

[Letter]

Isomerization of Light Naphtha over Sulfur Tolerant Pd/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ CatalystKatsuya Watanabe^{*1)}, Takahito Kawakami¹⁾, Koji Baba¹⁾, Nobuyasu Oshio¹⁾, and Takao Kimura²⁾¹⁾ Research and Development Center, Cosmo Oil Co., Ltd.,
1134-2, Gongendo, Saitama, 340-0193, JAPAN²⁾ International Cooperation Center, Cosmo Oil Co., Ltd.,
Shibaura Square Bldg., 9-25, Shibaura 4-Chome, Minato-ku, Tokyo 180-8564, JAPAN

(Received November 26, 2003)

Isomerization of organic sulfur containing light naphtha was studied over metal sulfated zirconium catalyst. Even in the presence of sulfur compounds, Pd/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ catalyst indicated the high isomerization activity without catalyst deactivation. We supposed that isomerization activity was kept by continuous regeneration of the dehydrogenation active site through the desulfurization of sulfur compounds deposited on catalyst by Pd.

Keywords

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

1. 緒言

ライトナフサを異性化した異性化ガソリンは硫黄分、オレフィン、芳香族を含まないクリーン燃料として注目されている¹⁾。常圧蒸留塔から留出されるライトナフサは硫黄分を多量に含み、またオクタン価も 65 程度と低く、ガソリン基材として使用するためには脱硫処理と異性化反応による高オクタン価処理が必要である。これまでのライトナフサ異性化方法は、はじめにライトナフサを水素化脱硫処理し原料中の硫黄分を 1massppm 以下に減少させた後、固体酸触媒を用いて直鎖状パラフィンに分岐したパラフィンに異性化するという 2 段階の水素化方式をとっていた²⁾。これは異性化に用いる固体酸触媒は Pt を使用しており、原料中の硫黄分によって被毒され急激に活性が低下するためである。

既に我々は、固体超強酸触媒(SO₄²⁻/ZrO₂)に Pt を担持した異性化触媒(Pt/SO₄²⁻/ZrO₂)が 180~200°C の低温領域で優れた異性化活性を示すことを報告している³⁾が、他の固体酸触媒同様に原料中に硫黄分が存在すると活性が急激に低下する欠点があった。そこで本研究では耐硫黄性を有する新規な異性化触媒の開発を検討した。

2. 実験

触媒調製：異性化触媒の調製は、市販水酸化ジルコニウム（第一稀元素製）に、1 N 硫酸水溶液で硫酸を担持し、さらに塩化パラジウム(PdCl₂)の希塩酸水溶液または塩化白金酸(H₂PtCl₆·6H₂O)水溶液を用い、活性金属を含浸担持することで、金属/SO₄²⁻/Zr(OH)₄を得た。乾燥後、市販アルミナバインダー（触媒化成製 AP-1）で混練りし、押し出し成型した後、空气中 600°C にて焼成し、Pd/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ および Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ を得た。

異性化反応：異性化触媒は、200°C 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 3.1MPa、水素/炭化水素比 2mol/mol、液空間速度(LHSV) 1.5h⁻¹、反応温度 195°C にて行った。なお、用いた原料ライトナフサは、直留ライトナフサをスウィートニング処理したマロックスライトナフサ（硫黄分 80massppm）を用いた。生成物の解析はオンライン 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、50m×0.21mm）にて行い、ライトナフサに含まれる C₅ 留分の異性体率 (*i*-C₅ratio(%))= isopentane/(isopentane + pentane)×100 にて評価した。

“耐硫黄性 Pd/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ 触媒によるライトナフサの異性化”

渡辺克哉*、川上敬士、馬場浩二、大塩敦保、木村孝夫

コスモ石油（株）中央研究所ガソリン製造グループ、340-0193 埼玉県幸手市権現堂 1134-2

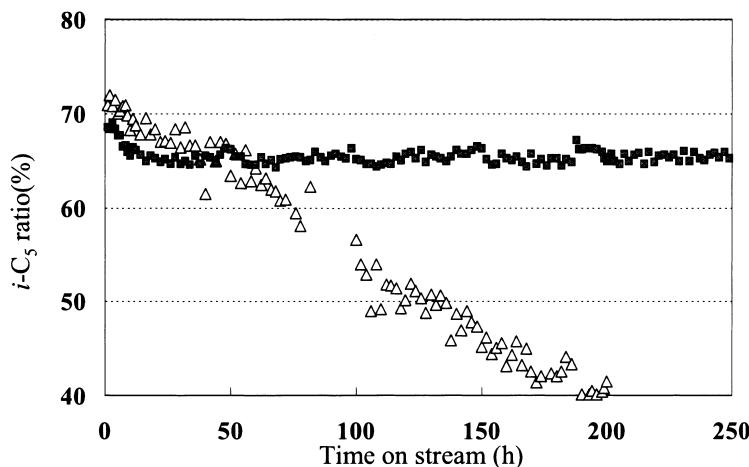
*連絡先、E-mail : katsuya_watanabe@cosmo-oil.co.jp

