

平成 21 年 6 月 1 日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007-2008
 課題番号：19560770
 研究課題名（和文） サルファーフリー・クリーン燃料製造のための新しい脱硫法の開発
 研究課題名（英文） Development of advanced desulfurization process for sulfur-free clean fuel production
 研究代表者 菅原 勝康 (SUGAWARA KATSUYASU)
 秋田大学・工学資源学部・教授
 研究者番号：60154457

研究成果の概要：常温・常圧下で水素や脱硫触媒を一切用いずに、サルファーフリーのクリーン燃料を製造するプロセスの開発を目的とした研究を行った。燃料油中のチオール類の分離には、酸化鉛が極めて優れた選択吸着性を示すことや、水素化脱硫が困難とされているジベンゾチオフェンについては、イオン性液体のブチルメチルイミダゾリウムメチルサルフェートによる抽出が有効であることを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	3,000,000 円	900,000 円	3,900,000 円
2008 年度	600,000 円	180,000 円	780,000 円
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000 円	1,080,000 円	4,680,000 円

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：クリーン燃料、脱硫、有機硫黄、吸着、抽出

1. 研究開始当初の背景

石油や石炭中には、% オーダーで有機硫黄が存在する。この炭化水素資源中の硫黄含有量に関する規制は、輸送燃料に関して 2008 年までに 10 ppm 以下であることが求められている。また、現在急速に普及しつつある燃料電池に使用するためには、硫黄濃度を 1ppm 以下にする必要がある。この低硫黄濃度の条件を満足するには、従来の水素化脱硫（HDS）ではコストや操作条件の面において非常に困難であると予想されることから、HDS に代わり得る新規な脱硫法の開発が求められている。

2. 研究の目的

従来の加圧水素化脱硫と異なり、水素ガスや触媒を用いず常温・常圧下の穏やかな反応条件下で燃料油中の有機硫黄を選択的に分離除去する新規な脱硫法を開発する。常温常圧の反応条件下で、炭化水素中有機硫黄を各形態ごとに選択的に分離する新規な脱硫法の開発に関する研究の一環として、本研究ではチオールの分離には金属化合物を、またチオフェンにはイオン性液体を用いて、各種有機硫黄の除去率に及ぼす反応条件の影響を調べた。

3. 研究の方法

1-オクタンチオールと 1-ブタンチオールを所定の濃度になるように n-ドデカン中に溶解したものをチオール含有モデル燃料として用いた。このモデル燃料 5 mL に対し、PbO 0.5 g を添加し、室温下で所定時間攪拌を行った。その後、ろ過により固相、液相に分離し、それぞれを回収した。液相中の各チオール化合物の定量は、ガスクロマトグラフ質量分析計 (SHIMAZU GCMS-QP 2010) にて行った。また、得られた固相は、粉末 X 線回折 (理学電機 (株), RAD-PC system) 及びフーリエ変換赤外分光光度計 ((株) Perkin Elmer, SPECTRUM 2000) を用いて化合物ならびに官能基の同定を行った。

種々のイオン性液体は以下の手順にて調製を行った。トルエンに 1-ブチルイミダゾール、1-エチルイミダゾールあるいは 1-メチルイミダゾールを添加した混合溶媒中に、窒素雰囲気下、アイスバス中にて硫酸ジメチルあるいは硫酸ジエチルを添加し、その後室温にて 1h 攪拌を行った。二相に分離した上相 (有機溶媒) をデカンテーションし、下相 (イオン性液体) はトルエンにて洗浄を行った後、真空下、75 °C にて加熱することで、余剰有機溶媒を除去し、各々のイオン性液体を調製した。調製したイオン性液体の熱的評価を、差動形示差熱天秤 (理学電機 (株) TAS-200) を用いて行った。本研究において、アルキルイミダゾールと硫酸ジメチルあるいは硫酸ジエチルの組み合わせにより調製したイオン性液体を Table 1 に示す。

抽出実験には、燃料油のモデルとして n-ドデカンを用いた。この n-ドデカンにジベンゾチオフェン (DBT) を所定の濃度になるように添加したものをモデル燃料として用いた。種々のイオン性液体を重量比にて、モデル燃料 / イオン性液体 = 5 / 1 となるようにモデル燃料中に添加し、室温にて所定時間攪拌を行った。その後、上相 (モデル燃料) を回収し、モデル燃料中の硫黄含有量は、ガスクロマト質量分析計 ((株) Shimadzu GCMS-QP 2010) にて測定を行った。

