[Regular Paper]

Decomposition of Benzothiophene, Dibenzothiophene, and Their Derivatives in Subcritical and Supercritical Water with Alkali

Atsushi KISHITA^{†1)*}, Satoru TAKAHASHI^{†1),†4)}, Fangmin JIN^{†1)}, Yuki YAMASAKI^{†2)},
Takehiko MORIYA^{†3)}, and Heiji ENOMOTO^{†1)}^{†1)} Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University, Aobayama 20, Aoba-ku, Sendai 980-8579, JAPAN^{†2)} Osaka Prefectural College of Technology, 26-12 Saiwai-cho, Neyagawa, Osaka 572-8572, JAPAN^{†3)} R&D Center, Tohoku Electric Power Co., Inc., 2-1 Nakayama 7-chome, Aoba-ku, Sendai 981-0952, JAPAN

(Received August 17, 2004)

Hydrothermal decomposition of thiophene derivatives in subcritical and supercritical water with alkali was studied to enhance desulfurization using a new on-site upgrading technology. Benzothiophene, dibenzothiophene, and derivatives (BTs and DBTs) can be decomposed by hydrothermal reaction with alkali in a temperature region where thermal decomposition is difficult. The ease of decomposition is influenced by the type and concentration of the alkali solution. Decomposition in KOH solution is the most complete, and occurs at a certain alkali concentration.

The reaction is sensitive to the pressure in supercritical water. Moreover, the reaction products of hydrothermal decomposition obtained in the present study differ to those by the hydrodesulfurization method (HDS) previously reported by other researchers. These results suggest that the mechanisms of decomposition are different and hydrothermal decomposition is preceded by ionic reaction. The ease of decomposition of BTs and DBTs is influenced by the molecular structure, similar to the trends seen in HDS.

Keywords

Supercritical water, Subcritical water, Benzothiophene, Dibenzothiophene, Desulfurization

1. はじめに

次世代炭化水素資源として期待されるオイルサンドの開発において、カナダでは実用性の高い油層内採取技術としてSAGD (Steam Assisted Gravity Drainage) 法の開発が進展しており、実規模生産を想定した輸送方法と、採取されたオイルサンド油 (ピチューメン) の高品質化処理方法の検討が急務となっている。

これらの問題の基本的な対策として、ピチューメンをパイプライン輸送可能なレベルまで、オンサイトで低粘度化することが重要である。また、多少なりとも品質を向上させることが望ましく、かつSAGD法の規模である産油量1~2万bbl/d以下の生産現場を対象とした処理技術であることも要点である。

そこで、SAGD法において産出される流体が高温の熱水と重質油の混合物であることに着目し、この産出流体をオンサイトに設置した反応器に導入し、水の超臨界状態まで昇温・昇圧して水熱反応により低粘度化する技術、いわゆるアルカリ超臨界水熱法の開発を目的として、工学的パラメーターの影響および低粘度化機構に関して基礎的な検討を行った¹⁾。この研究では、

パイプライン輸送可能なレベルの油が得られ、また生成油の低粘度化に伴い脱硫も進行しており、生成油中の硫黄含有率は初期の値に対して半分近くまで減少した。さらに、同時に脱バナジウムも進行しており、初期値の1/10まで低下することが示された。また、ピチューメンの粘度低下および脱硫に及ぼす反応時間、反応温度、水密度、アルカリ濃度の影響から、生成油の改質は、ピチューメン中の比較的高分子量の成分が主として炭素とヘテロ原子との結合などの比較的弱い結合が熱的に解離して低分子化し、水が生成分子の安定化 (あるいはラジカル同士の再結合反応抑制) の役割を果たしている反応初期の比較的速い反応と、その後の比較的ゆっくりとした反応によって起こっていることが示唆された¹⁾。

また、反応時間をさらに長くすると、生成油中の硫黄含有率の変化は少ないにもかかわらず、ピチューメンに元来含まれていない低分子の硫黄化合物が多くみられるようになった²⁾。これらの硫黄化合物はアルキル基を有するベンゾチオフェン (BT) およびジベンゾチオフェン (DBT) 類であった。これらの硫黄化合物は反応時間とともに増加しており、超臨界水中でも比較的安定であると考えられるが、水密度を高くした場合や高濃度のアルカリの存在下では緩やかではあるが減少する傾向がみられ、水素ガスや高価な触媒を用いることなしに分解できる可能性が示唆された²⁾。しかし、BT、DBT類のアルカリ水熱反応による分解性については未解明である。そこで、本報では

