

[Regular Paper]

Effect of Yb Loading on Aromatic Hydrogenation Activity of Pd-Pt/USY Zeolite Catalysts

Takehisa MOCHIZUKI^{†1)*}, Makoto TOBA^{†1)}, Yoshihiro MORITA^{†2)}, and Yuji YOSHIMURA^{†1)}^{†1)} National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, JAPAN^{†2)} Catalysis & Chemicals Ind. Co., Ltd., 13-2 Kitaminato, Wakamatsu-ku, Kitakyushu 808-0027, JAPAN

(Received August 3, 2007)

A series of bimetallic palladium-platinum (molar ratio Pd : Pt = 4 : 1) catalysts supported on ytterbium (Yb)-modified ultrastable Y (USY) zeolite, Pd-Pt/Yb-USY, were prepared and characterized to investigate the effect of Yb loading (0-10.0 wt%) on the catalytic activity. Yb loading of less than 5.0 wt% enhanced the dispersion of Pd-Pt particles as well as the catalytic activity for hydrogenation (HYD) of tetralin and hydrodesulfurization (HDS) of 4,6-dimethyldibenzothiophene. Improvement of HYD of tetralin was more significant than that of HDS after Yb loading. Interestingly, Yb loading decreased the inhibitory effect of tetralin on HYD of tetralin. Acidity measurements of Pd-Pt/Yb-USY catalysts showed that Yb modification selectively decreased the number of strong acidic sites and increased the number of medium and/or weak acidic sites with little change in the total amounts of acidity compared with the Pd-Pt/USY catalyst. Dispersion measurement by CO adsorption at 50°C showed that Yb loading promoted sulfidation of the surface of Pd-Pt particles, but TPR (temperature programmed reduction) measurements of sulfided Pd-Pt/Yb-USY catalyst showed that the affinity of Pd-Pt metallic phase to S weakened after Yb modification beyond the reduction temperature of 200°C. Therefore, Pd-Pt/Yb-USY catalyst has high potential for aromatic hydrogenation of industrial feedstocks containing large amounts of aromatic compounds, because this catalyst is highly sulfur-tolerant and more aromatic-tolerant than Pd-Pt/USY catalyst under hydrogenation reaction conditions.

Keywords

Palladium platinum catalyst, USY zeolite, Ytterbium modification, Aromatic hydrogenation, Hydrodesulfurization

1. 緒 言

ディーゼル車は良燃費、高耐久性、低CO₂排出量等の理由により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、特に大都市ではその有害物質の健康影響が懸念されている。ディーゼル排ガス中のPMの生成要因の一つとして、軽油中の多環芳香族炭化水素が指摘されており、軽油中の硫黄分低減に加え、芳香族分の低減も将来に向け解決すべき課題となっている。

貴金属触媒は卑貴金属触媒に比べ高価であるものの温和な反応条件下で作動し、極めて高い核水素化能を有することから芳香族成分の低減に優れていることが知られている^{1),2)}。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やすいため、担持貴金属触媒の耐硫黄性強化が課題となっている^{3),4)}。

芳香族水素化用貴金属種として、Pt, Pd, Pd-Pt等が用いられる例が多い^{5)~8)}が、電子受容性の硫黄化合物と貴金属間の親和力を弱めるためには、固体酸を有する担体上に貴金属粒子を高分散担持し^{9),10)}、貴金属粒子表面上を電子不足状態にする

ことが有効であり、USYゼオライト^{11)~14)}やAl修飾MCM41¹⁵⁾、SiO₂-Al₂O₃¹⁶⁾等が用いられている。一方、サルファーフリー軽油中にはアルキルカルバゾール類等の窒素化合物(および塩基性がさらに高まるその水素化物)が含まれ(N量として最大数十ppm程度)、脱窒素反応により生じるアンモニアとともに貴金属触媒を被毒する。これは担体の固体酸性の低下に伴う貴金属相の硫化促進、電子供給性の窒素化合物から貴金属相への電子供与による硫化促進、電子不足状態の貴金属相への窒素化合物吸着による芳香族等の反応阻害等に加え、炭素質析出前駆体としての作用が理由として挙げられる。このため、ゼオライト担持貴金属触媒では、アルカリ金属¹⁷⁾やアルカリ土類金属、希土類^{18),19)}等の添加効果による固体酸性の低減、それに伴う炭素質析出の抑制²⁰⁾等が検討されており、耐硫黄性が犠牲になる反面、貴金属の硫化促進効果²¹⁾、貴金属硫化物の構造安定性の向上²²⁾等によるHDS活性が向上する例も報告されているが、未だ不明な点も多い。

著者らはこれまで、希土類であるイッテルビウム¹⁸⁾やイットリウム¹⁹⁾で修飾したUSYゼオライトを担体として用いたパラジウム-白金触媒が高い脱硫活性および芳香族水素化活性を示すことを見出している。これは塩基性の希土類添加によりUSYゼオライト上の強酸点が減少し、原料油中に含まれる窒

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: t.mochizuki@aist.go.jp

素化合物や脱窒素反応で生じるアンモニアによる窒素被毒が抑制されたためと推察している。また、希土類の添加により Pd-Pt 粒子が高分散化するとともに、水素化反応使用後に Pd-Pt 粒子の凝集が抑制されることも見出している。そこで本研究では、高い脱硫活性と芳香族水素化活性を示すイッテルビウム⁷⁾で修飾した USY ゼオライトを担体として用いたパラジウム-白金触媒におけるイッテルビウムの添加効果についてさらに詳細に検討するため、イッテルビウムの担持量を変化させることにより、その耐硫黄性および反応活性の差異を調べ、イッテルビウムの添加効果について検討した。

