

[Letter]

Effect of Extraframework Aluminum of USY Zeolite on Sulfur Tolerance of Pd-Pt/USY Catalyst

Takehisa MOCHIZUKI^{1)*}, Makoto TOBA¹⁾, Yoshihiro MORITA²⁾, and Yuji YOSHIMURA¹⁾¹⁾National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, JAPAN²⁾Catalysis & Chemicals Ind. Co., Ltd., Kitaminato, Wakamatsu-ku, Kitakyushu 808-0027, JAPAN

(Received June 4, 2008)

A series of bimetallic Pd-Pt (mole ratio Pd:Pt=4:1) catalysts supported on ultrastable Y (USY) zeolites and delaminated USY zeolites were prepared and characterized by XRD, ²⁷Al MAS NMR and CO adsorption. The extraframework aluminum (EFAL) contributed to the increases in acidity of USY zeolites and in sulfur tolerance of Pd-Pt particles.

Keywords

Extraframework aluminum, Delaminated USY zeolite, Palladium platinum catalyst, EDTA pretreatment, Sulfur tolerance

1. 緒言

良燃費、高耐久性、低 CO₂ 排出量等の理由によりディーゼル車の普及はガソリン車に比べ環境やエネルギー問題対策に有用であるが、NO_x や粒子状物質 (PM) の排出量が多く、その低減が課題となっている。軽油中の多環芳香族炭化水素は PM 生成要因の一つと考えられており、その低減はディーゼルパーティキュレートフィルター (DPF) 未装着車からの PM 排出低減に有効である。貴金属触媒は熱力学的に有利な低温下での核水素化能が高いため、芳香族分の低減ニーズに対応できる触媒系である¹⁾。しかしながら、貴金属は軽油中に含まれる硫黄分による被毒を受け易いため、担持貴金属触媒の耐硫黄性強化が課題となる²⁾。耐硫黄性の向上の手段としては、貴金属の合金化³⁾や固体酸性を用いた貴金属の電子不足化等が挙げられる⁴⁾。超安定化 Y 型 (USY) ゼオライト担持 Pd-Pt 触媒の耐硫黄性は SiO₂/Al₂O₃ 比に依存し、固体酸性の強い低 SiO₂/Al₂O₃ 比ゼオライトの方が高い耐硫黄性を示すが、USY ゼオライトに含まれる骨格外アルミニウム (EFAL) の耐硫黄性に及ぼす影響については明らかになっていない。

そこで本研究では、USY ゼオライトの EFAL を除去した担体を用い、酸性状の変化を観察することにより、EFAL が Pd-Pt/USY 触媒の酸性状や耐硫黄性に及ぼす影響を検討した。

2. 実験

2.1. 触媒調製

担体は東ソー (株) 製 USY ゼオライト (SiO₂/Al₂O₃=13.9, 310) を用いた。EFAL を除去するため、エチレン

ジアミン四酢酸 (EDTA) による脱 Al 処理を行った。所定の濃度の EDTA 溶液に USY ゼオライトを入れ、約 90°C で 4 時間攪拌を行った。その後、蒸留水で洗浄し、乾燥後、脱 Al 処理を行った担体 (EDTA-USY) とした。これら担体に [Pt(NH₃)₄]Cl₂ および [Pd(NH₃)₄]Cl₂ (ともにエヌ・イーケムキャット (株) 製) の混合水溶液を含浸液とし、incipient wetness 法により Pd および Pt を担持した。なお、Pd-Pt 担持量は両者合計で 1.2 wt%、モル比は Pd/Pt=4 (すなわち Pd=0.82 wt%、Pt=0.38 wt%) となるように調製した。得られた Pd-Pt/USY(x) もしくは Pd-Pt/EDTA-USY(x) (x=SiO₂/Al₂O₃) を一旦ディスク状に成型した後粉砕し、24/48 メッシュに揃え、酸素気流中 (2 l/min·g)、300°C で 3 時間焼成した。

2.2. 触媒のキャラクタリゼーション

USY ゼオライトの格子定数および結晶化度を X 線回折装置 (Mac Science, M18XHF²²) を用い算出した。ゼオライトに含まれる Al の構造について、²⁷Al MAS NMR (Chemagnetics, CMX-300) により分析した。触媒の固体酸分布の測定は NH₃ 吸着カロリメーター法により行い、ガス吸着熱測定装置 (Tokyo Riko, CSA-450G) により測定した。担持された貴金属微粒子中の表面露出貴金属の割合を示す分散度を既報に準じ CO 吸着法より算出した⁶⁾。調製した触媒を 300°C にて 1 時間水素還元し、貴金属微粒子の分散度 (D_R) を測定した。また、還元を引き続き、H₂S (500 ppm)/H₂ 気流中、280°C で 1 時間硫化処理した触媒の分散度 (D_{R,S}) を測定した。

3. 結果と考察

XRD 測定より求めた USY(13.9) の格子定数および結晶化度はそれぞれ 24.38×10^{-10} m、93% であり、USY(310)

“Pd-Pt/USY 触媒の耐硫黄性に及ぼす USY ゼオライト中の骨格外 Al の影響”

望月剛久^{1)*}、鳥羽 誠¹⁾、森田芳弘²⁾、葭村雄二¹⁾

¹⁾(独) 産業技術総合研究所 新燃料自動車技術研究センター、305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 つくば中央第 5 事業所、²⁾触媒化成工業 (株) 触媒研究所、808-0027 北九州市若松区北湊町 13-2

*連絡先、E-mail: t.mochizuki@aist.go.jp

では $24.28 \times 10^{-10} \text{m}$, 92%であった。これら USY ゼオライトを EDTA で脱 Al 処理を行っても、それぞれの格子定数および結晶化度はほとんど変化しなかった。このため、本法の脱 Al 処理では、USY ゼオライト骨格中からの Al の除去はほとんどないことが分かった。

