

[Regular Paper]

Pd-impregnated Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ Catalysts for Isomerization of Straight Light NaphthaKatsuya WATANABE^{†1)*}, Takahito KAWAKAMI^{†1)}, Koji BABA^{†1)}, and Takao KIMURA^{†2)}^{†1)} Research and Development Center, Cosmo Oil Co., Ltd., 1134-2 Gongendo, Satte, Saitama 340-0193, JAPAN^{†2)} International Cooperation Center, Cosmo Oil Co., Ltd., Shibaura Square Bldg.,
9-25 Shibaura 4-chome, Minato-ku, Tokyo 180-8564, JAPAN

(Received April 13, 2004)

Isomerization of light naphtha containing sulfur compounds was investigated over metal/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts, and the appearance of sulfur tolerance was discussed using the analysis of the metal distribution in the sulfur-tolerant isomerization catalysts. Although the isomerization activity of the conventional Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ catalyst decreased linearly in the presence of sulfur in the feed, the Pd-impregnated Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ catalyst, in which Pd was added to the Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ carrier, maintained stable isomerization activity even in the presence of high concentrations of sulfur. EPMA (Electron Probe Micro Analysis) investigation of the metal distribution indicated that a hybrid structure (Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Pd/Al₂O₃) was formed in the Pd-impregnated catalyst, and that the high sulfur tolerance of the catalyst originated in the desulfurization function of the Pd/Al₂O₃ particles formed in the catalyst. To investigate the effect of the Pd/Al₂O₃ particles, isomerization was carried out over a powder mixture of Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ catalyst and Pd/Al₂O₃ catalyst. Since the powder mixture catalyst also showed sulfur tolerance equal to the Pd-impregnated Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ catalyst, it was suggested that the Pd/Al₂O₃ particles supply hydrogen to the Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ particles in addition to catalyzing hydrodesulfurization. Moreover, the lifetime test showed that the sulfur tolerance of Pd-impregnated Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ catalyst was maintained in the long term, and that products with higher octane number could be obtained stably even from the isomerization of sulfur-containing light naphtha.

Keywords

Sulfated zirconia alumina catalyst, Platinum catalyst, Palladium catalyst, Light naphtha, Skeletal isomerization, Sulfur tolerance

1. 緒 言

硫酸-ジルコニア (SO₄²⁻/ZrO₂) は高い酸性を有する固体酸触媒としてよく知られており、様々な固体酸反応への適用が多くの研究者によって試みられてきた¹⁾²⁾。特に、SO₄²⁻/ZrO₂触媒はペンタン、ヘキサンに代表される軽質直鎖状パラフィンの異性化反応に高い活性を示し、さらにPtを活性促進剤として添加すると、触媒にたい積するカーボンの除去が促進されると同時に、極めて高い異性化活性が得られることが報告されている³⁾。

石油精製では原油を常圧蒸留装置にて処理し、様々な石油製品を得るが、その中の製品の一つにライトナフサがある。ライトナフサは炭素数4~6の低沸点ガソリン基材として利用されているが、ペンタン、ヘキサンの直鎖状炭化水素を多く含有しており、オクタン価が低く、ガソリン規格の面から配合量が制限されてしまう欠点がある。しかし、ライトナフサに含まれる

直鎖状パラフィンはいソパラフィンへと骨格異性化することによってオクタン価が上昇し、ガソリン製造上利用しやすい基材(アイソメレート)へと変換することができるため、ライトナフサの異性化技術は石油精製におけるオクタン価向上の重要な一手段となっている⁴⁾⁵⁾。また、アイソメレートは実質的に硫黄分、芳香族分、オレフィン分を含有せず、地球環境問題およびガソリン品質規制の面から、今後ますます需要が増大すると考えられている⁶⁾。

しかし、常圧蒸留装置から留出するライトナフサには少なからず硫黄分が存在し、異性化反応に使用する前に原料から硫黄分を完全に除去する必要があった。これは異性化触媒に使用されている金属の水素化能力が、硫黄分のたい積により低下して触媒上にカーボンが蓄積するためである。これまでライトナフサの異性化触媒として、クロリドアルミナ触媒、金属ゼオライト触媒、硫酸-ジルコニア触媒の3種類の触媒が商業的に利用されている⁷⁾が、いずれの触媒においても原料中の硫黄分は触媒毒として作用し、異性化活性を低下させる要因となっている。特に、クロリドアルミナ触媒は最も低温で異性化反応が進行し、高オクタン価のアイソメレートが得られるという利点を