4. 研究成果

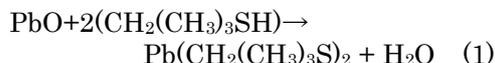
金属化合物による有機硫黄の除去

Fig. 1 に、1-オクタンチオールを含むモデル燃料を、PbO にて処理を行った際の溶液からの 1-オクタンチオールの除去率の変化を示す。初濃度 8800 ppm 及び 6600 ppm において、各々反応時間 40 min 及び 20 min までに除去率 100 % が達成された。これらの結果から、PbO による 1-オクタンチオールの除去速度は、濃度に依存することが確認された。

次に、Fig. 2 に 1-ブタンチオールを含むモデル燃料を、PbO にて処理した際の溶液

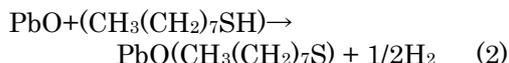
からの 1-ブタンチオールの除去率の変化を示す。初濃度 8500 ppm 及び 6500 ppm の両方において、反応時間 10 min までに 1-ブタンチオールの除去率 100 % が達成されたが、初濃度の違いによる除去挙動に大きな差異は観測されなかった。金属とチオールの反応は、自己組織化単層 (SAM) 形成反応であり、この SAM 反応速度は、チオール化合物のアルキル鎖の長さ及びチオール初濃度に依存することが報告されている。1-オクタンチオールと 1-ブタンチオールの除去率の時間変化を見ると、アルキル鎖の短い 1-ブタンチオールの方が除去速度は大きいことから、PbO によるチオールの除去は、初濃度よりもアルキル鎖の長さに強く依存することが明らかとなった。

Fig. 3 に、それぞれのチオールを用いた実験において除去率がほぼ 100 % に達した時に回収した固体生成物の XRD パターンを示す。いずれのチオールの形態においても、30° 以上の高角度側に発生しているピークは、PbO をチオールに対して過剰に添加しているため、未反応の PbO によるものと推測される。チオールと鉛化合物の反応により生成する物質として、鉛チオール酸塩 $Pb(SR)_2$ が知られている。1-ブタンチオールの実験系では、 $Pb(CH_3(CH_2)_3S)_2$ の鉛チオール酸塩に帰属するピークが確認された。このことから 1-ブタンチオールにおいては、以下の反応が生じていることが推測される。



一方、1-オクタンチオールにおいて得られた低角度側に発生しているピークは、同定不可能であり、また $Pb(CH_3(CH_2)_7S)_2$ の鉛チオール酸塩とは異なるピークであった。しかし、チオール濃度が高い場合において得られた固体生成物は、鉛チオール酸塩 $Pb(CH_3(CH_2)_7S)_2$ であった。

1-オクタンチオールの系で得られた固体生成物の FT-IR 測定結果を Fig. 4 に示す。1600 及び 700 cm^{-1} 付近に、Pb-S 及び C-S 結合に帰属すると推測される吸収帯が確認され、2600 cm^{-1} 付近の SH 結合は消失している。また、1-オクタンチオールとほぼ同様のスペクトルが得られたことから、チオレート分子 ($CH_3(CH_2)_7S$) の形態で、Pb と結合していると考えられる。これらの結果から、PbO による 1-オクタンチオールの吸着は以下の式を用いて表現できると推測される。



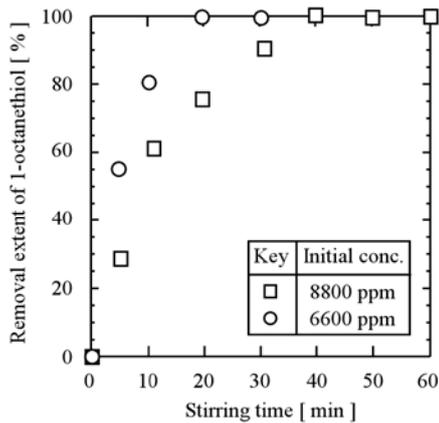


Fig. 1 Removal behavior of 1-octanethiol from model fuel by using PbO.

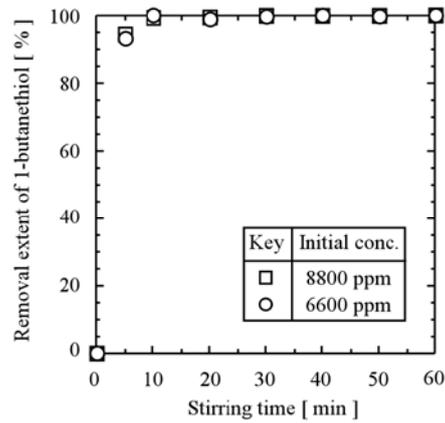


Fig. 2 Removal behavior of 1-butanethiol from model fuel by using PbO.