次に ^{27}Al MAS NMR により、USY ゼオライト中の Al の配位状態を検討した結果を Fig. 1 に示し、得られた Al の存在比率を Table 1 に示す。USY(13.9)中には 57 ppm に骨格中に存在している 4 配位の Al, -1 ppm に骨格外に外れ 6 配位になっている Al, さらには 27 ppm に 5 配位と考えられている Al が存在していることが分かった⁷⁾。EDTA-USY(13.9)は USY(13.9)に比べ、6 配位および 5 配位の Al 量が大きく減少していることから、脱 Al 処理により EFAL が選択的に取り除かれていることが分かる。USY(310)および EDTA-USY(310)も同様に測定を行ったが、Al 含有量が少ないため、明瞭なスペクトルが得られなかった。

NH_3 吸着カロリーメーターによる各触媒の酸性状分析の結果を Fig. 2 に示す。Pd-Pt/USY(310)では EFAL 量が少ないため、EDTA による脱 Al 処理の効果は小さい。便宜上、強酸点を吸着熱 $> 110 \text{ kJ/mol}$, 中酸点を $90 \text{ kJ/mol} < \text{吸着熱} < 110 \text{ kJ/mol}$, 弱酸点を $70 \text{ kJ/mol} < \text{吸着熱} < 90 \text{ kJ/mol}$ と分類すれば、Pd-Pt/USY(13.9)では脱 Al 処理により強～中酸点の低減が大きい。

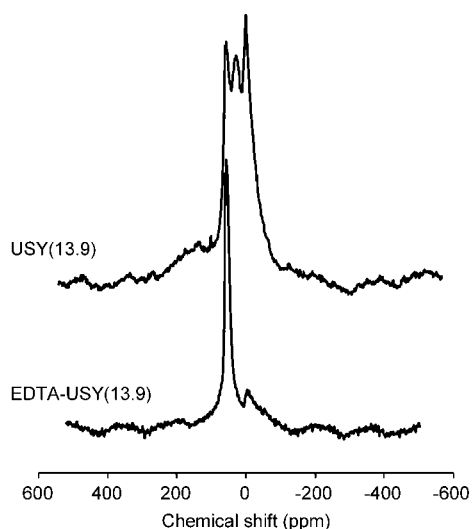


Fig. 1 ^{27}Al MAS NMR of Dealuminated USY Zeolites

Table 1 Amount of Several Al Species on the USY Zeolite

Catalysts	57 ppm (tetrahedral)	27 ppm (pentahedral)	-1 ppm (octahedral)
USY(13.9)	40.5%	29.1%	30.4%
EDTA-USY(13.9)	89.0%	0%	11.0%

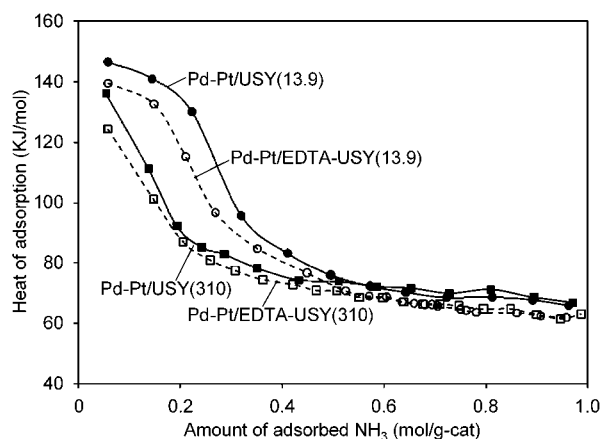


Fig. 2 Acidic Properties of Bimetallic Pd-Pt/USY Catalyst

CO 吸着量測定により算出した担持貴金属触媒の分散度を Table 2 に示す。Pd-Pt 粒子の耐硫黄性 (D_{R-S}) は、Pd-Pt/USY(13.9)で 17.4%であり、Pd-Pt/USY(310)の 13.7%に比べて高いが、EDTA 処理後では前者の耐硫黄性が 14.4%と著しく低下している。これらのことより、USY(13.9)上の EFAL は吸着熱が 90 kJ/mol 以上の中～強酸性の発現に寄与しており、Pd-Pt 粒子の耐硫黄性向上に大きく寄与していることが分かった。この EFAL が Pd-Pt/USY 触媒の耐窒素性に及ぼす影響や炭化水素の過分解性に及ぼす影響については現在検討中である。

Table 2 Dispersion of Bimetallic Pd-Pt/USY Catalyst

Catalysts	D_R (%)	D_{R-S} (%)
Pd-Pt/USY(13.9)	57.1	17.4
Pd-Pt/EDTA-USY(13.9)	54.9	14.4
Pd-Pt/USY(310)	61.9	13.7
Pd-Pt/EDTA-USY(310)	64.7	13.4

References

- Cooper, B.H., Donnis B.B.L., *Appl. Catal. A:General*, **137**, 203 (1996).
- Song, C.S., *CHEMTECH*, **29**, 26 (1999).
- Navarro, R.M., Pawelec, B., Trejo, J.M., Mariscal, R., Fierro, J. L., *J. Catal.*, **189**, 184 (2000).
- Stanislaus, A., Cooper, B.H., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **36**, 75 (1994).
- Yasuda, H., Sato, T., Yoshimura, Y., *Catal. Today*, **50**, 63 (1999).
- Mochizuki, T., Toba, M., Morita, Y., Yoshimura, Y., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **51**, (1), 58 (2008).
- Karge, H. G., "Catalysis and Zeolites," ed. by Weitkamp, J., Springer, (1999), p. 198-326.