

[Research Note]

Deactivation of Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ Catalyst with Sulfur Compounds and Preventive MeasuresTakao KIMURA*^{†1)}, Nobuyasu OHSHIO, Takahito KAWAKAMI, and Katsuya WATANABE

Research and Development Center, Cosmo Oil Co., Ltd., 1134-2 Gongendo, Satte, Saitama 340-0193, JAPAN

(Received November 26, 2003)

Hydrodesulfurization of feed oil stocks is essential for the industrial isomerization process of light naphtha, because the isomerization catalysts are deactivated by small amounts of sulfur compounds. In this study, the deactivation of Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ catalyst by various sulfur compounds was examined, and reactions to suppress the deactivation were proposed. Various sulfur compounds caused rapid deactivation of Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ catalyst, in the order of (*n*-C₃)₂S₂ >> Et-S-Me >> *i*-C₃SH > H₂S. The order of deactivation seems to depend on the adsorption of the sulfur compound on the active site. In order to suppress deactivation of the isomerization catalyst, a two reactor process combining hydrodesulfurization (HDS) and isomerization was examined. HDS followed by Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ catalyst isomerization showed stable activity for light naphtha with relatively high sulfur content.

Keywords

Platinum catalyst, Sulfated zirconia catalyst, Isomerization, Light naphtha, Sulfur compound, Sulfur poisoning

1. 緒 言

自動車ガソリン燃料における最近の世界的な環境規制強化の中、ライトナフサ異性化プロセスは今後の環境対応ガソリン基材製造プロセスの一つとして注目を集めている。特に、ガソリンの硫黄含有量を 10 massppm 以下にしようとする FCC (fluid catalytic cracking: 流動接触分解) ガソリンの脱硫が不可欠となり、これに伴うオクタン価低下が避けられない。異性化ガソリンは、硫黄がほとんどなく、また軽質パラフィンからなることからオクタン価補償基材として最適であると考えられており、ここに来てライトナフサ異性化装置の建設が世界的に進んでいる¹⁾。

一方、工業的なライトナフサ異性化触媒としては、これまで白金/塩素化アルミナ (Pt/Cl⁻/Al₂O₃) 触媒および白金/ゼオライト (Pt/Zeolite) 触媒が用いられていたが、最近、白金/硫酸根ジルコニア (Pt/SO₄²⁻/ZrO₂) 触媒が注目されている。その特長は、Pt/Cl⁻/Al₂O₃ 触媒 (低温型) に比べ有機塩素化合物の添加および原料の厳重な脱水前処理装置が不要であることと、Pt/Zeolite 触媒 (高温型) よりも低い反応温度で高い生成油オクタン価が得られることである^{2)~4)}。

しかし、中東系の高濃度の硫黄分を含有するライトナフサ原料を用いる場合、上記現行のいずれの触媒とも原料油中の硫黄

化合物により一時被毒されるため²⁾、工業プロセスでは前処理装置として原料ナフサの水素化脱硫装置が付設され、異性化原料油としてその硫黄含有量は制限されている。

本報告は、Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ 触媒について原料油中の硫黄化合物に対する被毒影響を把握し、この硫黄被毒を回避する方法についてその可能性を検討した。

2. 実験方法**2.1. 触媒調製**

Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ 触媒は、オキシ塩化ジルコニウムから得られた水酸化ジルコニウムの乾燥品に、塩化白金酸水溶液 (H₂PtCl₆·6H₂O) を用い Pt 担持量として 0.5 mass% を含浸担持乾燥後、さらに 1 N 硫酸水溶液で処理して、乾燥、空气中 600°C 焼成した後、成型破碎して触媒粒子径を 12~32 mesh に調製した⁵⁾。また、水素化脱硫触媒は CoMo/Al₂O₃ 系の市販脱硫触媒を用いた。

2.2. 原料油調製

各種ライトナフサ原料油は、製油所の常圧蒸留装置から直接得られる直留ナフサをマーロックス装置に通して、チオール類を抽出したマーロックスナフサ (M/X ナフサ) および水素化脱硫装置から得られた脱硫ナフサである。硫黄化合物の添加モデル原料油は、ナフサ中に含まれる硫黄化合物の詳細分析および蒸留沸点範囲を考慮して、プロパン-2-チオール (*i*-C₃SH)、エチルメチルスルフィド (Et-S-Me) およびジプロピルジスルフィド ((*n*-C₃)₂S₂) が単独に含まれる原料として、特級品ペンタン (*n*-C₅) にそれぞれ硫黄分として 217, 37 および 10 massppm 添加した混合原料油を用いた。高硫黄濃度モデル原

* To whom correspondence should be addressed.