3. 結果と考察

Fig. 1 にマロックスライトナフサを異性化した時の C_5 異性体率を示した。いずれの触媒においても反応初期は 70% の C_5 異性体率が得られるものの、 $Pt/SO_4^{2-}/ZrO_2-Al_2O_3$ 触媒は時間の経過とともに C_5 異性体率が徐々に減少し、200 時間後には原料の C_5 異性体率と同じ 40% を示し、異性化活性が消失した。この時の生成油中に含まれる有機硫黄分は反応初期においては、1massppm 以下であったが、200 時間後では原料と同じ 80massppm の有機硫黄分が確認された。この結果から $Pt/SO_4^{2-}/ZrO_2-Al_2O_3$ 触媒では原料硫黄分が Pt にたい積し、たい積許容量を越えると異性化反応が完全に進行しなくなるものと考えられる。したがって、Fig. 1 における $Pt/SO_4^{2-}/ZrO_2-Al_2O_3$ 触媒の C_5 異性体率の経時変化は残存活性金属サイト数と相関しているものと考えられる。これに対し、 $Pd/SO_4^{2-}/ZrO_2-Al_2O_3$ 触媒では、50 時間以降は安定した C_5 異性体率を示し、200 時間後でも 65% と高い C_5 異性体率を示すことがわかった。200 時間経過後の生成油中の有機硫黄分は 1massppm 以下であり、全て硫化水素に変換されていた。この結果から $Pd/SO_4^{2-}/ZrO_2-Al_2O_3$ 触媒ではパラフィンの異性化反応に加えて、原料中の有機硫黄化合物の水素化脱硫反応も進行していることが示唆される。一般的に金属/ SO_4^{2-}/ZrO_2 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⁴⁾が、本反応系のように連続的に有機硫黄化合物が供給される原料の場合には金属が有機硫黄化合物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⁵⁾。しかし、 $Pd/SO_4^{2-}/ZrO_2-Al_2O_3$ 触媒では、有機硫黄化合物が Pd に吸着し金属硫化物が形成されても、吸着した硫黄は硫化水素へと変換されると同時に Pd から脱離し、Pd の再生が迅速に行われたため安定的な異性化活性が発現したと推察される⁶⁾。この結果、Pd の水素引き抜き能力も保持され、酸点との二元機構による異性化反応が進行したと考えられる。逆に $Pt/SO_4^{2-}/ZrO_2-Al_2O_3$ 触媒の場合には吸着硫黄の脱離よりも供給される有機硫黄分が多いために硫黄のたい積による活性金属サイトが消失し、異性化反応が進行しなくなったものと考えられる。

以上の結果から $Pd/SO_4^{2-}/ZrO_2-Al_2O_3$ 触媒では、Pd 上での有機硫黄化合物の脱硫反応が進行すると同時に、炭化水素の水素引き抜きによるカルベニウムイオン形成が行われ、固体酸上でパラフィンの骨格異性化が進行しているものと考えられる。通常、200°C 以下での低温領域では、硫黄化合物は貴金属に容易に吸着し、活性が消失しやすい⁵⁾が、 SO_4^{2-}/ZrO_2 触媒に Pd を組み合わせることで、これまででない高濃度の有機硫黄化合物に対する耐性を得ることが明らかになった。

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。



△ $Pt/SO_4^{2-}/ZrO_2-Al_2O_3$, ■ $Pd/SO_4^{2-}/ZrO_2-Al_2O_3$,
Reaction conditions; Pressure=3.1MPa, $H_2/HC=2$ mol/mol,
LHSV= 1.5 h^{-1} , Temperature=195°C, Catalyst volume = 7 cm^3 ,
Feed properties; Density@15/4°C=0.6596 g/cm^3 , C_5/C_6 ratio= 1.0,
 $i-C_5$ ratio=40%, Sulfur=80massppm.

Fig. 1 Isomerization Reaction of Sulfur Containing Light-naphtha on $Pt/SO_4^{2-}/ZrO_2-Al_2O_3$ and $Pd/SO_4^{2-}/ZrO_2-Al_2O_3$

References

- 1) Larive, J.F., *Hydrocarbon Engineering*, **6**, (4), 15 (2001).
- 2) Kucher, P. J., Bricker, J. C., Reno, M. E., Haizmann, R. S., *Fuel Processing Technology*, **35**,(1-2), 183 (1993).
- 3) Kimura T., *Catal. Today*, **81**, (1), 57 (2003).
- 4) Matsuhashi, M., Shibata, H., Nakamura, H., Arata, K., *Appl. Catal. A:General*, **187**,(1), 99 (1999).
- 5) Arribas, M. A., Marquez, F., Martinez, A., *J. Catal.*, **190**, (2), 309 (2000).
- 6) Song, C., *Prep. Am. Chem. Soc. Div. Petroleum Chem.*, **43**, (2), 301(1998).