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: Katsuya_watanabe@cosmo-oil.co.jp

有するが、硫黄分や水分等の原料不純物に非常に鋭敏であるという欠点もまた抱えている。また、金属ゼオライト触媒は原料不純物に対してある程度の耐性を有することが報告されている^{8),9)}が、熱力学的平衡上不利な高温で異性化触媒を使用するために、生成油中の異性体の形成が平衡により抑制される欠点がある¹⁰⁾。我々は既に、活性金属としてPdを用いたPd/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃触媒が水素化脱硫と異性化反応の二つの機能を併せ持つことを見出し、優れた耐硫黄性を有することを報告している^{11),12)}。しかし、原油の常圧蒸留処理によって得られるライトナフサ中の硫黄分は数百 mass ppm に達するため、より耐硫黄性の高い異性化触媒が商業的利用上、効果的であると考えられる。

そこで本研究では、原料中の硫黄分が金属/SO₄²⁻/ZrO₂触媒に与える影響について検討すると同時に、高濃度の硫黄分を含有するライトナフサでも安定的な異性化活性が発現する触媒について検討した。さらに、優れた耐硫黄性を有する異性化触媒のEPMA (Electron Probe Micro Analysis) 結果から脱硫反応と異性化反応の両方に活性を示す耐硫黄性異性化触媒の特殊な金属分布を明らかにすることができたので報告する。

2. 実 験

2.1. 触媒調製

2.1.1. Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ 触媒の調製

異性化触媒の調製は、市販水酸化ジルコニウム（第一稀元素化学工業製）に、1 N 硫酸水溶液で硫酸を担持し、さらに塩化白金酸 (H₂PtCl₆·6H₂O) 水溶液を用いてPtを含浸担持することで、Pt/SO₄²⁻/Zr(OH)₄を得た。乾燥後、市販アルミナバインダー（触媒化成工業製、AP-1）で混練りし、直径1.6 mmの円柱状に押し出し成型を行った。押し出したペレットは120℃で乾燥した後、長さを2~4 mmに揃え、空气中600℃にて焼成することにより、Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃の触媒ペレットを得た。この触媒のPt含有量はドライベースで0.5 mass%、アルミナバインダー含有量は10 mass%とした。

2.1.2. Pd 担持 Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ 触媒の調製

Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃を担体として、塩化パラジウム (PdCl₂) の希塩酸水溶液にてPdを含浸担持した後、空气中450℃で焼

成し、Pd 担持 Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃の触媒ペレットを得た。Pdの担持量はドライベースで0.1~0.5 mass%とした。

2.1.3. Pd/Al₂O₃ の調製

γ-Al₂O₃担体（円柱状ペレット）に塩化パラジウム (PdCl₂) の希塩酸水溶液にてPdを含浸担持した後、空气中450℃で焼成し、Pd/Al₂O₃の触媒ペレットを得た。Pdの担持量はドライベースで6 mass%とした。

2.2. 異性化反応

異性化触媒は、200℃にて3時間還元処理を行った後、ライトナフサの異性化反応に供した。反応は高圧流通系反応装置を用い、圧力3.1 MPa、水素/炭化水素比2 mol/mol、液空間速度 (LHSV) 1.5 h⁻¹、反応温度195~220℃にて行った。なお、用いた原料ライトナフサは硫黄分含有量の異なる4種類のライトナフサを使用した (Table 1)。生成物の組成解析はFIDガスクロマトグラム (カラム: GLサイエンス製、CP-Sil PONA CB for ASTM D 5134-90, 50 m × 0.21 mm) にて行った。また、生成物中の硫黄分の測定はISO/FDIS3012法に準拠し、5%の炭酸水素ナトリウム水溶液 (NaHCO₃) にて生成油中の硫化水素を洗浄した後、蛍光発光法 (三菱化学製、TS-100) にて行った。

触媒の異性化活性は、ライトナフサに含まれるC₅留分の異性体率 (*i*-C₅ ratio (%)) = isopentane/(isopentane + pentane) × 100 にて評価した。

2.3. EPMA 測定

触媒中の金属所在位置を同定するため、EPMA (日本電子製、JXM-8600-MX) 測定により、金属のマッピングを行った。測定試料は任意に触媒ペレットを取り出し、メタメチルアクリル (MMA) の樹脂に包埋した後、包埋した試料を研磨し、カーボン蒸着を行うことにより得た。EPMA測定は加速電圧20 kV、試料電流1 × 10⁻⁷ Aにて行った。なお、金属のマッピングはZr, Al, Pt, Pdの4元素とした。