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

^{†1)} (Present) International Cooperation Center, Cosmo Oil Co., Ltd., Shibaura Square Bldg., 4-9-25 Shibaura, Minato-ku, Tokyo 180-8564, JAPAN

Table 1 Feedstock Properties

		Straight naphtha	Merox naphtha	HDS naphtha
Component	[vol%]			
C ₄		4.6	4.2	0.1
C ₅		48.4	48.3	38.4
C ₆		42.5	42.9	60.6
C ₇		4.3	4.4	0.9
C ₈ ⁺		0.2	0.2	0.0
total		100.0	100.0	100.0
Naphthenes	[vol%]	5.9	5.9	9.6
Aromatics	[vol%]	1.2	1.2	2.4
Sulfur	[massppm]	438	109	3
Water	[massppm]	40	44	19
RON		68.0	67.9	65.2

料油は脱硫ナフサにジメチルジスルフィド (DMDS) を約 0.2 mass% 添加して調製した。

2.3. 実験方法

反応実験は固定床流通式反応装置を用いて水素高圧下で行い、反応には通常 99.99% の高純度水素を使用した。なお、硫化水素 (H₂S) の影響の検討においては、異性化反応器出口濃度が上記有機硫黄化合物の 4 倍以上に匹敵する 930 volppm 硫化水素を含有する水素混合ガスを用いた。触媒は、マッフル炉型焼成炉で 450℃ で 7h の乾燥処理を施したものを反応管に充填し、常圧、300℃、3h の水素還元処理を行った後に反応に用いた。反応生成物は反応開始 3 時間後から採取してガスクロにて分析した。また、2 塔式異性化反応実験では、異性化触媒反応管の前段に脱硫触媒反応管を連結して行った。

3. 結果および考察

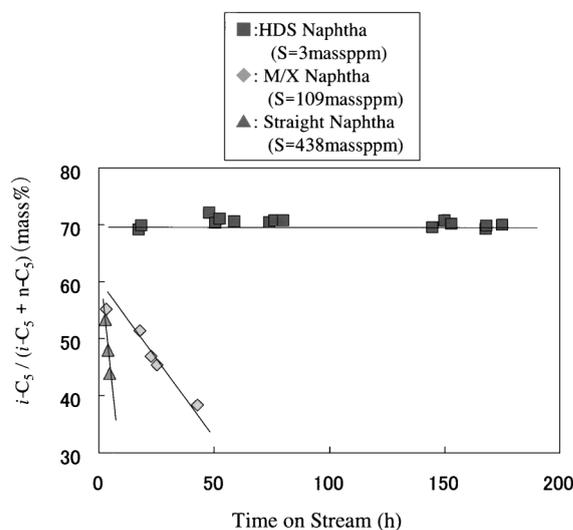
3.1. 各種ライトナフサ原料油の異性化反応性

各種ライトナフサ原料油の分析結果を Table 1 に、また Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ 触媒を用いて温度 187℃、圧力 3.18 MPa、LHSV 2.9 h⁻¹、H₂/Oil 2 mol/mol の反応条件で得られた結果を Fig. 1 にそれぞれ示す。硫黄含有量が 3 massppm の水素化脱硫ナフサでは極めて安定な異性化活性を示したが、硫黄含有量がそれぞれ 109 massppm および 438 massppm の M/X ナフサおよび直留ナフサでは硫黄含有量の多い順に急激な活性劣化が見られた。これら原料ナフサ中の硫黄タイプ分析を行った結果、直留ナフサにはチオール (R-SH) が、M/X ナフサではジスルフィド (R-SS-R) が主として含まれていることが分かった (Table 2)。

3.2. ペンタン異性化における各種硫黄化合物の被毒効果

そこで、硫黄化合物の種類が Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ 触媒の異性化反応に及ぼす影響について検討するため、それぞれの原料油に多く含まれていた代表的なタイプの硫黄化合物を添加したモデル原料油による反応を行った。反応条件は、温度 200℃、圧力 2.94 MPa、LHSV 5 h⁻¹、H₂/n-C₅ 2 mol/mol で、その結果を Fig. 2 に示す。いずれのモデル原料油においても反応生成油の硫黄含有量は 1 massppm 以下であり、i-C₃SH は脱硫され硫黄は硫化水素に転化していた。

その結果、これら硫黄化合物が Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ 触媒に与える影響の序列は、(n-C₃)₂S₂ >> Et-S-Me >> i-C₃SH > H₂S の順とな



Temp. = 187℃, Press. = 3.18 MPa, LHSV = 2.9 h⁻¹, H₂/oil = 2 mol/mol.