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: kishita@mail.kankyo.tohoku.ac.jp

^{†4)} (Present) Technology Research Center, Japan Oil, Gas and Metals National Corp., 1-2-2 Hamada, Mihama-ku, Chiba 261-0025, JAPAN

これらのBT類、DBT類のアルカリ水熱反応における分解性について検討し、ピチューメンをアルカリ超臨界水熱法により改質する場合の硫黄の反応挙動について考察した。

高温・高圧の水とピチューメンの反応については、AOSTRA (Alberta Oil Sands Technology and Research Authority) によっても研究されてきた。そのなかで、ピチューメン中に存在すると考えられるアリファティックとアロマトミックの硫黄化合物のモデル化合物としてテトラヒドロチオフェンとチオフェンを用いて、水熱分解実験を行っている。その結果、モデル化合物で実験を行った場合に生成したガスとピチューメンで実験を行った場合の生成ガスの成分が同じであることから、C-S結合の開裂が分解反応の開始段階である³⁾と報告している。また、水蒸気改質法実施時にH₂Sが生成し、これが大気中に放出されることが環境問題となっており、これを解決するために、H₂Sの前駆体である硫黄化合物について、そのモデル硫黄化合物の分解実験からH₂Sの生成を制御する基本的な知見を得ようとしている。C-S-CまたはC-SHの結合をもつ9種類の硫黄化合物を250℃および300℃でシクロヘキサンおよび水中で分解実験を行い、分解率および反応後の生成物により評価している。これによると、大気中に放出されるH₂Sの量を最小にするには可能な限り低温の水蒸気で回収する必要がある⁴⁾と報告している。さらに、460℃において難分解な硫黄化合物であるBTおよびチオフェンの分解を水、15%のギ酸水溶液、15%のギ酸ナトリウム水溶液中で行ったが、ほとんど分解しない⁵⁾と報告している。また、Olobunmiら⁶⁾も、オイルサンドから超臨界水を用いて油分を抽出する際の脱硫および脱窒素の可能性について検討している。超臨界水を反応溶媒として、400℃、22.1 MPaの条件でキノリン、BT、メチルチオベンゾチアゾール等をモデル化合物として分解実験を行っており、硫黄・窒素が単独でしか含まれない場合よりも両者が混在するようなヘテロ化合物の方が分解しやすいこと等を述べている。しかし、BTについては9時間の反応でも90%以上残存しており、水のみではほとんど分解が進まないことや水を加えない熱分解では分解されないことを報告している。

2. 実 験

2.1. 実験試料

別報²⁾で報告したピチューメンの水熱反応により生成するBTおよびDBT類としてはメチル-BT、DBT (以下、C₁BT、C₁DBTと略記)、ジメチル-あるいはエチル-BT、DBT (以下C₂BT、C₂DBTと略記)、トリメチル-, ジメチル-エチル-あるいはプロピル-BT、DBT (以下、C₃BT、C₃DBTと略記)が検出されているが、メチル基の位置については不明である。しかし、C₁BTおよびC₂BTとしてそれぞれ3本と7本のピークが分離・検出されているなど、検出されたピークの数から多くの位置にアルキル基を有するBT類、DBT類が存在するものと考えられる。これらのことを参考に、また入手の容易なものを対象とすることにして、実験試料を選択した。

まず、モデル化合物としてこれらの物質の主骨格構造物質であるBTおよびDBTを用いることにした。また、アルキル-BTおよびDBTとして、5-メチルベンゾチオフェン (5-MBT) および2,8-ジメチルジベンゾチオフェン (2,8-DMDBT) を選択し、

合計4種類を使用した。これらの試薬を用いてアルカリ超臨界水熱法によるピチューメン改質油²⁾中のBT、DBT類を同定した結果、BTとDBTは検出されなかったが、他の2種類は存在が確認された。

加部ら⁷⁾は、アラビアンライト直留軽油中に42種類のアルキル側鎖を有するBT類および29種類のDBT類が含まれていると報告している。また、馬ら⁸⁾は、軽油中の硫黄化合物について、触媒を用いて水素化分解を行い、反応速度定数の大きさと比較し、硫黄化合物はアルキル-BT類>4,6位以外にアルキル基を有するアルキル-DBT類>4位にアルキル基を有するアルキル-DBT類>4,6位にアルキル基を有するDBT類の四つに分類している。この分類に従うと、BTとDBTのほかにも前二者に属するものを使用することになる。