3. 結果と考察

3.1. Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ 触媒の耐硫黄性

Fig. 1に、Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃触媒を用いて硫黄濃度の異なるライトナフサを異性化したときのC₅異性体率の経時変化を

Table 1 Feed Properties

	Feed-1	Feed-2	Feed-3	Feed-4
Property				
Density (@15/4)	0.6603	0.6596	0.6584	0.6515
Sulfur [mass ppm]	30	81	160	490
Nitrogen [mass ppm]	< 1	< 1	< 1	< 1
GC-RON (C ₅ ⁺)	65	66	67	67
<i>i</i> -C ₅ ratio [mass%]	39.4	40.0	40.9	40.1
22DMB selectivity [mass%]	1.0	1.1	1.3	0.9
Components [mass%]				
C ₃ , C ₄	3.0	2.4	1.6	1.3
C ₅	40.0	42.5	46.4	52.0
C ₆	39.4	38.0	35.8	36.6
C ₇ ⁺	7.0	6.5	5.6	1.0
Benzene	2.6	2.6	2.6	1.7
Naphthenes	8.0	8.0	8.0	7.5

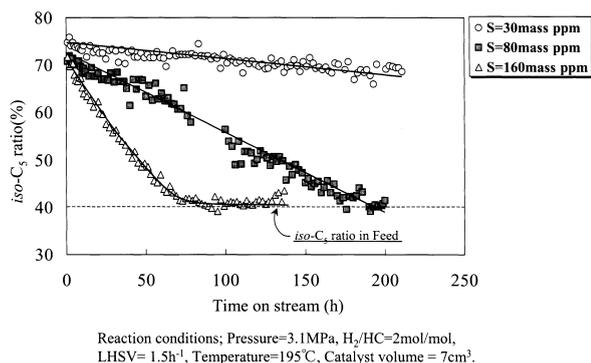


Fig. 1 Isomerization of Sulfur-containing Light Naphtha over Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ Catalyst

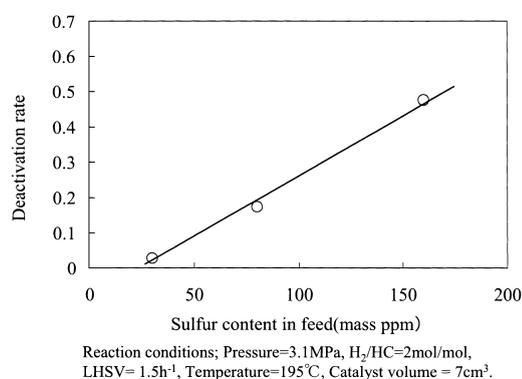


Fig. 2 Relationship between Sulfur Content in Feed and Deactivation Rate over Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ Catalyst

示す。いずれの硫黄濃度のライトナフサを用いた異性化反応でも反応初期は70%以上のC₅異性体率が得られるが、その異性化活性は原料硫黄濃度に大きく依存し直線的に低下した。硫黄濃度が30 mass ppmの場合は反応開始200時間後でも約68%のC₅異性体率を示すのに対し、80 mass ppmでは180時間後に、さらに硫黄濃度の高い160 mass ppmの原料では75時間後に生成油のC₅異性体率は原料と同じ40%となり、異性化活性が消失した。また、80 mass ppmの原料を用いた異性化反応において、生成油に含まれる硫黄分は、反応初期においては1 mass ppm以下であったが、200時間後では原料と同じ80 mass ppmの硫黄分が確認された。これは硫黄分160 mass ppmの原料を用いた異性化反応でも同様であり、異性化活性の消失に従い、原料と同量の硫黄濃度が検出されることが分かった。これらの結果から、Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃触媒では原料中の硫黄分がPtにたい積し、たい積許容量を越えると異性化活性が完全に消失し、原料と同濃度の硫黄分が検出されるものと考えられる。したがって、Fig. 1におけるPt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃触媒のC₅異性体率の経時変化は残存活性金属サイト数と関連していると考えられる。

Fig. 2は、Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃触媒における原料硫黄濃度と異性化活性の劣化度の相関性について示した。単位時間あたりのC₅異性体率の低下度は原料中の硫黄濃度に対して1次であ