2. 実 験

2.1. 触媒調製

担体である USY は東ソー(株)製 HSZ-360HUA, SiO₂/Al₂O₃=13.9 を用いた。酢酸イッテルビウム(和光純薬工業(株)製)水溶液を含浸液とし incipient wetness 法によりイッテルビウムを担持した後、室温で放置後、110℃ で一晚乾燥した。なお、Yb 担持量は 0~10.0 wt% となるように含浸液を調製した。この Yb-USY に [Pd(NH₃)₄]Cl₂ および [Pt(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。なお、Yb 添加効果を確認するために、希土類を添加していない触媒 Pd-Pt/USY も上記と同様の方法で調製した。

このようにして得た Pd-Pt/Yb(X)-USY (X: Yb 担持量) および Pd-Pt/USY をいったんディスク状に成型した後粉碎し、24/48 メッシュに揃え、酸素気流中 (2 l/min·g), 300℃ で 3 時間焼成した。

2.2. 触媒解析

貴金属の分散度測定は、触媒ガス吸着量測定装置 ((株)大倉理研製, R6015) を用い、CO パルス吸着によって行った。触媒は 300℃ で 1 時間還元後、50℃ における CO 吸着量から Pd および Pt に対する CO 吸着量を 1:1 と仮定し、還元後の分散度 (D_R) を算出した。さらに、触媒を 300℃ で 1 時間還元後、280℃ まで水素中で降温し、この温度で H₂S (500 ppm)/H₂ 中で 1 時間硫化処理し、50℃ における CO 吸着量から硫化後の分散度 (D_{RS}) を算出した。

触媒の塩基性測定のため、CO 吸着量測定と同様に触媒ガス吸着量測定装置 ((株)大倉理研製, R6015) を用い、CO₂ パルス吸着によって行った。焼成後の触媒を 300℃ で 2 時間水素還元後、50℃ において CO₂ 吸着量測定を行った。

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 ((株)東京理工製, CSA450-G) を用いた。焼成後の触媒を 400℃ で 3 時間真空脱気後、30℃ における NH₃ 吸着熱により酸量および酸強度分布を求めた。

TPR (昇温還元) 測定には自製の流通式反応装置と質量分析計 (アネルバ(株)製, M-QA200TS) を用いて行った。焼成後の触媒を 300℃ で 2 時間水素還元後、続いて 280℃ で 2 時間硫化 (500 ppm H₂S/H₂) し、室温で N₂ パージした後に 20% H₂/N₂ 中で 900℃ まで昇温した。

2.3. 触媒活性評価

活性評価は高圧固定床流通式マイクロリアクターを用いてアップフローモードで行った¹¹⁾。原料油としてモデル化合物を用いた。以下に原料油組成および反応条件を示す。

モデル化合物

[組成] テトラリン (ナカライテスク(株)製): 15, 30, 50 wt%

ヘキサデカン (東京化成工業(株)製): balance

S: 500 ppm (4,6-ジメチルジベンゾチオフェン, Aldrich 製を添加)

N: 20 ppm (*n*-ブチルアミン, 東京化成工業(株)製を添加)

[反応条件] 反応温度: 280℃

水素圧力: 4.9 MPa

WHSV: 16 h⁻¹

H₂/Oil 比: 500 N/l

触媒充填量: 0.25 g

なお、反応に先立ち、触媒を *in-situ* で水素気流中 300℃ にて還元した。

原料油および生成油の分析は次のように行った。生成物の定性・定量には FID (hydrogen-flame ionization detector) およびキャピラリーカラム (Agilent Technologies 製, Ultra 1) を備えたガスクロマトグラフ (Agilent Technologies 製, 6890, 以下 GC-FID) および化学発光硫黄検出器 (Sievers 製, Siever355, 以下 GC-SCD) を用いた。

3. 結果および考察

3.1. 触媒性状

各担持貴金属触媒の水素還元処理を行った後、および水素還元処理に続き硫化処理を行った後の金属分散度を算出するため CO 吸着量測定を行った。Yb を添加した触媒の金属分散度を求めるにあたり、Yb の影響を検討するため Yb(5)-USY も同様に CO 吸着量測定を行った。その結果、Yb(5)-USY の CO 吸着量は Pd-Pt/Yb(5)-USY に比べ 1/100 以下 (1.6×10^{-7} mol/g-cat.) であることから、CO の大部分は金属に吸着していると思われ、以下の金属分散度を算出した。各担持貴金属触媒の水素還元処理を行った後の金属分散度 (D_R) および水素還元処理に続き硫化処理を行った後の金属分散度 (D_{RS}) を Fig. 1 に示す。Yb 添加量の増加に伴い D_R が増加し 5.0 wt% 添加時に最

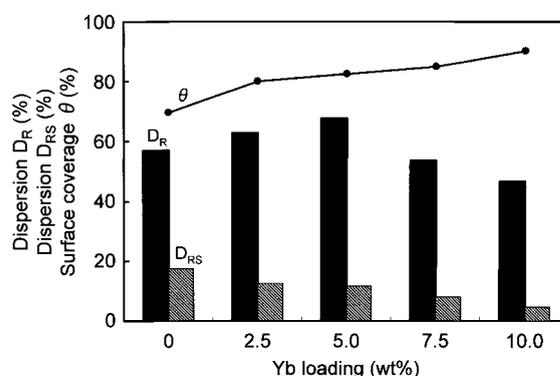


Fig. 1 Effect of Yb Loading on Dispersion of Bimetallic Pd-Pt/USY Zeolite Catalysts