BTおよびDBTにはそれぞれ和光純薬工業 (株) の一級 (95% 以上) および特級 (98% 以上) の試薬を用いた。また、5-MBTは東京化成工業 (株) の純度98% 以上、および2,8-DMDBTはLancaster Synthesis社の純度96% 以上のものを使用した。それぞれの硫黄化合物に含まれる不純物全てを同定することはできなかったが、GC/MS分析によりBTおよび5-MBTにはC₁BT、2,8-DMDBTにはC₁DBTとC₃BTが不純物として含まれていることが分かった。しかし、実験にはそのまま使用した。各実験に使用した量は、BT、5-MBT、DBTは0.1 gであり、2,8-DMBTは0.05 gである。また、これらの物質は常温で水には不溶であり、ヘキサンには可溶である。

2.2. 反応溶媒

反応溶媒は別報¹⁾と同じくアルカリ水溶液として、NaOH、KOH、LiOH水溶液を用い、アルカリの種類について比較した。また、アルカリの有無について比較するためにNaCl水溶液も使用した。それぞれ試薬 (和光純薬工業 (株) 製) を蒸留水に所定の濃度で溶解させて用いた。

2.3. 実験方法

実験装置には既報¹⁾の誘導加熱炉とインコネル600製のバッチ式反応容器 (内容積45 ml) を用いた。しかし、既報のピチューメンを用いての実験では、ピチューメンの粘度が高いためかくはん用にボールを使用した。本実験では使用しなかった。

実験方法は以下のものである。まず、所定量の反応物とアルカリ水溶液を反応容器に入れ、共存する酸素の影響を除くため容器内の気相をアルゴンで置換し、密閉する。反応容器を誘導加熱炉に設置し、容器を震とう・かくはんしながら40℃/minの昇温速度で加熱する。所定の時間経過後、反応容器を誘導加熱炉から素早く取り出し、ファンで強制空冷して室温まで冷却する。反応時間は所定の温度に達してから誘導加熱炉より取り出すまでの時間とした。その後、反応容器を静かに開け、抽出溶媒としてヘキサンを10 g加える。再び反応容器を閉めて、容器内の反応後の物質を十分抽出するために15分間震とう・かくはんした。その後、溶液を分液ロートでヘキサン相と水相に分離し、GC/MSおよびGC/AED (原子発光検出器) によるヘキサン相の定性・定量分析およびGC/FIDによる未反応物質 (出発物質) の定量分析を行った。

なお、水充填率は室温における使用水体積と反応容器容積の比として定義し、超臨界水中における反応パラメーターとして

Fig. 1 Influence of NaOH Concentration on the Hydrothermal Decomposition of BT (300°C, 60 min, water fill 20%)

Fig. 2 Influence of NaOH Concentration on the Hydrothermal Decomposition of DBT (430°C, 120 min, water fill 20%)

その影響も検討した。

2.4. 分析方法

ヘキサン相の定量および定性分析に使用したGC/FID, GC/MSおよびGC/AEDのGCは同一の仕様にしている (ともにHewlett-Packard社製)。このうち、GCの設定条件について記すと以下のようである。

カラム: HP-1 (cross-linked dimethylpolysiloxane)

30 m×0.25 mm×1 μm film thickness

カラム流量: 1.0 ml/min

トータル流量: 100 ml/min

注入口温度: 300°C

検出器の温度: 300°C

注入方法: スプリット注入 (スプリット比 1/100)

オープンの初期温度: 50°C (5分間保持)

オープンの昇温速度: 5°C/min

オープンの最終温度: 300°C

3. 実験結果および考察

3.1. BTおよびDBTの水熱分解性とアルカリ濃度の影響

3.1.1. NaOH水溶液濃度の影響

Fig. 1に、BT残存率に及ぼすNaOH水溶液濃度の影響を示す。Fig. 1中には、蒸留水中での分解実験結果についても0 mol・dm⁻³として示してある。これから、蒸留水中よりもアルカリ水溶液中の方が分解は進行し、NaOH濃度を高くするとより分解が進行することがわかる。Fig. 1に示した反応温度300°C、反応時間60 minの場合には、NaOH濃度が5 mol・dm⁻³のとき分解が最も進行し、残存率は32%まで低下するが、NaOH濃度がさらに高くなると分解が抑制される傾向がみられる。この結果から、これ以後の実験では、特に断らない限り5 mol・dm⁻³のNaOH濃度で実験を行うことにした。

