

PRESS RELEASE (2022/08/29)

石油中の硫黄化合物を紫外線で分解除去 小型装置でオンサイト脱硫が可能に

ポイント

- ① 石油に含まれる硫黄化合物は環境汚染やエネルギー効率低下の原因になる
- ② 紫外線を当てるだけで硫黄化合物が分解し、粉末状の硫黄単体が析出する
- ③ 小型設備でオンサイトでの実施が可能、途上国の環境・エネルギー対策への貢献も期待

概要

石油に数%程度含まれる硫黄化合物は、燃焼すると硫酸化物となり環境を汚染し、また自動車触媒の性能低下、燃費性能悪化などを招きます。現在、製油所で水素化脱硫という手法で硫黄化合物が除去されていますが、数十～数百気圧の高圧の水素や大規模な設備が必要であり、世界には脱硫が不十分な燃料が流通している地域も多いのが現状です。

今回、脱硫が不十分な際に残りやすい含硫黄芳香族化合物を、紫外線を当てるだけというシンプルな操作で分解し、生成した硫黄単体を固体粉末の沈殿として分離させることに成功しました。

九州大学大学院理学研究院の徳永信教授、村山美乃准教授、理学府博士課程3年篠崎貴旭氏、トヨタ自動車稲見規夫氏らの研究グループは、石油中の難脱硫物質であるベンゾチオフェン類やジベンゾチオフェン類(※1)を炭化水素に溶かした状態で紫外線を照射すると、酸化反応に続いて電子環状反応などが連続的に起こり、2～16時間で完全に分解することを見出しました。また、分解した後に、硫黄は硫黄単体として沈殿することを、各種の分析手法で明らかにしました。沈殿した固体はろ過などで取り除けます。

これにより、大規模な設備や耐圧容器が必要なく、簡便な設備で硫黄分の除去が可能であることが示されました。水素化脱硫では、硫黄分が硫化水素という有毒ガスの形で排出されるため、その処理も安全に行う設備が必要ですが、今回、開発した手法では硫黄単体という無毒で不溶性の固体に変換されるため、さらなるコスト低減や、安全性の確保が容易である利点などがあります。また、従来の水素化脱硫は行える場所が製油所などに限定されていましたが、今回の手法は、ガソリンスタンドや自家用車の中などオンサイトで実施できるのも特徴です。

本研究は Journal of Cleaner Production の電子版（投稿原稿）に8月5日(金)に掲載されました。



難脱硫性のジベンゾチオフェン類の紫外線による分解と硫黄単体の析出

【研究の背景と経緯】

石油には、不純物として数%程度の様々な有機硫黄化合物が含まれています。硫黄分が多い状態で燃料として用いると、大量の硫黄酸化物が排出され環境汚染を引き起こすほか、自動車の排ガス浄化触媒の被毒劣化や、それを防ぐ空燃比運転による燃費性能、エネルギー効率の低下を招き、直接的、間接的に環境負荷になります。一般的に、石油からの硫黄分の除去方法として水素化脱硫という手法が確立されています。これは、製油所で大型の設備を用いて水素化反応により有機硫黄化合物を分解し、硫化水素として石油から除去する手法です。先進国では、これにより硫黄分が 10 ppm 以下程度まで低減された燃料が使われていますが、世界的には多量の硫黄分を含んだ燃料が流通している国や地域も多いのが現状です。また、水素化脱硫には、高度な技術や大型設備、250~500°Cの高温、数十~数百気圧の高圧が必要で、行える場所も製油所などに限定されています。低コスト、低設備投資の脱硫操作が、室温、大気圧下、小型で簡易な設備により省エネルギーで安全に行うことができれば理想的です。

【研究の内容と成果】

脱硫が不十分な燃料には、難脱硫性物質として知られているベンゾチオフェン類 (BT 類)、ジベンゾチオフェン類 (DBT 類) が主に残っていることが知られています。これら BT 類、DBT 類を 0.54 mmol/L (約 100ppm)の濃度で炭化水素に溶かした溶液を石英セルに入れ、小型の UV ランプ (8W, 254nm) で紫外線照射を行ったところ、16 時間以内に全ての硫黄化合物が 100%分解するのを確認しました。水素化脱硫では、アルキル基の置換によって反応が遅くなり、4,6-ジメチルジベンゾチオフェン(4,6-DMDBT) は最も脱硫が難しい化合物とされていますが、今回の我々の手法では、逆に置換基があると早く分解するのも特徴です。分解に伴って生じる黄色の沈殿物をろ過して単離し、蛍光 X 線分析、質量分析、液体クロマトグラフィーによる分析などを行い、硫黄の単体が定量的に (ほぼ 100%) 生成していることを確認しました。また、重水素標識実験により、ジベンゾチオフェンの炭化水素部分の分解物の一部としてベンゼンを検出しています。さらに、分子軌道計算により反応機構も提唱しています。