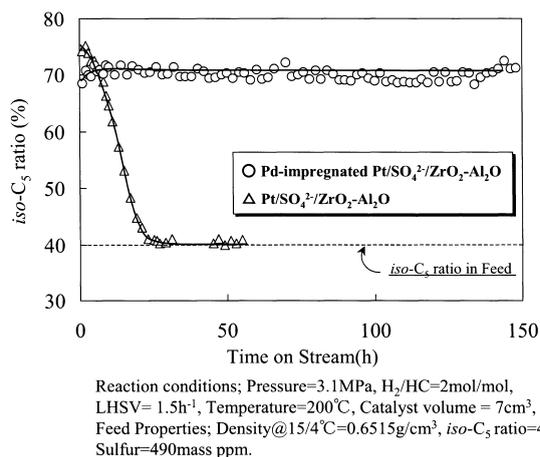


Fig. 3 Isomerization of High Sulfur Content Light Naphtha over Pd-impregnated Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ Catalyst

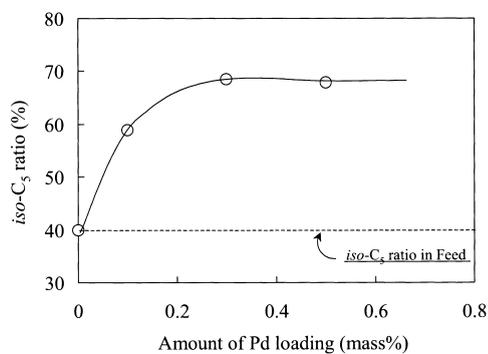
り、硫黄濃度が増加すると異性化活性の劣化度は直線的に増大することがわかる。一般的に金属/SO₄²⁻/ZrO₂系触媒では、水素引き抜きの活性サイト(金属)、異性化活性サイト(酸点)の二元機能で異性化反応が進行する¹³⁾が、本反応系のように連続的に硫黄分が供給される原料の場合には金属が硫黄分により被毒され、水素引き抜き能力が消失するために異性化反応が進行しなくなる¹⁴⁾。しかし、Fig. 2に示すように原料中の硫黄濃度が25 mass ppm以下の場合には、硫黄分がPtに吸着しても雰囲気水素により硫黄分は硫化水素へと変換され、Ptから脱離するために触媒は硫黄分により被毒されないものと推察される¹⁵⁾。しかし、本実験のように、30 mass ppm以上の硫黄濃度では吸着硫黄分の脱離よりも供給される硫黄分が多くなるため、硫黄分のたい積によって活性金属サイトが消失し、異性化反応が阻害されるものと考えられる。

3.2. Pd担持Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃触媒の耐硫黄性

既に前報で報告している¹¹⁾ように、主活性金属としてPdを用いたPd/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃触媒は、硫黄分含有ライトナフサの異性化反応に耐硫黄性を示し、パラフィンの異性化と硫黄分の水素化脱硫の両反応に活性を示す。そこで、Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃触媒にさらにPdを担持し、耐硫黄性の改善を試みた。Fig. 3に、0.5 mass%のPdを担持したPd担持Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃触媒による異性化反応結果を示す。なお、本試験の原料には常圧蒸留装置から留出するライトナフサを直接サンプリングした高濃度の硫黄分を含有するFeed-4を用いた。Pd担持を行わないPt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃触媒は反応開始直後に急激に異性化活性が低下し、反応開始25時間で原料と同等の約40%のC₅異性体率を示し、異性化活性の消失が確認されたが、Pd担持Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃触媒では、150時間経過後も約70%のC₅異性体率が安定的に得られた。また、反応中、生成油中の硫黄濃度は1 mass ppm以下であり、脱硫反応も同時に進行していることが分かった。Fig. 1に示したように、原料中の硫黄濃度が30 mass ppm以上の場合には、Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃触媒の異性化活性は直線的に低下し、Pt上に硫黄分がたい積していくことから、高濃度硫黄分を含有するライトナフサの異性化反応における耐硫黄性の向上は担持したPdが関与している

ことが明らかである。そこで、Pd の効果を詳細に調べるため、Pd の担持量を変えた Pd 担持 $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒を調製し、高濃度硫黄分を含有するライトナフサの異性化反応を行った。本試験における生成油の解析は異性化活性が一定となる 100 時間後に行った。結果を Fig. 4 に示す。0.1 mass% の Pd を $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒に担持することで、異性化活性は飛躍的に向上し、約 59% の C_5 異性体率が得られることが分かった。さらに担持量を増加させると、0.3 mass% の Pd 担持で異性化活性は最大の約 70% を示し、0.5 mass% の Pd を担持した時は 0.3 mass% の時とほぼ同等であることが分かった。本反応条件における C_5 異性体率の熱力学的平衡値は約 74%¹⁶⁾ であることから、過剰に Pd を担持しても、平衡の制約によって生成油中の異性体の形成が抑制されるものと考えられる。これらの結果から、 $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒への Pd 添加は、少量でも耐硫黄性を大きく改善させ、また 0.3 mass% の Pd 担持が最も効果的であることが分かった。