Fig. 1 Deactivation of Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ Catalyst with Various Light Naphthas

Table 2 Sulfur Type Analysis of Feed Stocks

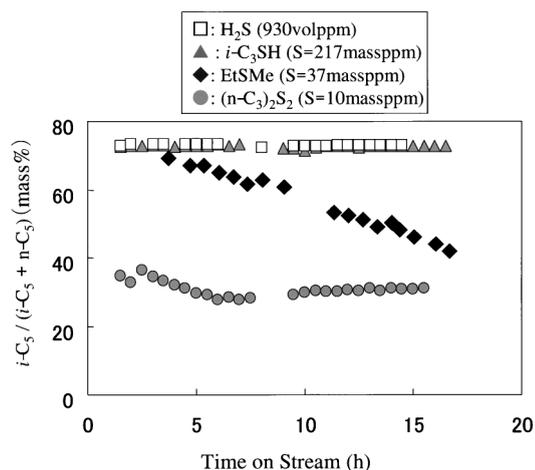
Sulfur type	Straight naphtha	Merox naphtha	HDS naphtha
H ₂ S	1 >	1 >	3
R-SH	438	1 >	1 >
R-S-R	1 >	1 >	1 >
R-SS-R	1 >	109	1 >

る。上記のライトナフサ原料油の実験結果と合わせると、Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ 触媒への硫黄被毒はナフサ原料油中の有機硫黄化合物の種類と濃度とが影響しているものの、硫化水素に対しては被毒影響が極めて少ないことが明らかになった。これら硫黄化合物の Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ 触媒への被毒は、担持した Pt の活性点を阻害しているものと考えられる。しかし、本触媒系の Pt 表

面は Pt⁰ の金属状態ではないと報告⁶⁾ されていることから、触媒活性点およびその近傍にある電子受容体部分に電子供与性の硫黄化合物が選択的に吸着被覆したためと考えている。有機硫黄化合物では、この電子受容体部分に強固に吸着するため触媒活性点を被覆する大幅な被毒が起こるが、硫化水素の吸着は弱い活性点から脱離が容易であり、その結果、触媒への被毒が少ないと推測している。

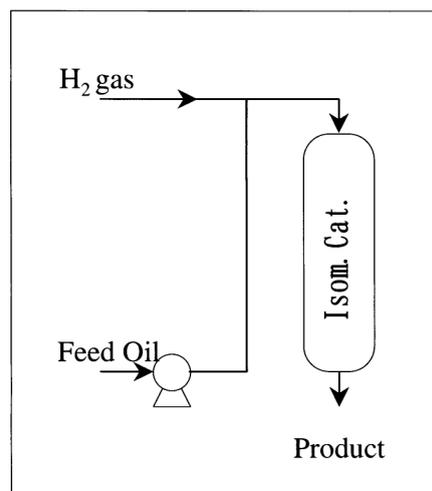
3.3. 脱硫触媒と異性化触媒の直列 2 塔反応方法

Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ 触媒では硫化水素の被毒影響は少ない結果が得られていることから、異性化反応塔の前段に脱硫反応塔を連結した 2 塔式異性化反応実験を行った (Fig. 3(b))。原料油は、



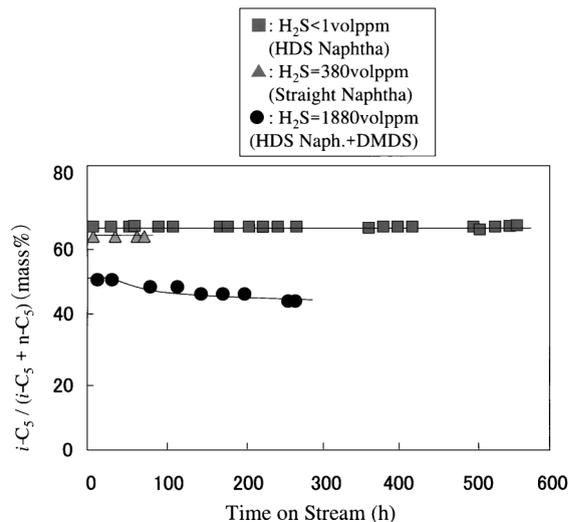
Feed oil: *n*-C₅ + sulfur compounds. Temp. = 200°C, Press. = 2.94 MPa, LHSV = 5 h⁻¹, H₂/*n*-C₅ = 2 mol/mol.