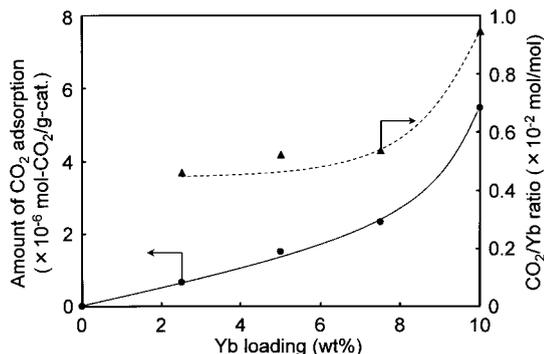


Fig. 2 CO₂ Adsorption Measurements of Bimetallic Pd-Pt/Yb-USY and Pd-Pt/USY Zeolite Catalysts

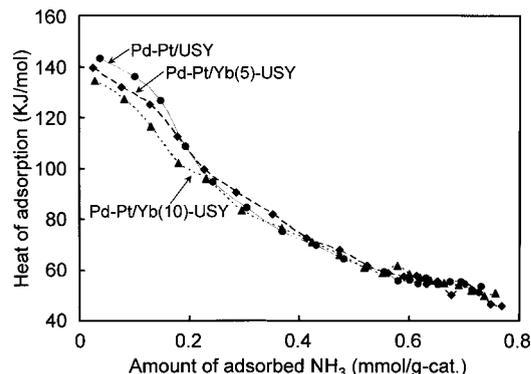


Fig. 3 Acidic Properties of Bimetallic Pd-Pt/Yb-USY and Pd-Pt/USY Zeolite Catalysts

Table 1 Effect of Yb Loading on TOF and Acidity of Pd-Pt/Yb-USY Zeolite Catalysts

Catalysts		Pd-Pt/USY Yb=0 wt%	Pd-Pt/Yb-USY Yb=2.5 wt%	Pd-Pt/Yb-USY Yb=5.0 wt%	Pd-Pt/Yb-USY Yb=7.5 wt%	Pd-Pt/Yb-USY Yb=10.0 wt%
TOF _{HYD}	[10 ² h ⁻¹] ^{a)}	6.1	9.0	15.0	16.1	19.5
TOF _{HDS}	[h ⁻¹] ^{b)}	1.6	2.2	5.1	2.3	2.5
Acidity	[10 ⁴ mol/g-cat.] ^{c)}	4.29	—	4.43	—	4.33
strong acid		1.90	—	1.86	—	1.52
medium acid		0.89	—	1.09	—	1.09
weak acid		1.50	—	1.48	—	1.72

a) TOF calculated based on D_{RS} . b) TOF calculated based on $D_R - D_{RS}$. c) Amount of adsorbed NH₃ for heat of adsorption greater than 70 kJ/mol.

大 (67.7%) となる一方、それ以上 Yb を添加すると分散度の低下が見られ、Yb を添加していない触媒 (57.1%) よりも低い値を示した。Yb の添加は Pd-Pt 粒子の分散度を向上させる効果があるものの、添加しすぎると分散度が低下することが分かった。また、水素還元処理後、さらに硫化処理を行った触媒の金属分散度 D_{RS} は硫化により D_R と比べ著しく低下し、Yb の添加量の増加に伴い Pd-Pt 粒子の分散度が低下した。硫化処理による分散度の減少を $D_R - D_{RS}$ とすると、硫化後の Pd-Pt 粒子表面の硫化度 (硫黄被覆率) θ は、

$$\theta = (D_R - D_{RS})/D_R$$

で表され、Fig. 1 に算出した結果を示す。Yb 添加量の増加に伴い硫黄被覆率も増加する傾向が見られた。以上の結果から、少量 (<5.0 wt%) の Yb 添加では Pd-Pt 粒子が高分散するものの、Yb 添加量の増加に伴い硫化は促進されることが分かった。Pd-Pt 粒子の硫化が促進される原因として、塩基性の Yb からの電子供与により Pd-Pt 粒子が電子リッチとなり、電子受容性の S²⁻ により Pd-Pt 粒子が硫化され易くなったためと推察される。

Yb の担持状態および塩基点についての知見を得るため、CO₂ 吸着量測定を行った結果を Fig. 2 に示す。Yb を添加していない Pd-Pt/USY 触媒には CO₂ が全く吸着していないのに対し、Yb の添加に伴い CO₂ 吸着量が増加した。このことから、塩基性を示す Yb 酸化物に CO₂ が吸着しているものと考えられるが、Yb の詳細な構造については今後検討予定である。Yb 担持量が 7.5 wt% までは CO₂ 吸着量がほぼ直線的に増加しているのに対し、Yb 担持量が 10.0 wt% で著しく増加している。担持

量が少ない時には USY ゼオライト上の酸点や Pd-Pt との相互作用により Yb 酸化物種の塩基性が中和されているが、Yb 担持量が多い場合には相互作用していない Yb 酸化物種が存在するため、塩基性が増加したと推察した。また、CO₂ 吸着量と担持した Yb 量のモル比 (Fig. 2) を見ると CO₂ 吸着量は Yb 量に比べて著しく少ない。このため、いずれの担持量においても Yb は担体上で高分散し、酸点の中和に寄与しているものと考えられる。

