

Titanium Dioxide Catalyzed Visible-Light-Induced Oxidation of Dibenzothiophene and Application to Desulfurization from Liquid Fuels

山内, 崇弘

<https://hdl.handle.net/2324/7443249>

出版情報 : Kyushu University, 2025, 博士 (理学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



氏 名	山内 崇弘		
論 文 名	Titanium Dioxide Catalyzed Visible-Light-Induced Oxidation of Dibenzothiophene and Application to Desulfurization from Liquid Fuels (酸化チタンが触媒するジベンゾチオフェンの可視光酸化反応及び液体燃料からの脱硫への応用)		
論文調査委員	主 査	九州大学	教授 徳永 信
	副 査	九州大学	准教授 谷 文都
	副 査	九州大学	准教授 内田 竜也
	副 査	神奈川工科大学	教授 村山 美乃

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

化石燃料の利用における環境負荷を低減するためには、燃料からの脱硫工程が必要不可欠である。しかし、ジベンゾチオフェン (DBT) をはじめとした難脱硫性硫黄化合物を十分に脱硫するためには、現行法でも高温・高圧といった厳しい条件を要する。その結果として、脱硫コストの高騰や、脱硫設備が不十分な国や地域では高濃度の硫黄化合物を含む燃料が流通しているという問題がある。これらの解決策として本研究では、室温・大気圧条件下で簡便に脱硫できる手法として市販の酸化チタンを触媒とした DBT の可視光酸化による燃料からの脱硫を検討した。酸化されたベンゾチオフェン-5,5-ジオキシド (DBTO₂) は抽出操作で燃料から除去できることが知られている。

モデル燃料は 5 vol%トルエンを含むシクロヘキサンに濃度が 500 ppm (2.7 mmol/L) となるように DBT を溶解させることで調製した。モデル燃料を用いた光酸化反応により、燃料中の DBT はジベンゾチオフェン-5-オキシド (DBTO) およびジベンゾチオフェン-5,5-ジオキシド (DBTO₂) に酸化され、その後のエタノールを用いた抽出プロセスによって除去された。複数種類の酸化チタンを用いた検討の結果、アナターゼ型の酸化チタンを用いた場合に最も高い触媒活性を示し、90%以上の DBT 転化率と DBTO₂ 収率を達成した。また詳細な分析により、酸化チタンの可視光応答性は反応系中で向上しており、そこにはモデル燃料中の溶媒及びそこから生じた酸化生成物が寄与していることが示唆された。芳香族化合物の添加が効果的であるが、シクロヘキサノールのように酸化されると芳香族化合物に変化するような物質も有効である。芳香族化合物で活性化された酸化チタンは、可視光領域にも吸収を持つように変化することも確認できた。この系で、単色光を用いて外部量子収率を測定すると、430 nm のときが最大で 15%となった。455, 470, 505 nm と波長が長くなるにつれて、低下する。さらに、実燃料への応用に向けた検討として DBT を 500 ppm 添加したガソリンを用いた検討を行ったところ DBTO₂ 収率は 40%程度であったが、添加剤としてジトラノールを DBT に対して 1 当量加えたところ活性は向上し、ガソリンを用いた検討では最大の DBTO₂ 収率 81%を達成した。

以上のように、元々、可視光領域では光触媒機能が発揮できない酸化チタンに、反応系中で芳香族化合物を作用させることによって、可視光での DBT 酸化反応を達成したことは、反応化学、有機化学、資源エネルギー化学分野において重要な業績と認められる。よって、本研究者は博士 (理学) の学位を受ける資格があるものと認める。