

# 遷移金属触媒とアルデヒドを用いたジベンゾチオフェンの空気酸化に関する研究

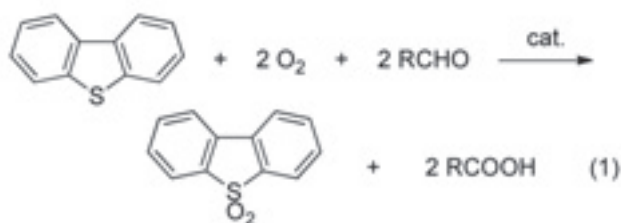
- 含窒素化合物の添加効果 -

Study on the Aerobic Oxidation of Dibenzothiophenes in the Presence of Transition Metal Catalysts and Aldehydes  
Influence of the Addition of Nitrogen-Containing Compounds

鈴村 未佳  
Suzumura Mika  
造形建築科学コース

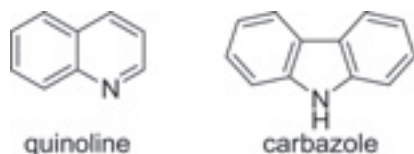
## 1. 諸言

軽油に含まれる硫黄化合物は軽油を燃焼利用した際に硫黄酸化物となり空气中に放出され、酸性雨の原因となる。そのため軽油中の硫黄濃度規制は年々厳しくなり、現在では10ppmとなっている。また、将来的にはさらに厳しくなると予想され、脱硫プロセスのより一層の効率化が求められている。そこで現在行われている水素化脱硫(HDS)プロセスよりも温和な条件で反応を行うことができる酸化脱硫(ODS)プロセスが注目されている。我々は以前の研究で金属塩触媒存在下、アルデヒドと酸素を用いると軽油中の硫黄化合物のモデル物質であるジベンゾチオフェン(DBT)を効果的に対応するスルホンへと酸化できることを見出した。(式1)<sup>1)</sup> スルホンはもとの硫黄化合物と比較して沸点や極性が高いため抽出、蒸留、吸着などの方法で容易に取り除くことが可能である。



この反応は従来の酸化脱硫法と比較して安全面から問題のある過酸化水素や過酸化水素を使用せず、アルデヒドが触媒金属塩の存在下で空気酸化を受け速やかに過酸へ変換されるという性質を生かした方法である。

本研究では、軽油に含まれる物質のうち、反応を妨害する可能性のある含窒素化合物が、この酸化反応にどのような影響を与えるかについて検討を行った。なお、含窒素化合物としてキノリンおよびカルバゾールを用いた。



## 2. 実験方法

酸素で満たしたガスバックおよびサンプル採取用ゴムキャップを取り付けた、100 ml丸底フラスコを30℃に調整した水浴につけ、硫黄化合物(92 mg、0.5 mmol)、遷移金属塩(0.05 mmol)、オクタナール(512 mg、4 mmol)および含窒素化合物を含むベンゼン溶液(10 g)を投入し、磁気攪拌装置を用いて攪拌した。反応開始後一定時間毎にごく少量の反応溶液をシリンジを用いて採取し、島津GC-17A型ガスクロマトグラフで定量分析を行った。なお、金属塩としては酢酸コバルト、酢酸マンガン、塩化コバルトおよび塩化マンガンを用いた。

## 3. 実験結果と考察

各触媒を用いてDBTの酸化反応を行った。DBT転化率の経時変化を図1に示す。酢酸塩を用いた場合、反応は極めて短時間で完結し、DBTはほぼ完全に消費された。一方、塩化物を用いた場合は反応速度の大幅な低下が観測された。コバルト塩とマンガン塩を比較すると、コバルト塩の方がわずかに高い活性を示すことが分かった。そこで、以下の検討では酢酸コバルトを用いて検討を行った。