さらに、担持した Pd の所在位置を同定するため、0.5 mass% の Pd を担持した Pd 担持 $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒の EPMA 測定を行った。同一視野における金属マッピング結果を Fig. 5 に示す。Zr と Al の金属マッピング結果から、 Al_2O_3 粒子は ZrO_2 粒子間の空げきに存在し、バインダーとして機能していることが確認された。また、Pt は ZrO_2 粒子が存在する場所で強く観察され、 Al_2O_3 粒子が存在する場所ではほとんど確認されなかった。したがって、Pt は主に ZrO_2 上に担持されており、触媒調製の初期工程で形成された $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 粒子



Reaction conditions; Pressure=3.1MPa, $\text{H}_2/\text{HC}=2\text{mol/mol}$, $\text{LHSV}=1.5\text{h}^{-1}$, Temperature=200°C, Catalyst volume = 7cm³, Feed Properties; Density@15/4°C=0.6515g/cm³, iso-C₅ ratio=40.1%, Sulfur=490mass ppm.

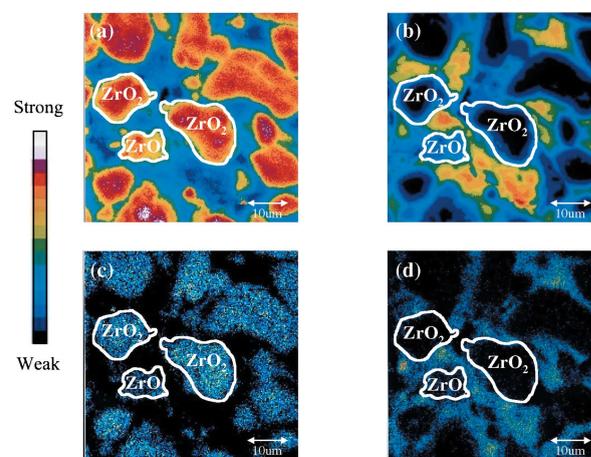
Fig. 4 Relationship between Amount of Pd Loading and $i\text{-C}_5$ Ratio in Isomerization Using Pd-impregnated $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalyst

として存在することが分かった。一方、Pd は Pt の存在場所とは逆であり、 ZrO_2 上には存在せず、 Al_2O_3 が強く分布する場所と一致し、 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を形成していることが明らかとなった。 $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ を担体として Pd を含浸する際、含浸液中で Pd は $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ のアニオンとして存在している。一方、担体中の $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 粒子は硫酸の強い電子吸引力によって負に帯電しており、 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ は $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 粒子の表面電荷と反発するため、アルミナ粒子に担持されたと考えられる。これらの結果から、Pd 担持 $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒では、 $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 粒子と $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子が超近傍に隣接するハイブリッド型構造 ($\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$) を有していることが分かった。

3.3. $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の混合触媒の耐硫黄性評価

高濃度の硫黄分を含有するライトナフサ異性化反応における $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の効果を確認するため、Table 2 に示す触媒を調製し、異性化活性評価を行った。結果を Fig. 6 に示す。 $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒と $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒をペレットにて混合した物理混合触媒では、どの温度領域においても C_5 異性体率は原料と同等の 40% であり、異性化反応は進行しないことが分かった。しかし、 $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒と $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒をそれぞれ破碎混合した粉体混合触媒は、Pd 担持 $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒とほぼ同等の異性化活性が得られ、優れた耐硫黄性を有することが分かった。

そこで、粉体混合触媒の粒子径と金属所在位置を明らかにす



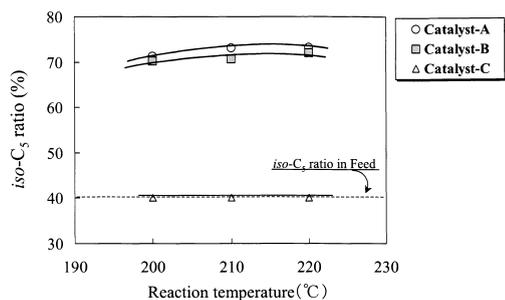
(a) Zr mapping, (b) Al mapping, (c) Pt mapping, (d) Pd mapping.