NH₃ 吸着カロリメーターによる酸性状分析の結果を Fig. 3 に示す。便宜上、強酸点を吸着熱 > 110 kJ/mol、中酸点を 90 kJ/mol < 吸着熱 < 110 kJ/mol、弱酸点を 70 kJ/mol < 吸着熱 < 90 kJ/mol と分類し、全酸点量を吸着熱 > 70 kJ/mol の酸点量から求めた²²⁾。その結果を Table 1 に示す。本分類に従えば Pd-Pt/USY 触媒では、Yb 添加量の増加に伴い吸着熱 > 110 kJ/mol の強酸点が減少し、吸着熱 < 110 kJ/mol の中酸点や弱酸点が相対的に増加している。強酸点量は Yb の添加量が 0, 5.0, 10.0 wt% と増加するにつれ、1.90, 1.86, 1.52 × 10⁻⁴ mol/g-cat. と減少しているが、Fig. 2 から求まる塩基点量に比べはるかに大きく、Yb の添加によりすべての強酸点がつぶされている訳ではないと考えられる。Yb 無添加の場合には、強い強酸点が存在するため、水素化反応中に原料中の塩基性窒素化合物の被毒を受けやすいことが示唆される。一方、全酸量 (吸着熱 > 70 kJ/mol) は Yb の添加量によらず、いずれの触媒においても 4.3 ~ 4.4 × 10⁻⁴ mol/g-cat. であることから、塩基性である Yb の添加によって USY の酸点が中和されつぶされるのではなく、強酸点の中 ~ 弱酸点化が進行していると考えられる。Fig. 2 および Fig. 3 の結果か

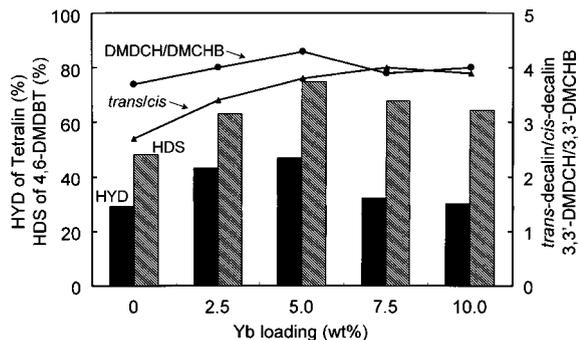


Fig. 4 Effect of Yb Loading on Catalytic Selectivities of Bimetallic Pd-Pt/USY Zeolite Catalysts

ら、Pd-Pt/Yb-USYゼオライト触媒上にはYb種による塩基性点とゼオライトの酸点(Ybで修飾された酸点を含む)が共存することが分かった。

3.2. モデル化合物を用いた触媒活性評価

モデル化合物を用いてPd-Pt/Yb-USYおよびPd-Pt/USYの脱硫活性、芳香族水素化活性を評価した。触媒活性がほぼ安定する反応50時間後の芳香族水素化転化率(HYD活性)、脱硫率(HDS活性)をFig. 4に示す。テトラリンのデカリン類へのHYD活性はYbを添加すると増加し、Yb添加量が5.0wt%の時に最大(HYD=47%)となる山型の傾向を示した。また、4,6-ジメチルジベンゾチオフェン(4,6-DMDBT)のHDS活性もHYD活性と同様な傾向が見られた。

次に、Ybの添加が反応生成物に及ぼす影響について考察した。テトラリンの水素化生成物であるデカリンのtrans体とcis体のモル比および4,6-DMDBTの水素化脱硫生成物のうち、両方の環が水素化された3,3'-ジメチルジシクロヘキシル(3,3'-DMDCH)および片方の環のみが水素化された3,3'-ジメチルシクロヘキシルベンゼン(3,3'-DMCHB)のモル比をFig. 4に示す。Ybの添加に伴いtrans/cis比が2.7から4.0へと増加する傾向にある。熱力学的にはcis体よりtrans体が安定であるが、trans体の生成には反応物の反転が必要であり、担体の酸性が強く吸着力が強い場合は、テトラリンが活性点に長時間吸着し、同方向からの水素化を受けて、cis体が生成しやすくなる。Ybを添加していないPd-Pt/USY触媒では強酸点が存在するため、trans/cis比が減少し、強酸点量が少なくなっているPd-Pt/Yb-USY触媒ではtrans/cis比が増加する²⁴⁾と考えられる。また、Ybの添加に伴い3,3'-DMDCH/3,3'-DMCHB比が増加しており、これは触媒上で4,6-DMDBTの水素化が大きく進み、それに続く脱硫が進行しやすくなったためと推察される。そこで、Yb担持量に対するTOF_{HYD}とTOF_{HDS}をTable 1およびFig. 5に示す。Fig. 5から明らかなように、Yb添加量の増加に伴いTOF_{HYD}は大きく増加しているもののTOF_{HDS}はわずかに増加しているに過ぎない。TOF_{HYD}の増加は、Ybの添加によりUSY上の強酸点の中～弱酸点化したこと、また塩基性のYbの存在により、塩基性であるテトラリンの吸脱着がスムーズに進行しているため(trans/cis比の増加)と推察した。一方、Ybの添加によりTOF_{HDS}はわずかに増加している程度であるが、4,6-DMDBTの転化率はYbを添加すると大きく増加している。このことは、Ybの添加により脱硫活性点の質はほとんど変化せずに、活性

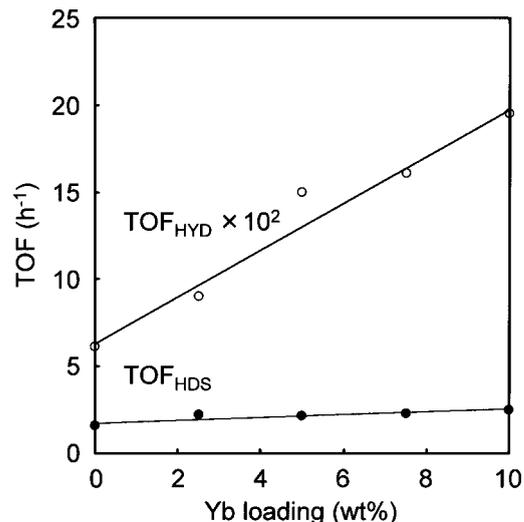


Fig. 5 Effect of Yb Loading on Catalytic Activities of Bimetallic Pd-Pt/USY Zeolite Catalysts