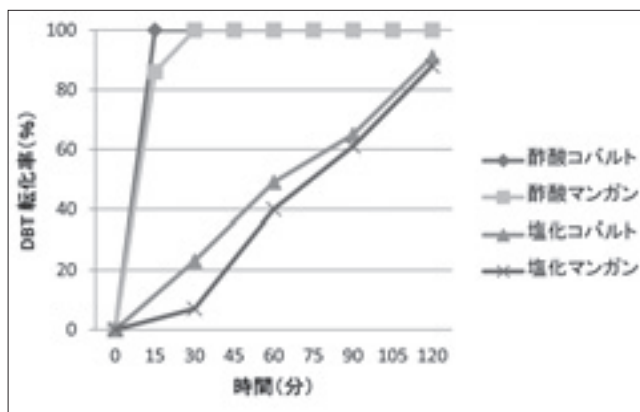


図1. いくつかの遷移金属塩を用いたDBTの酸化

含窒素化合物であるキノリンを添加してDBTの酸化反応を行った。結果を図2に示す。キノリンを0.2 mmol(触媒に対し4当量)添加した場合反応速度はわずかに低下し、キノリン添加量を0.5 mmol(触媒に対し10当量)まで増量すると反応速度の大幅な低下が観測された。また、キノリンの量は反応開始時から終了時までほぼ一定であった。これらの結果から、キノリンが触媒活性種に対して下図のように配位結合を作り、アルデヒドの酸化を阻害していると考えられる。

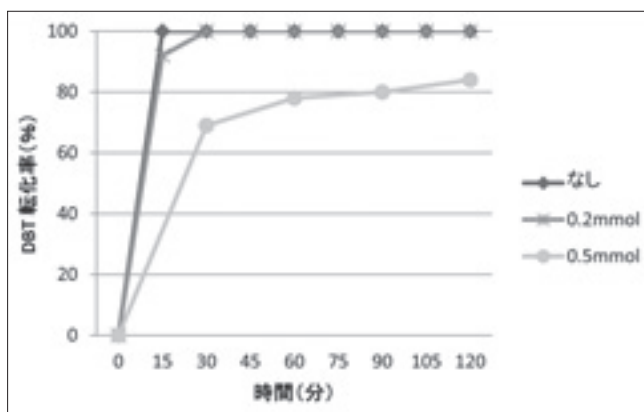
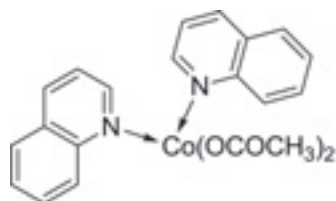


図2. キノリン添加した時のDBTの酸化



最後にカルバゾール存在下でのDBTの酸化反応について検討した。結果を図3に示す。0.2 mmolのカルバゾールを添加した場合、反応開始後45分までDBTの酸化は完全に妨害された。この時、カルバゾール量の経時変化を観察すると、反応開始時から徐々にカルバゾールが消費され、カルバゾールが完全に消失してからDBTの酸化が開始されていることがわかった。また、0.5 mmolのカルバゾールを添加した場合、反応開始120分後でもDBT転化率は低い値にとどまった。従って、カルバゾールを添加した場合は、キノリンとは反応の妨害の機構が異なることがわかる。

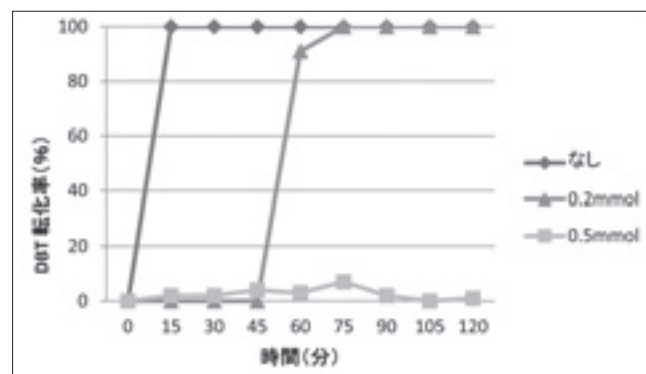


図3. カルバゾールを添加した時のDBTの酸化

#### 4. 結論

遷移金属塩とアルデヒドによるジベンゾチオフェンの酸素酸化反応において、含窒素化合物の添加効果について検討を行い、次に要約される結論を得た。

- (1) 含窒素化合物としてキノリンまたはカルバゾールをDBTの酸化反応系に添加したところ、いずれの場合もDBTの反応速度は低下することがわかった。
- (2) キノリンとカルバゾールでは妨害のメカニズムが異なり、キノリンの場合は触媒活性種に配位することで反応を妨害し、カルバゾールの場合はDBTに先立って酸化剤を消費してしまうことで反応を妨害していると考えられる結果を得た。

#### [主要参考文献]

- 1) S. Murata *et al.*, *Energy Fuels*, 2004, 18, 116-121.