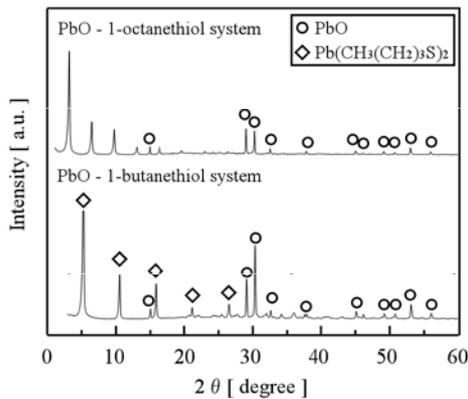
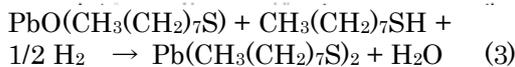


Fig. 3 XRD pattern of solid products.



(3) 式は、1-オクタンチオール濃度が高い場合に生じるが、低濃度の場合には(2)式に従って反応が進行すると思われる。初濃度 8800 ppm 及び 6600 ppm において得られた固体生成物は、 $\text{PbO}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{S})$ の形のサブチオール酸塩であると推定される。

4.2 イオン性液体による有機硫黄の除去

Fig. 5 に調製したイオン性液体の熱重量変化の測定結果を示す。いずれのイオン性液体においても、大幅な重量減少は、約 325 °C 付近から生じており、400 °C までに減少は終了していることが確認された。この重量減少は、J.D. Holbrey らの報告とほぼ一致するものであり、イオン性液体が調製されていることを示唆するものである。

Fig. 6 に、DBT を 1000 ppm 含有したモデル燃料を、種々のイオン性液体にて室温下、30 min 攪拌した際の抽出率を示す。カチオンにブチル基とエチル基を持ったイミダゾリウムと、アニオンに EtSO_4^- を持った BEIMEtSO_4 では、約 22 % と最も高い抽出率が確認された。

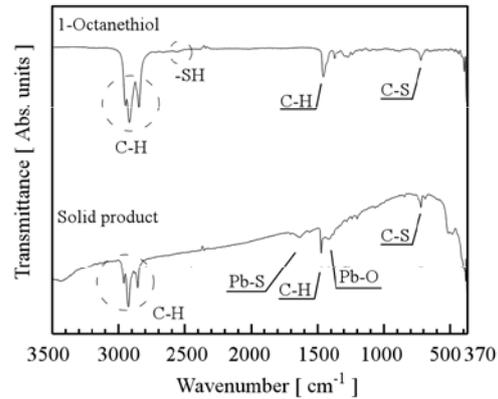


Fig. 4 FT-IR spectra of 1-octanethiol and solid product.

Fig. 7 に各イオン性液体の DBT 抽出率とイオン性液体中のアルキル基の炭素数の関係を示す。その結果、炭素数と抽出率はほぼ比例関係にあることが確認された。また、 MMIMMeSO_4 と EMIMMeSO_4 のアニオンが同じであるイオン性液体を比較した場合、カチオンのイミダゾリウム環にエチル基を持った EMIMMeSO_4 において高抽出率が得られている。カチオンの構造が同様の EMIMMeSO_4 と EMIMEtSO_4 を比較した場合においても、アニオンにエチル基をもった EMIMEtSO_4 において高抽出率が得られた。これらの結果から、イオン性液体による抽出は、イオン性液体のアニオン及びカチオンのアルキル鎖長に大きく依存することがわかった。これは、イオン性液体のチオフェン類の抽出は、イミダゾリウム環とチオフェン環との π - π 相互作用の他に液体クラステレーションのために生じることが報告されていることから、アルキル鎖長が長い BEIMEtSO_4 において高抽出率が得られたものと推測される。

Fig. 6 より最も高抽出率が得られた BEIMEtSO_4 を用いて DBT の抽出挙動を追跡した結果を **Fig. 8** に示す。DBT 初濃度

Table 1 Ionic liquids prepared

Ionic liquid	Abbr.
1,3-Dimethylimidazolium methyl sulfate	MMIMMeSO ₄
1-Ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate	EMIMEtSO ₄
1-Ethyl-3-methylimidazolium methyl sulfate	EMIMMeSO ₄
1-Ethyl-3-ethylimidazolium ethyl sulfate	EEIMEtSO ₄
1-Butyl-3-methylimidazolium methyl sulfate	BMIMMeSO ₄
1-Butyl-3-ethylimidazolium ethyl sulfate	BEIMEtSO ₄

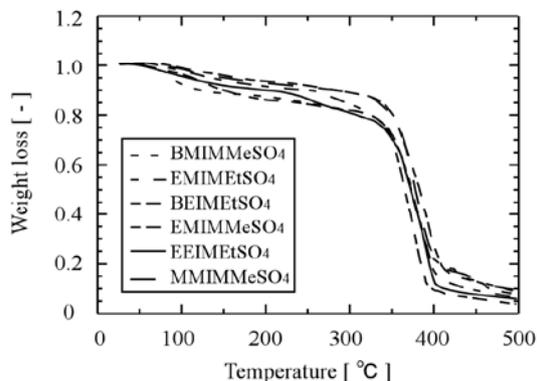


Fig. 5 Thermogravimetric change of ionic liquids.

