰酸化を抑制することはできなかった。反応速度や生成物分布等に影響を与えることが知られている、触媒の配位子について検討を行った。窒素、酸素、リン - 配位子を試したところ、含窒素配位子、特にピリジン類が効果的であったので、ピリジン、キノリンといくつかのピリジン類縁体について検討を行った。結果として最も有効であったのは、2,2'-ビピリジンおよび 1,10-フェナントロリンのような二座配位子であり、添加量を最適化することで、DBT の高転化率を保ったままアセトフェノンの副生を 2% 以下まで低減することができた。

4.3. 難反応性有機硫黄化合物の酸素酸化

難反応性ベンゾチオフェン類を対象とした酸素酸化反応について検討を行った。対象とした化合物は以下のとおりである。



まず、分子軌道計算パッケージ Mopac(PM6 法)を用いて各化合物のイオン化ポテンシャルを理論計算した。環縮合度と反応性の関係は、BT < DBT < BNT の順、すなわち環縮合度が高くなるほど反応性が高くなる傾向を示した。メチル置換基の効果については、メチル基の数が多いほど、反応性が増す傾向が観測された。これはメチル基の電子供与性の効果と考えられる。

上記化合物を標準条件(1 気圧酸素下、80 °C、20 時間)で処理すると、DBT、BNT、4-MDBT はほぼ 100%が酸化されたが、BT、4,6-DMDBT、2-MBT の転化率はそれぞれ 44、70、77%にとどまった。環縮合度と反応性の関係についてまとめると、BT(転化率 44%) < DBT(同 99%) < BNT(99%)となりこれは理論計算の結果とよく対応している。メチル基の効果について見ると、BT の場合はメチル基置換により反応性は向上しているが、DBT の場合は特に 2 個のメチル基で置換された DMDBT の転化率が大きく低下している。BT と DBT の違いはメチル基の置換位置であり、DMDBT の場合は硫黄原子に近い箇所にメチル基があり、その存在により反応を阻害していると考えられる。BT の場合は硫黄原子近辺にやや隙間があり、そのため立体障害が起こりにくく、電子的効果による反応性促進が発現したと考えられる。

以上から、本反応系では環縮合度やメチル基による阻害効果は基質の反応性に比較的大きく発現することがわかった。なお、反応性の低い基質の場合でも、溶媒、反応温度、反応時間等を最適化することでほぼ 100%の基質を酸化できることは確認している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Satoru Murata, Tatsuki Noda, Masahiko Hatakeyama, Satoshi Sunada	4. 巻 63
2. 論文標題 Aerobic Oxidation of Dibenzothiophene Catalyzed by Ruthenium Catalysts - Suppression of Over-Oxidation of the Solvents	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 458-461
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MT-MA2022017	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 野田龍貴、村田聡、畠山賢彦、砂田聡
2. 発表標題 軽油の酸化脱硫～塩化ルテニウム触媒を用いた酸化脱硫における溶液の過剰酸化の抑制～
3. 学会等名 日本金属学会北陸信越支部・日本鉄鋼協会北陸信越支部令和2年度総会・連合講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 村田聡、宮崎竣、塩崎真孝、畠山賢彦、砂田聡
2. 発表標題 Oxidation of Dibenzothiophene with H ₂ O ₂ Catalyzed by RuCl ₃
3. 学会等名 14th International Conference on the Physical Properties and Application of Advanced Materials（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 町野飛鳥、村田聡、畠山賢彦、砂田聡
2. 発表標題 軽油の酸化脱硫～鉄触媒と過酸化水素を用いた酸化脱硫～
3. 学会等名 日本鉄鋼協会・日本金属学会 北陸信越支部 令和元年度 総会・連合講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中井 太一、村田聡、畠山賢彦、砂田聡
2. 発表標題 軽油の酸化脱硫 ～難反応性硫黄化合物の酸化～
3. 学会等名 日本鉄鋼協会・日本金属学会 北陸信越支部 令和3年度 総会・連合講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関