Fig. 5 EPMA Image of Pd-impregnated $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalyst

Table 2 Powder Mixture Catalysts

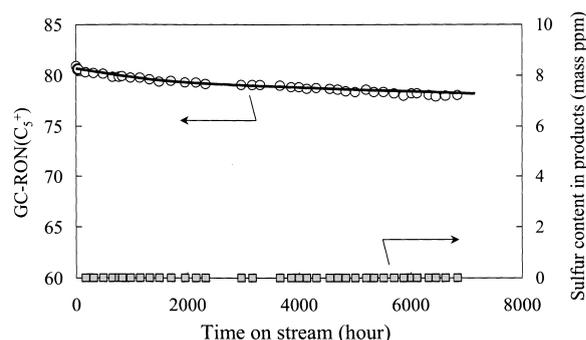
Catalyst	Shape	Mixture ratio [mass %]		Comments
		A ^{a)}	B ^{b)}	
Catalyst-A	Pellet	—	—	Pd-impregnated $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
Catalyst-B	Powder	90	10	Powder mixture of $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$
Catalyst-C	Pellet	90	10	Granular mixture of $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$

a) $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. b) $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$.



Reaction conditions; Pressure=3.1MPa, $H_2/HC=2\text{mol/mol}$, LHSV= 1.5h^{-1} , Temperature=200°C, Catalyst volume = 7cm^3 , Feed Properties; Density@15/4°C= 0.6515g/cm^3 , iso-C₃ ratio=40.1%, Sulfur=490mass ppm.

Fig. 6 Isomerization of Sulfur-containing Light Naphtha over Powder Mixture Catalysts



Reaction conditions; Pressure=3.1MPa, $H_2/HC=2\text{mol/mol}$, LHSV= 1.5h^{-1} , Temperature=200°C, Catalyst volume = 30cm^3 , Feed Properties; Density@15/4°C= 0.6515g/cm^3 , GC-RON(C₅⁺)=67, Sulfur=490mass ppm.

Fig. 8 Lifetime Test of Pd-impregnated Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ Catalyst

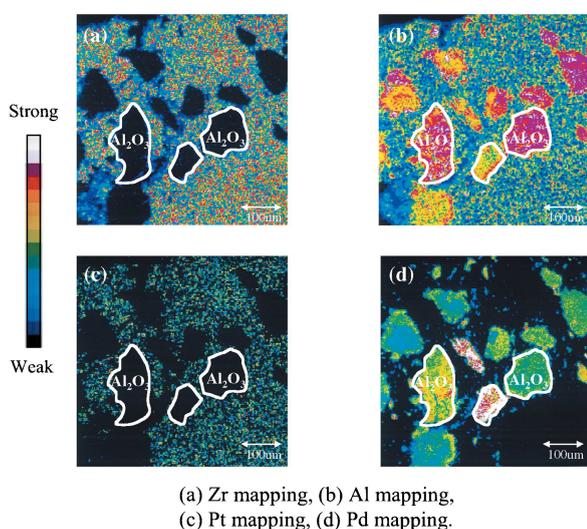


Fig. 7 EPMA Image of Powder Mixture Catalyst

るため、EPMA分析による金属マッピングを行った。結果をFig. 7に示す。粉体混合したPd/Al₂O₃の粒子径は10~200 μmであり、Pd担持Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃触媒よりも大きい⁸、金属所在位置は同じ傾向を示している。すなわち、ZrとPtの金属分布とAlとPdの金属分布とが一致しており、金属の移動は認められず、Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃粒子とPd/Al₂O₃粒子とが独立して存在することが明らかとなった。Qianらは貴金属担持Al₂O₃触媒が硫黄分の脱硫反応に高い触媒活性を示すことを報告している¹⁷⁾。ライトナフサ中の硫黄分は沸点の低いチオール類(RSH)とスルフィド類(RSR)が主であり¹⁸⁾、これら硫黄分の脱硫は比較的進行しやすい¹⁹⁾。したがって、粉体混合した触媒中のPd/Al₂O₃粒子はライトナフサに含まれる硫黄分を容易に脱硫できると考えられる。