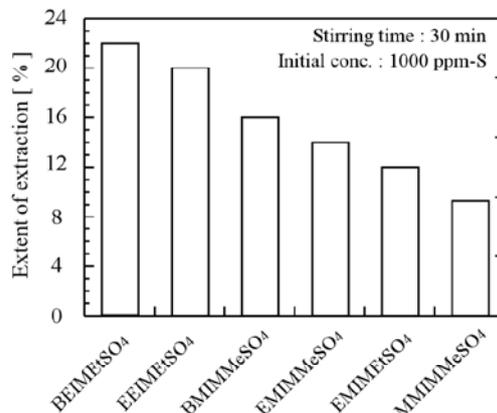


Fig. 6 Extraction extent of dibenzothiophene by using ionic liquids.

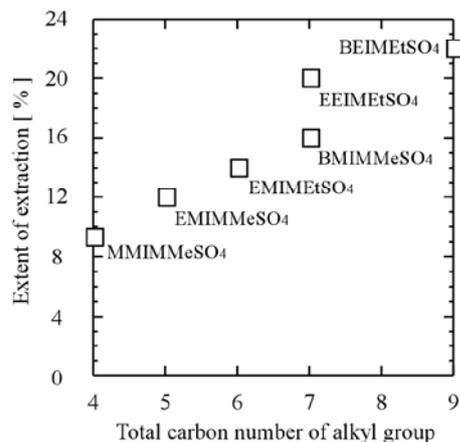


Fig. 7 Relation between on extent of extraction and total carbon number of alkyl group in ionic liquid.

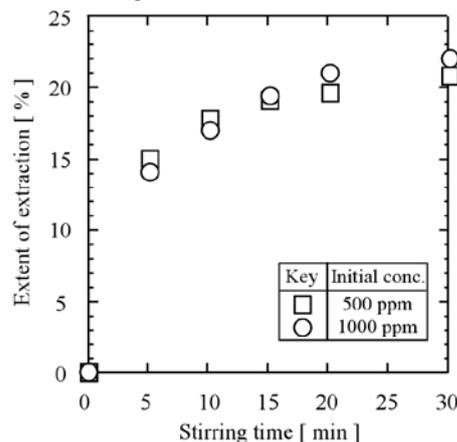


Fig. 8 Change in extent of extraction with stirring time by using BEIMEtSO₄.

約 500 及び 1000 ppm においてほぼ同様の抽出挙動が得られ、初濃度の抽出速度に及ぼす影響は殆どないことが示された。また、攪拌 15 min までにはほぼ平衡に達している

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

① Y. Mochizuki and K. Sugawara, "Removal of Organic Sulfur from Hydrocarbon Resources by Ionic Liquids", Energy Fuels, 22(5), 3303-3307 (2008)、査読有

② Y. Mochizuki and K. Sugawara, "Selective Separation of Thiols from a Model Fuel by Metal Oxides", Energy Fuels,

22(6), 3039-3943 (2008)、査読有

[学会発表] (計 5 件)

①望月友貴、菅原勝康、“金属担持炭素吸着剤による炭化水素中有機硫黄物の選択的分離”、第45回石炭科学会議(2008, 10/9 京都)

②望月友貴、菅原勝康、“イオン性液体による石炭抽出物中有機硫黄の分離”、化学工学会第40回秋季大会(2008, 9/24 仙台)

③望月友貴、菅原勝康、“サルファーフリークリーン燃料製造のための新規脱硫法の開発”、化学工学会関東支部大会(2008, 8/21 新潟)

④望月友貴、菅原勝康、“石炭抽出物中有機硫黄の分離”、第44回日本エネルギー学会石炭科学会議発表論文集、pp. 2-3 (2007、

10/11 秋田)

⑤Y. Mochizuki and K. Sugawara, " Removal of organic sulfur from hydrocarbon resources ", Division of Fuel Chemistry, No. 49, 233rd ACS National Meeting (2007, 3/26 Chicago)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菅原 勝康 (SUGAWARA KATSUYASU)

秋田大学・工学資源学部・教授

研究者番号 : 60154457

(2) 研究分担者

野中 利瀬弘 (NONAKA RISEHIRO)

秋田工業高等専門学校・物質工学科・助教

研究者番号 : 20400525

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

望月 友貴 (MOCHIZUKI YUUKI)

秋田大学大学院工学研究科・博士後期課程

学生