Fig. 2に、反応温度430°C、反応時間120 minとした場合のNaOH濃度とDBT残存率の関係を示す。DBTの分解反応においてもBTの分解反応と同様に5 mol・dm⁻³において残存率が極値を示し、それ以上の濃度では残存率が増加した。この結果か

Fig. 3 GC/MS Chromatogram of the Hydrothermal Decomposition of BT (300°C, 60 min, water fill 20%, NaOH 5 mol・dm⁻³)

Fig. 4 GC/MS Chromatogram of the Hydrothermal Decomposition of DBT (430°C, 120 min, water fill 20%, NaOH 5 mol・dm⁻³)

らDBTについても、特に断りが無い限り、これ以降の実験では最も分解が進行した5 mol・dm⁻³のNaOH水溶液で実験を行うことにした。

なお、分解反応後の溶液中のヘキサン抽出物についてGC/MSクロマトグラムをFigs. 3と4に示すが、BTの分解生成物としてはトルエンの生成がみられ、DBTの分解生成物にはトルエン、ビフェニル、ジベンゾフラン (DBF) 等が検出された。また脱硫後の硫黄は、水溶液を塩酸性にした場合に発生

Fig. 5 Influence of KOH Concentration on the Hydrothermal Decomposition of DBT (415°C, 60 min, water fill 20%)

したガス中にH₂Sの存在が確認されたことから、アルカリ水溶液中にS²⁻として捕そくされていると推察される。

3.1.2. KOH水溶液濃度の影響

別報¹⁾で報告したオイルサンドの軽質化実験で効果の高かったKOH水溶液でDBTの分解実験を行った。Fig. 5に、反応温度415°C、反応時間60 minとした場合のKOH濃度に対するDBT残存率を示す。KOHの濃度が高くなるに従ってDBTの分解が進行し、ある濃度で極小値をとり、それ以上の濃度では逆に残存率は増加し、分解が抑制され、NaOHの場合と同様の傾向がみられた。しかし、極小値を示す濃度がNaOHとKOHとは異なっている。また、KOHの場合は、極小値を示す濃度が明らかに特異点と考えられるような変化がみられる。このようなアルカリの影響に関しては、アルカリ濃度の増加が反応を促進する効果（触媒効果等）と溶液中での溶質の分散状態の変化（塩析効果によるDBTの溶解度の低下等）により反応を抑制する効果の両方をもたらす、これらがバランスしたことにより現れた現象と推察される。

KOH水溶液を用いた場合に極小値が得られた10 mol·dm⁻³は実用上不向きと考えられる極めて高い濃度であり、またNaOHとの比較のため、これ以降のKOHを用いる実験では、特に断らない限りNaOHの場合と同様に5 mol·dm⁻³とすることにした。

3.1.3. BTおよびDBTの水熱分解性

Fig. 6に、NaOHを用いた場合のBT残存率に及ぼす反応時間および反応温度の影響を示す。残存率50%で比較すると、反応温度250°Cでは反応時間約600 minを要するのに対して、320°Cでは約10 minで十分であることがわかる。Fig. 7に、DBTの残存率に及ぼす反応温度および反応時間の影響を示す。反応時間240 minで比較すると、反応温度400°Cでは残存率は65%であるのに対して、450°Cでは8%程度である。このように反応温度を高くすると、BT、DBTの両方とも急激に分解速度が増加することがわかる。

また、温度以外を同一条件下としてBTとDBTの分解率を比較すると、BTは250~300°Cの水の亜臨界温度領域で分解する

Fig. 6 Effect of Temperature on the Hydrothermal Decomposition of BT with NaOH (water fill 20%, 5 mol·dm⁻³)

Fig. 7 Effect of Temperature on the Hydrothermal Decomposition of DBT with NaOH (water fill 20%, 5 mol·dm⁻³)

のに対して、DBTは400°C以上の超臨界温度領域でなければ分解せず、DBTはBTよりも難分解であることがわかる。この傾向は、水素化脱硫（HDS）における反応性と同様であり、アルカリ水熱分解においても分解の容易さは化合物の構造に依存することがわかった。

Fig. 8に、KOHを用いた場合の反応温度および反応時間に対するDBT残存率を示す。反応時間120 minにおいて、反応温度400°CではDBT残存率は約50%であるのに対して、430°Cではほとんど分解している。ここでも、反応温度を上げることにより、分解速度が急激に増加することが示されている。NaOH水溶液中での反応と比較すると、反応温度430°C、反応時間120 minでは、NaOHの場合DBT残存率は約50%であるが、KOHの場合ほとんど分解している。このことから、アルカリの種類によりDBTの分解の容易さが異なることがわかる。