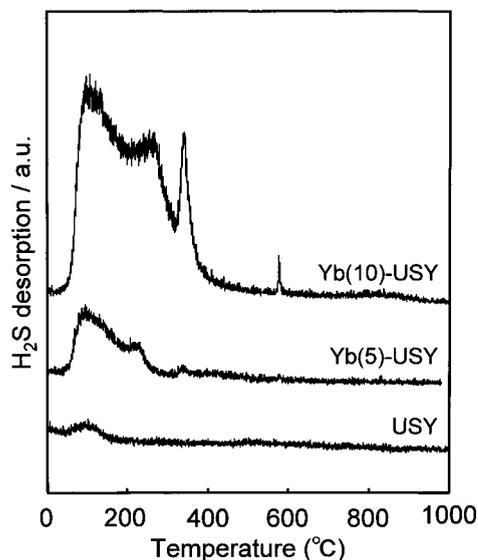


Fig. 6 TPR Profiles of Sulfided Yb/USY Zeolite

点の量が増加したと推察されるが、水素還元処理に続き硫化処理を行った後のCO吸着量測定の結果ではYbの添加に伴い吸着量が減少している。硫黄化合物のC-S結合開裂を担う脱硫活性サイトは貴金属粒子表面上に共存する硫化物(MeS_x)上の硫黄配位不飽和サイト(S²⁻サイト)と考えられており、Fig. 1で示した硫黄被覆率θの変化はYbの添加に伴い脱硫活性サイトの発現につながる硫化物相の量が水素化脱硫反応雰囲気下で増加していることを示している。しかし、生成硫化物相からのS²⁻不飽和サイトの発現挙動は不明である。

そこでYbの添加が(Pd,Pt)-Sの親和性に及ぼす影響について検討するため、硫化処理後の触媒のTPR(昇温還元)を行った。まず、Ybと硫黄との親和力を検討するため、Ybの添加量を0~10.0wt%と変化させたYb-USYのTPR測定を行った(Fig. 6)。Ybを添加していないUSYゼオライトのみでは、

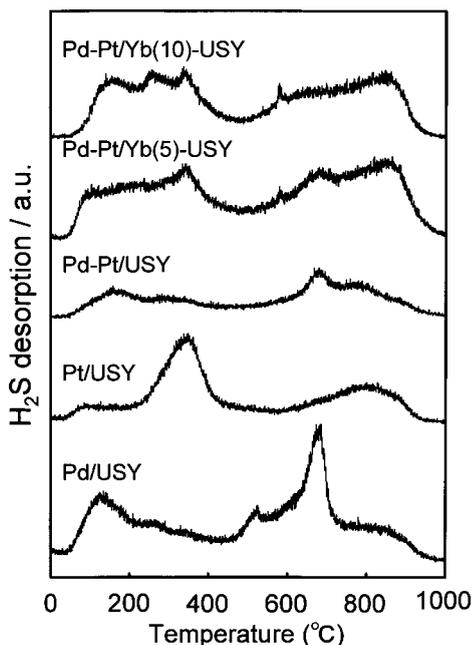


Fig. 7 TPR Profiles of Sulfided Bimetallic Pd-Pt/Yb-USY and Pd-Pt/USY Zeolite Catalysts

100°C 付近に小さな H₂S のピークが見られるのに対し、Yb 添加量の増加に伴い H₂S のピークが大きく現れている。Yb を添加すると 100~400°C に大きく 3 本のピークが現れ、Yb 添加量 10.0 wt% では 580°C 付近に小さなピークが見られた。これらのピークは Yb 種上の S に由来するが、その帰属については現在検討中である。次に、貴金属種と硫黄との親和力を比較するため、Yb 無添加の Pd/USY および Pt/USY について TPR を行った (Fig. 7)。硫化処理 Pd/USY の TPR の結果から、100~300°C のピークは硫化物表面相、500°C 付近のピークは遷移域、600~800°C 付近のピークはバルク硫化物相からの H₂S 生成ピークと考えられる^{25)~27)}。また、硫化処理 Pt/USY の TPR の結果から、100~350°C のピークは硫化物表面相、800°C 付近のピークはバルク硫化物相からの H₂S 生成ピークと考えられる^{25)~27)}。Pd 粒子表面およびバルク相からの H₂S 生成ピークが Pt 粒子からのそれぞれの H₂S 生成ピークより低温側にあることより、耐硫黄性は Pd>Pt であることを示している。

硫化処理した Pd-Pt 二元系触媒の TPR 結果を Fig. 7 に示す。Pd-Pt/USY 触媒では 180°C、230°C 付近にピークが現れており、Pd/USY および Pt/USY の TPR データとの比較によりそれぞれ Pd および Pt 硫化物表面相の S による H₂S ピークと考えられ、700~900°C のピークは主としてバルク硫化物相の PdS_x および PtS_x の S に由来する H₂S ピークと考えられる。一方、Yb を 5.0 wt% 添加した触媒では、Pd-Pt/USY 触媒に比べ 100~200°C 付近のピークが低温側から大きく現れており、Yb の添加により S の脱離が容易になることが分かった。Yb を 10.0 wt% 添加した場合、低温での S 脱離が逆に抑制され、250、320、550°C 域の S 脱離が顕著となった。Yb のみを添加した Yb-USY を同一条件で硫化した場合、100~300°C に三つの H₂S ピークが現れたため、Pd-Pt/Yb(10)-USY の TPR スペクトルで 250°C および 320°C に表れたピークは主に Yb 種上の S に由来すると考え