Fig. 2 Deactivation of Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ Catalyst by Various Sulfur Compounds



(a)

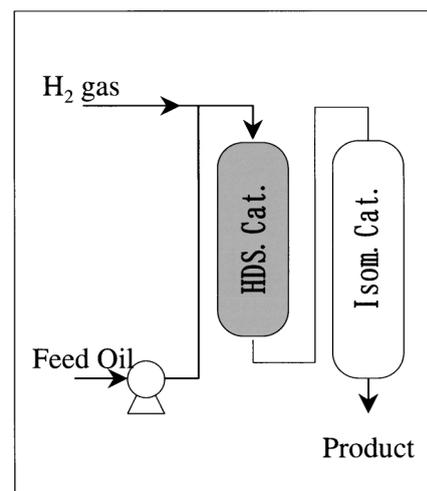
脱硫ナフサ、直留ナフサおよび DMDS を添加した脱硫ナフサの 3 種類を用い、異性化反応器出口の硫化水素濃度はそれぞれ 1 volppm 以下、380 volppm および 1880 volppm であった。その結果を Fig. 4 に示すが、直留ナフサでは脱硫ナフサとほぼ同様に触媒寿命が安定的に推移している結果が得られた。一方、実際の工業プロセスにおいて硫化水素を含む水素ガスを反応器出口セパレーターで分離してリサイクル利用する場合には、約 1000 volppm 程度の硫化水素濃度と推定される。DMDS 添加ナフサ原料による硫化水素濃度 1880 volppm の実験結果では、大幅な異性化活性の低下と触媒寿命の劣化が見られた。



<1st Reactor> Catalyst: CoMo/Al₂O₃. Temp. = 200°C, Press. = 3.18 MPa, LHSV = 2 h⁻¹, H₂/oil = 2 mol/mol.

<2nd Reactor> Catalyst: Pt/SO₄²⁻/ZrO₂. Temp. = 195°C, Press. = 3.18 MPa, LHSV = 2.9 h⁻¹, H₂/oil = 2 mol/mol.

Fig. 4 Combination of HDS Catalyst and Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ Catalyst for Light Naphtha with High Sulfur Content



(b)

Fig. 3 Experimental Process Flow

これらの結果から、水素ガス once-through 等により反応ガス中の硫化水素濃度を数百volppm 以下に保持すれば、本 2 塔反応方式を用いて直留ナフサを直接異性化することが可能であると考えられる。

謝 辞

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環境負荷低減高度化技術開発事業として実施したものである。

References

- 1) Larive, J.F., *Hydrocarbon Engineering*, April, 15 (2001).
- 2) Gosling, C., Rosin, R.R., Bullen, P., Shimizu, T., Imai, T., *Petrol. Tech. Quart.*, Winter, 55 (1997/1998).
- 3) Kimura, T., *PETROTECH*, **25**, (2), 111 (2002).
- 4) Kimura, T., *Catal. Today*, **81**, 57 (2003).
- 5) Hosoi, T., Shimizu T., Itoh, S., Baba, S., Takaoka, H., Imai, T., Yokoyama, N., *Prep. Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.*, **33**, 562 (1988).
- 6) Shishido, T., Tanaka, T., Hattori, H., *J. Catal.*, **172**, 24 (1997).

要 旨

ライトナフサ異性化用 Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ 触媒の硫黄被毒とその回避法

木村 孝夫^{†1)}, 大塩 敦保, 川上 敬士, 渡辺 克哉

コスモ石油(株)中央研究所, 340-0193 埼玉県幸手市権現堂 1134-2

^{†1)} (現在) 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

現在、工業的に用いられているライトナフサ異性化触媒の一つである白金担持硫酸根ジルコニア (Pt/SO₄²⁻/ZrO₂) 触媒は、他の工業触媒と同様に原料油中の硫黄化合物により一時被毒されるため、原料油の水素化脱硫が不可欠である。

本報告では、Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ 触媒への硫黄被毒影響を明確にするために、種々の原料ナフサおよび硫黄化合物の被毒影響を把握し、この硫黄被毒を回避する方法についてその可能性を検討

した。本触媒の活性劣化に与える硫黄の種類の影響は、(n-C₃)₂S₂ >> Et-S-Me >> i-C₃SH > H₂S の順となり、硫化水素に対しては被毒影響が極めて少ないことが明らかになった。そこで、脱硫触媒と組み合わせた 2 塔反応方式を用いて高硫黄濃度の直留ナフサを異性化したところ、脱硫ナフサとほぼ同等の異性化活性と安定的な触媒寿命を示す結果が得られた。