3.2. アルカリ水溶液の種類による分解性への影響

NaOH水溶液とKOH水溶液では、硫黄化合物の分解の容易

Fig. 8 Effect of Temperature on the Hydrothermal Decomposition of DBT with KOH (water fill 20%, $5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

Table 1 Effects of Electrolytes on Decomposition of DBT (430°C, water fill 20%)

	Reaction time [min]	Conc. [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$]	Residue [%]
NaCl	60	5.0	97
NaOH	60	5.0	70
LiOH	120	4.6 ^{a)}	97
NaOH	120	5.0	48
KOH	120	5.0	3.9

a) saturated.

さが異なることがわかったので、ここではさらに他の電解質に水に溶解させてDBTの分解の難易さを比較した。実験にはNaOH, KOH水溶液に加えて、カチオンが異なるLiOH水溶液、およびNaOHとはアニオンが異なるNaCl水溶液を用いた。LiOHは溶解度が低いため、実験では室温における飽和水溶液 ($4.6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) を用いた。

Table 1に、LiOH, NaOH, KOHおよびNaCl水溶液中におけるDBTの分解の容易さについての比較を示す。NaClとNaOH水溶液を比較すると、NaOH水溶液の方が反応速度大である。アルカリ水溶液で比較すると分解反応速度は $\text{KOH} > \text{NaOH} > \text{LiOH}$ 水溶液の順である。これらのことから、NaOH水溶液は分解反応を進行させる上でNaCl水溶液より効果的であり、また陽イオンも分解反応速度に影響していて、本研究の範囲ではKOHの効果が最も高いことがわかった。

3.3. 分解反応性に及ぼす水充填率の影響

Fig. 9に、KOHを用いた場合のDBTの分解に及ぼす水充填率の影響を示す。水充填率が5%（反応圧力約14 MPa）では残存率は95%以上であり、ほとんど分解が進行していない。水充填率を高くすると分解は進行し、水充填率40%（反応圧力約42 MPa）では残存率は25%程度になる。これは、水充填率（反応圧力あるいは水密度）の増加によりイオン積が大きくなったことなどの影響により、加水分解のようなイオン反応が促進されたためと考えられる。

ビチューメンの低粘度化水熱処理においても、水充填率を増

Fig. 9 Effect of Water Fill on the Hydrothermal Decomposition of DBT (430°C, 60 min, KOH $5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

加させると脱硫が進行した²⁾。このような効果はイオン反応において顕著にみられるが、たとえばプラスチックの水熱分解⁹⁾のようなラジカル反応においては、反応場がよりイオンの雰囲気になることで、逆にラジカル反応が進行しにくくなるという負の影響としてみられる。したがって、水充填率（反応圧力あるいは水密度）による正の影響がみられるチオフェン類のアルカリ水熱分解反応はイオン反応的に進行していることを示唆している。

3.4. 分解反応の速度論的検討

上記の分解実験の結果から、反応速度定数および見かけの活性化エネルギーを求めた。ここでは本反応系が濃度の1次であるとみなしてEq. (1)を用いた。

$$-dC/dt = kC \quad (1)$$

ここに、

C: 反応物質の濃度 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

k: 反応速度定数 (min^{-1})

である。Eq. (1)を積分し、初期の反応物質の濃度を C_0 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)とすると、

$$C = C_0 \cdot \exp(-kt) \quad (2)$$

$$\ln(C/C_0) = -kt \quad (3)$$

となる。

Figs. 10～12に、NaOH水溶液中のBT, NaOH水溶液中のDBTおよびKOH水溶液中のDBTの分解反応における反応時間と $\ln(C/C_0)$ の関係を示す。これらからほぼ直線の関係が得られ、直線の傾きから分解の反応速度定数を得ることができる。また、反応速度定数はEq. (4)のアレニウスの式で表されたとする。

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (4)$$

ここに、

E_a : 見かけの活性化エネルギー ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

A: 頻度因子 (min^{-1})

R: 気体定数 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T: 温度 (K)

である。

Fig. 10 Plot of $\ln C/C_0$ against Reaction Time at Various Reaction Temperatures for BT with NaOH (water fill 20%, $5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

Fig. 12 Plots of $\ln C/C_0$ of DBT against Reaction Time at Various Reaction Temperatures for DBT with KOH (water fill 20%, $5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

Fig. 11 Plot of $\ln C/C_0$ against Reaction Time at Various Reaction Temperatures for DBT with NaOH (water fill 20%, $5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