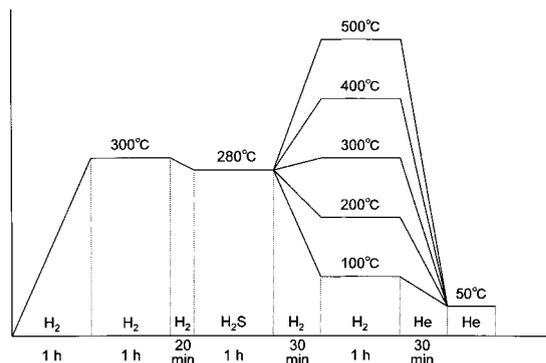


Fig. 8 Temperature Program for CO Pulse Adsorption Measurement of Sulfided Bimetallic Pd-Pt/Yb-USY and Pd-Pt/USY Zeolite Catalysts

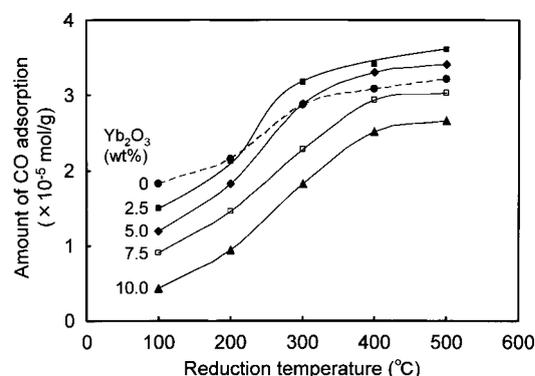


Fig. 9 Effect of Yb Loading on Metallic Site Formation on Sulfided Bimetallic Pd-Pt/USY Zeolite Catalysts

た。また、600~900°C のバルク硫化物相からの S 脱離も Yb 無添加の場合に比べ、よりブロードとなった。しかしながら、500°C 以下の H₂S 脱離ピークでは、Yb 硫化物種上の S に由来する H₂S 生成も多くなるため、Pd-Pt 粒子上の S に由来する H₂S と完全に区別するのは困難であった。

そこで次に、焼成後の触媒を水素還元処理後、さらに硫化処理を行い、続いて所定の温度で水素還元処理を 1 時間行った触媒の CO 吸着量測定を行った。この一連の操作を各還元温度ごとに繰り返した (Fig. 8)。本パルス吸着法から求まる CO 吸着量は、Pd-Pt 粒子表面上にあるメタリック相の量に相関しているため、Fig. 7 の低温域 (<500°C) の貴金属相の還元挙動をより定量的に評価可能と考えられる。その結果を Fig. 9 に示す。硫化処理触媒をさらに 100°C で還元処理した触媒の CO 吸着量は Yb 添加量に伴い減少し、Fig. 1 に示した D_{RS} と同様の結果を示している。Yb の添加の有無にかかわらず、還元処理温度の上昇に伴い CO 吸着量が増加するが、CO 吸着量の温度依存性は Yb を添加した場合が大きかった。このことは、Yb 添加により Pd-Pt 粒子表面と硫黄との親和力が弱まり、メタリック相が発現しやすくなることを示している。特に、水素化反応温度 280°C に近い還元温度 200~300°C 域では、Yb 添加量が 2.5 および 5.0 wt% の場合に Yb 添加量 7.5、10.0 wt% の時に比べ、メタリック相が発現しやすいことが分かった。CO 吸着量は Yb 添加量が 2.5 wt% の方が 5.0 wt% に比べ大きいため、Pd-Pt

Table 2 Effect of Tetralin Content on the Catalytic Performance of Pd-Pt/USY and Pd-Pt/Yb(5)-USY Zeolite Catalysts

Catalysts		Pd-Pt/USY ^{a)}			Pd-Pt/Yb-USY ^{b)}		
tetralin content	[wt%]	15.0	30.0	50.0	15.0	30.0	50.0
HYD of tetralin	[%] ^{c)}	59.0	29.0	24.2	49.2	47.0	33.5
<i>trans</i> -decalin/ <i>cis</i> -decalin	[—]	2.9	2.7	2.5	4.0	3.8	3.8
HDS of 4,6-DMDBT	[%] ^{c)}	81.8	49.2	50.0	83.7	75.0	74.0
3,3'-DMDCH/3,3'-DMCHB ^{d)}		5.7	3.7	3.1	3.7	4.3	3.5
TOF _{HYD}	[10 ² h ⁻¹] ^{e)}	6.2	6.1	5.1	7.0	15.0	16.0
TOF _{HDS}	[h ⁻¹] ^{f)}	2.6	1.6	1.6	2.1	2.1	1.8

a) Prepared differently from Pd-Pt/USY(13.9) zeolite with the same Pd and Pt precursors and zeolite. $D_R = 66.2\%$ and $D_{RS} = 17.9\%$.

b) $D_R = 56.4\%$ and $D_{RS} = 9.5\%$.

c) HYD: conversion of tetralin; HDS: hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT.

Feedstock: 4,6-DMDBT (S = 300 ppm)/*n*-butylamine (N = 20 ppm)/tetralin (29.7 wt%) /*n*-C₁₆ (balance).

Reaction conditions: $T = 553\text{ K}$, $P = 3.9\text{ MPa}$, $WHSV = 16\text{ h}^{-1}$, $H_2/\text{feed} = 500\text{ N/l}$.

Each activity is after on stream time of 50 h.

d) Ratio of 3,3'-dimethyldicyclohexyl to 3,3'-dimethylcyclohexylbenzene.

e) TOF calculated based on D_{RS} .

f) TOF calculated based on $D_R - D_{RS}$.