しかし、前項で述べたように、Pt/SO₄²⁻/ZrO₂触媒は原料中の硫黄分に対して非常に鋭敏であり、Ptへの硫黄分の吸着によって異性化活性が急速に消失する。粉体混合触媒中のPd/Al₂O₃粒子は原料に含まれる硫黄分を選択的に脱硫すると考えられるが、水素化脱硫反応により発生した硫化水素と一部の未脱硫

の硫黄分はPt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃粒子に接触し、異性化活性の低下を引き起こすことが予想される。しかし、粉体混合触媒は高濃度の硫黄分を含有するライトナフサの異性化反応で高い活性を示したことを考えると、Pd/Al₂O₃は脱硫活性を示すと同時に、Pt/SO₄²⁻/ZrO₂粒子への原子状水素の供給も行っており^{20,21)}、Pt/SO₄²⁻/ZrO₂粒子中のPtへの硫黄分の吸着を抑制するかあるいは吸着硫黄分の脱離を加速していると推定される。

同様に、Pd担持Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃触媒中に形成されたより粒子の小さいPd/Al₂O₃粒子も隣接するPt/SO₄²⁻/ZrO₂粒子へ水素供給を行い、本来Pt/SO₄²⁻/ZrO₂粒子中のPtが備えているパラフィンの脱水素能力とカルベニウムイオンの水素化能力の両方を保持するために安定的でかつ高い異性化活性が発現したと考えられる。しかし、このPd/Al₂O₃粒子による耐硫黄性向上の効果はPt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ペレットとPd/Al₂O₃ペレットの物理混合触媒では確認されなかったことから、高い耐硫黄性を得るためには触媒ペレット中でのPd/Al₂O₃の形成が必須であり、なおかつPt/SO₄²⁻/ZrO₂粒子とPd/Al₂O₃粒子が微粒子で接触していることが不可欠であると考えられる。

3.4. Pd担持Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃触媒の長期寿命試験

触媒ペレット中にPd/Al₂O₃が形成されたPd担持Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃触媒が優れた耐硫黄性を示すことが明らかとなったため、高濃度硫黄分を含有するライトナフサを用いて、0.5 mass%のPdを担持した耐硫黄性異性化触媒の長期寿命試験を行った。なお、反応条件は反応温度200°Cで固定とし、生成油のオクタン価と硫黄分を分析した。寿命試験結果をFig. 8に示す。反応開始7000時間後まで、異性化活性の急激な低下は認められず、オクタン価の向上した生成油が安定的に得られることが分かった。また、生成油中の硫黄分も1 mass ppm以下を推移しており、脱硫機能も低下しないことが分かった。本結果からPd担持Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃触媒の耐硫黄性は長期に渡って持続し、また触媒ペレット内に形成されたPd/Al₂O₃粒子はPtへの硫黄分を抑制し、Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃粒子のもつ異性化能力を長期に渡って維持させることが可能であると分かった。

4. 結 言

硫黄分含有ライトナフサの異性化反応において、金属と触媒活性との相関性について検討した。Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃触媒における異性化活性の劣化度は原料中の硫黄濃度に1次に比例することが分かった。また、生成油中の硫黄分は異性化活性の消失に伴い原料と同等の硫黄濃度が検出される。しかし、Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃触媒にPdを担持した触媒は、高濃度の硫黄分を含有するライトナフサの異性化においても高い異性化活性を示すことが分かった。この耐硫黄性はPt/SO₄²⁻/ZrO₂粒子とPd/Al₂O₃粒子が近傍に隣接したハイブリッド構造(Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Pd/Al₂O₃)を形成していることに起因しており、Pd/Al₂O₃粒子の水素化脱硫作用が硫黄分存在下での異性化反応を維持させていることが分かった。さらに、Pd/Al₂O₃粒子は原料中の硫黄分の脱硫機能に加え、Pt/SO₄²⁻/ZrO₂粒子への原子状水素の供給機能も有していることが示唆された。また、ハイブリッド構造を有する耐硫黄性異性化触媒の長期寿命試験結果から、本触媒の異性化活性と脱硫機能の両方は長期に渡って安定的に維持されることが明らかとなった。