【今後の展開】

水素化脱硫以外の方法としては、活性炭などを使う吸着脱硫法などの研究も行われていますが、今回の紫外線照射による新手法では、硫黄単体を不溶性の固体に変換できるのも特徴のひとつです。触媒や吸着剤の交換も不要です。小型の装置により低電力で実施できるため、ガソリンスタンドや家用車の燃料タンク付近、小規模な事業所など、オンサイトでの実施も可能です。発展途上国などで低設備投資の脱硫法として利用できる可能性もあります。また、燃料電池用の都市ガスからの DBT 類の除去などに利用できる可能性もあります。今後の課題としては、析出した硫黄単体粉末の装置に応じた回収法や、紫外線を吸収する多量の芳香族化合物が混入している場合の対策などがあげられます。

【参考図】

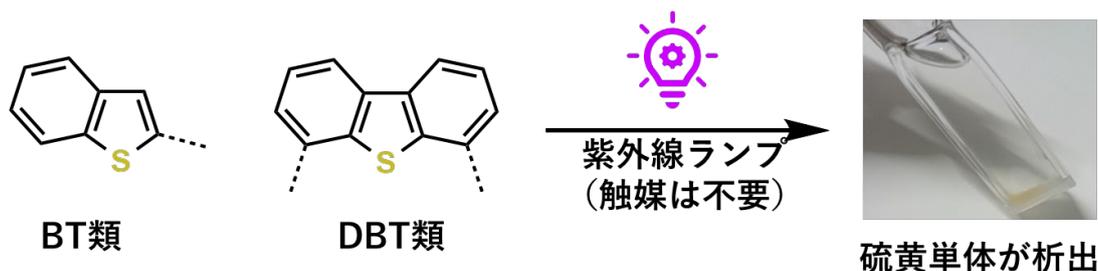


図 1. ベンゾチオフェン類 (BT 類)、ジベンゾチオフェン類 (DBT 類) の紫外線による分解と硫黄単体

の析出

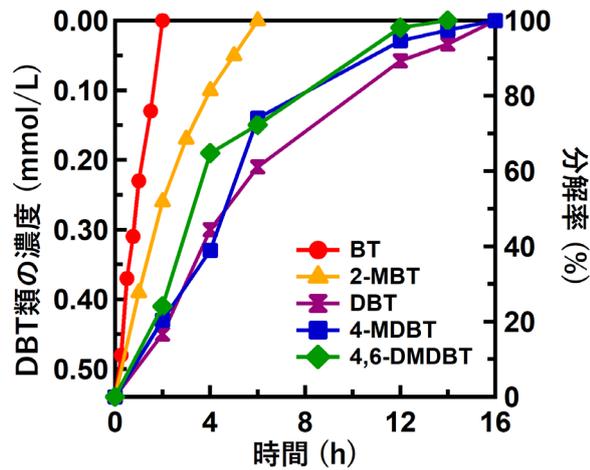


図 2. 小型の UV ランプ (8W, 254nm) による BT 類、DBT 類分解の時間経過

【用語解説】

(※1) ベンゾチオフェン類・ジベンゾチオフェン類

有機硫黄化合物のなかでも特に安定な多環式の含硫黄芳香族化合物で、水素化脱硫の条件での水素化分解に最も耐性の高い化合物群です。このため、脱硫が不十分な燃料中に多く残留します。

【謝辞】

本研究は、トヨタ自動車との共同研究であり、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム (JPMXP09 S17KU00061) の助成を受けたものです。

【論文情報】

掲載誌：Journal of Cleaner Production

タイトル：Ultraviolet light-induced decomposition of benzothiophene and dibenzothiophene derivatives for efficient sulfur removal without additives and catalysts

著者名：篠崎貴旭、末永正彦、高ヨハン、山本英治、村山美乃、徳永 信

D O I : doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133402

【お問合せ先】

<研究に関すること>

九州大学理学研究院化学部門 教授 徳永 信、准教授 村山美乃

TEL : 092-802-4141

Mail : mtok@chem.kyushu-univ.jp, haruno9@chem.kyushu-univ.jp

<報道に関すること>

九州大学広報室

TEL : 092-802-2130 FAX : 092-802-2139

Mail : koho@jimu.kyushu-u.ac.jp