粒子表面の硫黄に対する親和力が後者に比べて小さいことを示している。言い換えれば、耐硫黄性の点からは Pd-Pt/Yb(2.5)-USY > Pd-Pt/Yb(5)-USY の序列となる。しかし、Yb 添加量が 2.5 wt% の場合には Yb 添加量が 5.0 wt% に比べて強酸点が多く残存しているため、水素化反応時に窒素被毒を受けやすいと推察される²⁸⁾。このため、Yb 添加量が 5.0 wt% の時に Fig. 4 で示したような最も高い活性を示したと考えられる。一方、Yb 添加量が 7.5、10.0 wt% となると還元温度に伴い S 脱離量は増加するものの、還元温度 500°C 域での S²⁻ 生成量は Yb 無添加の増加よりむしろ少なくなった。これは Fig. 1 に見られるように、Yb 添加量が 5.0 wt% を超えると硫化後の分散度が大きく低下するためと考えられる。以上のことから、Yb を添加した Pd-Pt/USY 触媒では水素化反応中に水素化活性点となるメタリックサイトや脱硫活性点となる硫黄配位不飽和サイトが容易に発現するため、高い HYD 活性と HDS 活性が発揮されると考えられる。

前述のように、Pd-Pt/USY に Yb を添加して調製することにより、working 状態における耐硫黄性の向上、さらに担体の塩基性が増すことによる芳香族や塩基性窒素化合物の吸着阻害効果の同時低減も期待できる。そこで次に、原料油中のテトラリン含有量を変化させて Pd-Pt/Yb(5)-USY 触媒の芳香族量に対する影響を検討した。その結果を Table 2 に示す。Yb を添加していない Pd-Pt/USY 触媒では、テトラリン含有量の増加に伴い HYD 活性が大きく減少し、テトラリン含有量 50 wt% では 15 wt% の場合の半分以下に減少している。また、テトラリン含有量が増加すると 4,6-DMDBT の HDS 活性も大きく減少し、3,3'-DMDCH/3,3'-DMCHB 比も減少し、さらに TOF_{HYD} や TOF_{HDS} が減少している。このことから、テトラリンの水素化はテトラリン自体の吸着阻害を強く受けやすいことが分かった。一方、Yb を添加した Pd-Pt/Yb-USY 触媒では、テトラリン含有量の増加に伴い HYD 活性や HDS 活性が若干低下するものの、Pd-Pt/USY 触媒に比べ減少量は少なかった。また、3,3'-DMDCH/3,3'-DMCHB 比はテトラリン含有量に依存せず、ほぼ一定であった。この Pd-Pt/Yb-USY 触媒では、TOF_{HYD}、TOF_{HDS} はテトラリン含有量によらず TOF_{HDS} はほとんど変化

がないのに対し、テトラリン含有量が 30、50 wt% の時に TOF_{HYD} は約 2 倍向上した。これは、原料油中に高濃度で含まれるテトラリンが担体上の強酸点 (Yb の添加によりその量が低下) だけでなく中酸点等にも吸着し、比較的弱い酸点や塩基性が増加したサイト上でテトラリンの吸着および水素化物の脱離がスムーズになるため、TOF 値が高くなったと推察した。このことは、芳香族濃度が約 70 wt% と高いライトサイクルオイル (LCO) の水素化には Yb 添加量を最適化した Pd-Pt/Yb-USY 触媒が極めて有用であることを示唆しており、今後本触媒の有効性を検討する予定である。

4. 結 論

本研究では、軽油の超深度脱硫および芳香族水素化を同時に達成可能と期待される Pd-Pt/Yb-USY 触媒における Yb の添加効果を検討するため、Yb 添加量を変化させて調製した触媒の活性評価および各種キャラクタリゼーションを行った。本研究で得られた主な知見を以下に記す。

(1) 少量 (2.5~5.0 wt%) の Yb 添加により水素還元処理後や硫化処理後の Pd-Pt 粒子の分散度が向上する一方、Yb 添加量が多い場合には Pd-Pt 粒子の分散度が低下した。また、Yb の添加により硫黄被覆率が増加し、Pd-Pt 粒子表面の硫化が促進されることが分かった。

(2) USY ゼオライトの全酸量 (NH₃ 吸着熱 > 70 kJ/mol) は Yb を添加してもほとんど変化しないが、強酸点量が減少し中酸点、弱酸点化することが分かった。

(3) テトラリンおよび 4,6-DMDBT からなるモデル化合物を用いた活性評価から、Yb を添加した Pd-Pt/Yb-USY 触媒を用いることによりテトラリンの水素化および 4,6-DMDBT の芳香環の水素化が著しく向上し、その結果、Pd-Pt/USY 触媒に比べ高い脱硫活性が得られた。また、テトラリンの水素化生成物である *trans/cis* デカリン比からも Yb 添加による USY ゼオライトの強酸点の減少が確認され、強酸点の減少により芳香族の吸着阻害が緩和されていると推察された。

(4) Yb の添加により、Pd-Pt 粒子の硫化が促進されるものの、高温の水素雰囲気下では硫黄との親和力が弱められ、水素化反

応 working 雰囲気下での耐硫黄性が向上することが分かった。
 (5) Pd-Pt/Yb-USY 触媒は原料油中の芳香族濃度の吸着阻害の影響を受けにくいことが分かり、ライトサイクルオイル (LCO) 等への適応可能性が示唆された。