Fig. 13 Arrhenius Plots of the Hydrothermal Decomposition of BT with NaOH, DBT with NaOH, and DBT with KOH

Fig. 13にアレニウスプロットを示す。これから、見かけの活性化エネルギーおよび頻度因子を求めた。その結果をTable 2に示す。BTはDBTよりも容易に分解するにもかかわらず、見かけの活性化エネルギーが同程度の値になっているが、BTの高い分解速度は、BTの頻度因子がDBTよりも2けた程度大きいことによって保たれている。

DBTの分解において、NaOH水溶液とKOH水溶液の見かけの活性化エネルギーを比較すると、KOHの場合には見かけの活性化エネルギーは約 $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 大きい。しかし、分解の容易さはKOHの場合に高く、これはKOHの場合の頻度因子がNaOHの場合の頻度因子より2けた程度大きいことで保たれている。

水素化脱硫処理(HDS)の見かけの活性化エネルギーは触媒により表面解離吸着水素の活性が異なるため値に幅があり、お

Table 2 Results of Kinetic Analysis

	$E_a [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$A [\text{min}^{-1}]$
BT with NaOH	139	8.89×10^{10}
DBT with NaOH	139	1.11×10^8
DBT with KOH	160	1.55×10^{10}

およそ $30 \sim 60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と報告^{10,11)} されているが、アルカリ水熱分解の見かけの活性化エネルギーと比較すると $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 程度の差が存在する。このことについて考察してみる。Fig. 3とFig. 4にBTおよびDBTの反応後の生成物について示した。HDSにおける反応経路は水素化脱硫経路と直接脱硫経路に大別され、BTの水素化脱硫経路ではその反応機構¹⁰⁾に従ってエチルベンゼンが生成するが、Fig. 3にはトルエンの生成がみら

Fig. 14 Comparison of Hydrothermal Decomposition of BT and 5-MBT (270°C, water fill 20%, KOH 5 mol·dm⁻³)

Table 3 Decomposition of DBT and 2,8-DMDBT in Supercritical Water with KOH

	Residue [%]
DBT	3.9
2,8-DMDBT	52.9

Reaction temp.: 430°C, Reaction time: 120 min, Water fill: 40%, KOH conc.: 5 mol·dm⁻³.

れるのみである。また、DBTの水素化脱硫機構⁸⁾による生成物はシクロヘキシルベンゼンやビスシクロヘキシル等のベンゼン環に水素付加した生成物であるが、Fig. 4に示したアルカリ水熱分解の場合には生成物中にベンゼン環が水素化された化合物が検出されておらず、トルエン、ビフェニル、ジベンゾフラン(DBF)等が検出されている。これらのことは、HDSとアルカリ水熱反応では異なる反応が起こっていることを示唆しており、活性化エネルギーが大きく異なることもこれを支持していると考えられる。

3.5. BTと5-MBT, およびDBTと2,8-DMDBTの水熱分解の比較

Fig. 14に、BTと5-MBTのアルカリ水熱分解の比較を示す。反応温度270°C、反応時間60 minにおいて、BTの残存率は約60%で5-MBTは約75%である。Table 3にアルカリ水熱分解におけるDBTと2,8-DMDBTの残存率を示す。反応温度430°C、反応時間120 minにおいて、DBTの残存率は4%であるが2,8-DMDBTは53%である。すなわち、どちらの場合もメチル基を有する化合物の反応速度はメチル基を有さない化合物より小さくなる。これらの傾向はHDSの場合と同様である。Houallaら^{12),13)}は、固体触媒を用いたDBT類の水素化脱硫についてDBT、4-MDBT、2,8-DMDBT、3,7-DMDBTおよび4,6-DMDBTを用いて反応速度を比較しており、反応条件によりアルキル基を有さないDBTの相対的脱硫活性が2,8-DMDBT、3,7-DMDBTよりも低くなる場合があることを報告しているが、今回のアルカリ水熱分解の場合にはこのような傾向はみられなかった。

Table 4 Decomposition of BT and 5-MBT in Supercritical Water with KOH

	Residual BT or 5-MBT [%]
BT	0.23
5-MBT	1.3

Reaction temp.: 430°C, Reaction time: 100 min, Water fill: 20%, KOH conc.: 1 mol·dm⁻³.