謝 辞

なお、本研究は経済産業省の補助金による(財)石油産業活性化センターの石油産業高度化技術開発事業の一環として行われたものである。

References

- 1) Shimizu, K., Sunagawa, T., Vera, C. R., Ukegawa, K., *Appl. Catal. A: General*, **206**, 79 (2001).
- 2) Saito, K., Sparks, D. E., Keogh, R. A., Davis, B. H., *Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.*, **44**, (4), 439 (1999).
- 3) Hosoi, T., Shimizu, T., Itoh, S., Baba, S., Takaoka, H., Imai, T., Yokoyama, N., *ACS Div. Petrol. Chem.*, **33**, 562 (1988).
- 4) Cusher, N. A., Xarchy, A. S., Sager, T. C., Reno, M. E., *NPRA Annual Meeting*, AM-90-35 (1990).
- 5) Kucher, P. J., Bricker, J. C., Reno, M. E., Haizmann, R. S., *Fuel Processing Technology*, **35**, (1-2), 183 (1993).
- 6) Larive, J. F., *Hydrocarbon Engineering*, **6**, 15 (2001).
- 7) Cleveland, M. J., Gosling, C. D., *NPRA Annual Meeting*, AM-99-29 (1999).
- 8) Jao, R. M., Lin, T. B., Chang, J. R., *J. Catal.*, **161**, 222 (1996).
- 9) Hancsók, J., Halló, A., Valkai, I., Szauer, G., Kalló, D., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **142**, 863 (2002).
- 10) Kouwenhoven, H. W., Langhout, W. C., *Chem. Eng. Progr.*, **67**, (4), 65 (1971).
- 11) Watanabe, K., Kawakami, T., Baba, K., Oshio, N., Kimura, T., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **47**, (2), 143 (2004).
- 12) Cosmo Oil Co., Ltd., Kokai Tokkyo Koho JP2001-353444A; Cosmo Oil Co., Ltd., Kokai Tokkyo Koho JP 2002-301372A.
- 13) Matsuhashi, M., Shibata, H., Nakamura, H., Arata, K., *Appl. Catal. A: General*, **187**, (1), 99 (1999).
- 14) Arribas, M. A., Marquez, F., Martinez, A., *J. Catal.*, **190**, (2), 309 (2000).
- 15) Song, C., *Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.*, **43**, (2), 301 (1998).
- 16) Kimura, T., Shimizu, T., Imai, T., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **47**, (3), 179 (2004).
- 17) Qian, W., Yoda, Y., Hirai, Y., Ishihara, A., Kabe, T., *Appl. Catal. A: General*, **184**, (1), 81 (1999).
- 18) Watanabe, K., Baba, K., Kawakami, T., Kimura, T., The 4th Middle East Refining & Petrochemicals Conference and Exhibition, TEC112, (2003).
- 19) Ishihara, A., *CCT Journal*, **45**, (9), 8 (1994).
- 20) Ebitani, K., Tsuji, J., Hattori, H., Kita, H., *J. Catal.*, **135**, 609 (1992).
- 21) Nakamura, I., Zang, A., Fujimoto, K., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **94**, 464 (1995).

要 旨

直留ライトナフサの異性化用 Pd 担持 Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ 触媒渡辺 克哉^{†1)}, 川上 敬士^{†1)}, 馬場 浩二^{†1)}, 木村 孝夫^{†2)}^{†1)} コスモ石油(株)中央研究所, 340-0193 埼玉県幸手市権現堂 1134-2^{†2)} コスモ石油(株)海外技術協力センター, 180-8564 東京都港区芝浦 4-9-25 芝浦スクエアビル

硫黄分を含有するライトナフサの異性化反応を金属/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃触媒を用いて行い, EPMA (Electron Probe Micro Analysis) による金属濃度分布から耐硫黄性の発現について検討した。

Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃触媒の異性化活性は原料中に硫黄分が存在すると時間とともに直線的に低下するが, Pdを担持したPt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃触媒は, 高濃度の硫黄分を含有するライトナフサの異性化反応でも安定して高い異性化活性を示すことが分かった。EPMAによる金属濃度分布の結果から, この触媒はPdが選択的にAl₂O₃粒子に担持されたハイブリッド構造(Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Pd/Al₂O₃)を形成しており, 高い耐硫黄性は触

媒中に形成されたPd/Al₂O₃粒子の脱硫機能に起因していることが分かった。さらに, Pd/Al₂O₃粒子の効果を説明する目的で, Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃触媒とPd/Al₂O₃触媒とを粉碎混合した触媒の耐硫黄性についても同様の異性化試験を行った。粉碎混合した触媒でもPd担持Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃触媒同様に高い耐硫黄性を示すことから, Pd/Al₂O₃粒子は脱硫機能を有すると同時にPt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃粒子への水素供与機能も有していることが示唆された。さらに, 寿命試験結果からPd担持Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃触媒の耐硫黄性は長期間に渡って維持され, 安定的な異性化生成油が得られることを明らかにした。