References

- 1) Stanislaus, A., Cooper, B. H., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **36**, 75 (1994).
- 2) Cooper, B. H., Donniss, B. B. L., *Appl. Catal. A: General*, **137**, 203 (1996).
- 3) Song, C. S., *CHEMTECH*, **29**, 26 (1999).
- 4) Navarro, R. M., Pawelec, B., Trejo, J. M., Mariscal, R., Fierro, J. L., *J. Catal.*, **189**, 184 (2000).
- 5) Guillon, E., Lynch, J., Uzio, D., Didillon, B., *Catal. Today*, **65**, 201 (2001).
- 6) Bihan, L. L., Yoshimura, Y., *Fuel*, **81**, 491 (2002).
- 7) Varga, Z., Hancsok, J., Tolvaj, G., Horvath, W. I., Kallo, D., *Surf. Sci. Catal.*, **142**, 587 (2002).
- 8) Ito, K., Satoh, K., Tomino, T., Miyake, M., Ohshima, M., Kurokawa, H., Sugiyama, K., Miura, H., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46**, (5), 315 (2003).
- 9) Dalla Betta, R. A., Boudart, M., Proc. 5th Int. Congress on Catalysis, Vol. 2, North Holland (1973), p. 1329.
- 10) Gallezot, P., Alcaron-Diaz, A., Dalmon, J. A., Renouprez, A. J., Imelik, B., *J. Catal.*, **39**, 334 (1975).
- 11) Yasuda, H., Yoshimura, Y., *Catal. Lett.*, **46**, 43 (1997).
- 12) Yasuda, H., Matsubayashi, N., Yoshimura, Y., *Catal. Lett.*, **54**, 23 (1998).
- 13) Yasuda, H., Sato, T., Yoshimura, Y., *Catal. Today*, **50**, 63 (1993).
- 14) Yoshimura, Y., Toba, M., Matsui, T., Harada, M., Ichihashi, Y., Bando, K. K., Yasuda, H., Ishihara, H., Morita, Y., Kameoka, T., *Appl. Catal. A: General*, **322**, 152 (2007).
- 15) Corma, A., Martinez, A., Soria, V. M., *J. Catal.*, **169**, 480 (1997).
- 16) Fujikawa, T., Tsuji, K., Mizuguchi, H., Godo, H., Idei, K., Usui, K., *Catal. Lett.*, **63**, 27 (1999).
- 17) Winquist, B. H. C., Milam, S. N., Murray, B. D., Ryan, R. C., Eur. Pat. Appl. 0519573 (1992).
- 18) Yoshimura, Y., Yasuda, H., Sato, T., Kijima, N., Kameoka, T., *Appl. Catal. A: General*, **207**, 303 (2001).
- 19) Shimada, K., Yoshimura, Y., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46**, (6), 368 (2003).
- 20) Sugioka, M., *Zeolite (Jpn.)*, **10**, 121 (1993).
- 21) Ocelli, M. L., Anthony, R. G., "Advances in Hydrotreating Catalysis," eds. by Gobolos, S., Breyse, M., Catenot, M., Decamp, T., Lacronix, M., Porefaix, J. L., Vrinat, M., Elsevier Science Publishers, (1989), p. 243.
- 22) Ishihara, A., Hamaguchi, K., Kabe, T., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **40**, (6), 516 (1997).
- 23) Ishihara, Y., *Shokubai*, **40**, (4), 220 (1998).
- 24) Schmitz, A. D., Bowers, G., Song, C., *Catal. Today*, **31**, 45 (1996).
- 25) Chang, J.-R., Chang, S.-L., Lin, T.-B., *J. Catal.*, **169**, 338 (1997).
- 26) Guillon, E., Lynch, J., Uzio, D., Didillon, B., *Catal. Today*, **65**, 201 (2001).
- 27) Ito, K., Tomino, T., Ohshima, M., Kurokawa, H., Sugiyama, K., Miura, H., *Appl. Catal. A: General*, **249**, 19 (2003).
- 28) Matsui, T., Harada, M., Toba, M., Yoshimura, Y., *Appl. Catal. A: General*, **293**, 137 (2005).

要 旨

USY 型ゼオライト担持 Pd-Pt 触媒の芳香族水素化活性に及ぼす Yb 添加量の影響

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 新燃料製造チーム, 305-8565 茨城県つくば市東1-1-1つくば中央第5

^{†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

イッテルビウム (Yb) で修飾した USY 型ゼオライトを担体として、パラジウム-白金 (モル比 Pd:Pt=4:1) 触媒を調製し、触媒性能に及ぼす Yb 担持量 (0~10.0 wt%) の影響について検討した。Yb 添加量が少量 (<5.0 wt%) の場合、Pd-Pt 粒子の分散度が向上し、テトラリンの水素化活性および4,6-ジメチルジベンゾチオフェンの脱硫活性も向上することが見出された。また、Yb の添加により、水素化脱硫よりもテトラリンの水素化が著しく促進されること、Yb 無添加の触媒に比べてテトラリン水素化活性がテトラリン濃度の影響を受けにくいことが分かった。一方、Pd-Pt/Yb-USY のアンモニア吸着熱測定によ

り、Yb の添加に伴い USY 上の全体の酸量は変化しないが、強酸点量が減少し、中~弱酸点量が増加すること、また CO 吸着法による分散度測定 (吸着温度=50℃) から、Yb 添加により Pd-Pt 粒子表面が硫化されやすくなることが分かった。しかしながら、Yb の添加により 200℃ 以上の還元雰囲気下では Pd-Pt 相と硫黄の親和力が弱くなることから TPR 測定から確認された。これらのことから、Pd-Pt/Yb-USY 触媒は水素化反応条件下で高い耐硫黄性と芳香族水素化能を有し、芳香族分を多く含む原料油の水素化にも有効であることが分かった。