3.6. ビチューメンのアルカリ超臨界水熱改質反応におけるBT, DBT類の反応挙動に関する考察

別報²⁾で報告したように、ビチューメンのアルカリ超臨界水熱改質処理で、ビチューメンに元来含まれていないアルキル-BTおよびアルキル-DBTが改質油中にみられたが、BT, DBTは見られなかった。また、アルキル-BTとアルキル-DBTとは同程度の濃度であったが、わずかに分解が容易なアルキル-BTの方が多かった。これらの現象について以下に考察する。

上述のように、BT類はアルカリ水熱反応では300°C以下の温度範囲でも分解する。しかし、別報²⁾で報告したように、アルキル基を有するBT類は水の超臨界領域におけるビチューメンの改質処理で改質油中に存在していた。そこで、ビチューメンのアルカリ超臨界水熱法で採用されている反応温度430°CにおけるBTと5-MBTの分解性について調べた。反応時間100 minでのBTと5-MBTの残存率をTable 4に示す。どちらの場合もほとんど分解しており、BT類の分解速度は高いことがわかる。しかし、さらに詳細に相違を検討すると、残存率は5-MBTの方が1けた高く、ビチューメン中に含まれる少量の硫黄化合物の分解について、この差が大きな意味をもつ場合もあり得ると考えられる。

別報²⁾で報告したように、この条件でビチューメンの分解実験を行った場合、BTは検出されず、C₁BT類、C₂BT類およびC₃BT類の濃度はこの順に高くなり、C₁BT類は0.02~0.1 wt%であった(C₂BT類およびC₃BT類の濃度はそれぞれ0.06~0.15, 0.07~0.15 wt%であった)。したがって、BTが検出されていないのは、分解率が1けた高いため生成しても分解したことによる可能性も考えられる。その上、水熱分解反応ではアルキル基を有する化合物が生成する可能性が高く¹⁴⁾、たとえBTが生成したとしてもその量は多くなかったものと推察される。逆に、アルキル-BT類はBTよりも容易に生成し、さらにBTよりも分解が困難であるため残留し、検出されたと考えられる。

DBT類についても、DBTが検出されなかったのは同様の理由によると考えられる。他方、アルキル-DBT類については、C₁DBT、C₂DBT、C₃DBT間で濃度に有意な差がなく、かつBT類と同程度の低濃度であった²⁾。前述のように、アルキル-BT類とDBT類では分解の容易さが大きく異なり、ビチューメンのアルカリ超臨界水熱処理ではアルキル-BT類は生成と分解が同時に進行していると考えられるが、アルキル-DBT類は分解が困難である。このことから、アルカリ水熱反応によりビチューメン(高分子含硫黄化合物)から始めに生成する低分子の硫黄化合物としてはBT類が多く、DBT類は少ないものと推察される。換言すると、別報¹⁾で報告したように、ビチューメンのアルカリ超臨界水熱処理によって4.6~4.7%の硫黄含有率

が半分程度まで低下するが、本研究の結果は反応条件を適切に制御することによってBT類の分解を促進し、その結果硫黄含有率をさらに低下させることが可能であることを示唆している。

4. まとめ

本報では、ベンゾチオフェン (BT) 類およびジベンゾチオフェン (DBT) 類のアルカリ水熱反応による分解性ならびに分解反応について検討を行った。その結果、アルカリ水溶液中では容易に分解が進行し、特に水素化脱硫ではBTよりも難分解性とされているDBTの分解もアルカリ水溶液中では進行するなど、水素ガス添加や特殊な触媒を用いずに硫黄化合物が分解することが明らかになった。これらの結果をまとめると以下のようである。

- (1) BT類およびDBT類は、熱的作用のみでは分解しない温度域のアルカリ熱水中で分解する。
- (2) アルカリ濃度の影響としては、ある濃度で残存率が最小となる極値を示し、それ以上の濃度で残存率は大きくなるという傾向を示した。また分解の容易さは、アルカリ水溶液の種類により影響を受け、KOH水溶液中での分解が最も容易であった。
- (3) 水の超臨界状態では反応圧力が高い方が分解反応は容易に進行した。この結果は、分解がイオン反応的に進行していることを示唆している。
- (4) BTおよびDBTの分解反応速度は反応温度の上昇により急激に増加した。反応物の濃度に依存する一次の反応とすると、BTとDBTあるいはNaOHとKOHで大きな相違はなく、見かけの活性化エネルギーは140～160 kJ・mol⁻¹であった。
- (5) BTおよびDBTの水熱分解では、反応により生ずる生成物が水素化脱硫法 (HDS) の場合と異っており、両者の反応機構が異なることが示唆された。また、見かけの活性化エネルギーの値も大きく相違しており、このことを支持していると考えられる。

(6) BTはDBTよりも分解が容易に進行し、またメチル基を有する硫黄化合物とメチル基を有さない硫黄化合物の分解の容易さを比較すると、メチル基を有さない硫黄化合物の方が容易に分解する。これらの傾向はHDSの場合と同様である。

References

- 1) Kishita, A., Takahashi, S., Kamimura, H., Miki, M., Moriya, T., Enomoto, H., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **45**, (6), 361 (2002).
- 2) Kishita, A., Takahashi, S., Kamimura, H., Miki, M., Moriya, T., Enomoto, H., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46**, (4), 215 (2003).
- 3) Hyne, J. B., Clark, P. D., Clarke, R. E., Koo, J., Greidanus, J. W., Tyrer, J. D., Verona, D., Rizek, C., *Int'l Conference on Heavy Crude and Tar Sands 2nd*, Caracas, 1984, p.404.
- 4) Katritzky, A. R., Murugan, R., Balasubramanian, M., Greenhill, J. V., Siskin, M., Brons, G., *Energy & Fuels*, **5**, (6), 823 (1991).
- 5) Katritzky, A. R., Barcock, R. A., Balasubramanian, M., Greenhill, J. V., Siskin, M., Olmstead, W. N., *Energy & Fuels*, **8**, (2), 498 (1994).
- 6) Olobunmi, M., Ogunsola, Berkowitz, N., *Fuel*, **74**, (10), 1485 (1995).
- 7) Kabe, T., Ishihara, A., Zhang, Q., Tsutsui, H., Tejima, H., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **36**, (6), 467 (1993).
- 8) Ma, X., Sakanishi, K., Mochida, I., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 218 (1994).
- 9) Moriya, T., Enomoto, H., *Polymer Degradation and Stability*, **65**, 373 (1999).
- 10) Gerdil, R., Lucken, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 213 (1965).
- 11) Owens, P. J., Amberg, C. H., *Adv. Chem. Ser.*, **33**, 182 (1962).
- 12) Houalla, M., Broderick, D. H., de Beer, V. H. J., Gate, B. C., Kwart, H., *Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.*, **22**, (3), 941 (1977).
- 13) Houalla, M., Broderick, D. H., Sapre, A. V., Nag, N. K., de Beer, V. H. J., Gate, B. C., Kwart, H., *J. Catal.*, **61**, 523 (1980).
- 14) Townsend, S. H., Abraham, M. A., Huppert, G. L., Klein, M. T., Paspek, S. C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 143 (1988).

要 旨

アルカリを添加した超臨界および亜臨界水中でのベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン類の分解挙動

木下 睦^{†1)}, 高橋 悟^{†1), †4)}, 金 放鳴^{†1)}, 山崎友紀^{†2)}, 守谷武彦^{†3)}, 榎本兵治^{†1)}

^{†1)} 東北大学大学院環境科学研究科, 980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉20

^{†2)} 大阪府立工業高等専門学校, 572-8572 大阪府寝屋川市幸町26-12

^{†3)} 東北電力(株)研究開発センター, 981-0952 仙台市青葉区中山7丁目2-1

^{†4)} (現在)(独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構 技術センター, 261-0025 千葉市美浜区浜田1丁目2番2号

超臨界水を用いたピチューメンのオンサイト改質における脱硫の促進を目的として、ベンゾチオフェン (BT) 類とジベンゾチオフェン (DBT) 類のアルカリ水熱反応による分解を検討した。BTおよびDBT類はアルカリ水熱処理で分解し、分解の容易さはアルカリ水溶液の種類および濃度により影響を受け、KOH水溶液中での分解が最も進行した。分解はある濃度で残存率が最小となる極値を示した。また、水の超臨界状態では反応圧力が高い方が分解は容易に進行した。BT類とDBT類の両方について、本研究で報告した水熱分解とこれまでに他の研究

者によって報告されている水素化脱硫法 (HDS) とで生成物が異なり、また見かけの活性化エネルギーも大きく相違しており、両分解法において反応機構が異なることが示唆された。BTはDBTよりも分解が容易に進行し、またメチル基を有する硫黄化合物とメチル基を有さない硫黄化合物の分解の容易さを比較すると、メチル基を有さない硫黄化合物の方が容易に分解する。これらの傾向はHDSの場合と同様であり、水熱分解の場合も化合物の分子構造の影響を受けることがわかった。

.....