[Regular Paper]

Ultra-deep Hydrodesulfurization and Aromatics Hydrogenation of Diesel Fuel over a Pd-Pt Catalyst Supported on Yttrium-modified USY

Koji SHIMADA^{†1), †3)} and Yuji YOSHIMURA^{†2)*}^{†1)} Fundamental Environment and Safety Research Laboratory, Petroleum Energy Center, AIST Tsukuba Central 5, 1-1-1 Higashi, Tsukuba 305-8565, JAPAN^{†2)} National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST Tsukuba Central 5, 1-1-1 Higashi, Tsukuba 305-8565, JAPAN

(Received March 31, 2003)

Bimetallic palladium-platinum catalyst supported on yttrium-modified ultrastable Y (USY) zeolite, Pd-Pt/Y-USY, showed high activity and stability for deep hydrodesulfurization (HDS) and hydrodearomatization (HDA) of diesel fuel. In model reactions, the HDS activity based on rate constant increased as much as 5.3 times and HDA activity increased as much as 1.9 times after yttrium modification. The deeper hydrogenation of 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) allowed the following HDS reactions to be promoted over the Pd-Pt/Y-USY catalyst. The adsorptive interaction between Pd-Pt/Y-USY and basic tetralin was weaker than that between Pd-Pt/USY and tetralin. Under reaction conditions of $P = 4.9$ MPa, $WHSV = 4$ h⁻¹ and $T = 280^\circ\text{C}$ for hydrotreating desulfurized gas oil feedstock, Pd-Pt/Y-USY successfully removed a large part of 4,6-DMDBT and also almost all refractory alkyl-substituted sulfur compounds, which are supposed to be more difficult to hydrodesulfurize. The hydrotreated product after 216 h on stream contained 28 wtppm sulfur and 8 wt% aromatics. NH_3 adsorption analyses showed that yttrium modification decreased the number of strong acidic sites with little change in the total acidic sites. This modification in acidity could help to minimize the excessive hydrocracking which causes carbonaceous deposits, and to increase the nitrogen tolerance. Scanning transmission electron microscopy (STEM) analyses clearly showed that yttrium modification suppressed the agglomeration of Pd-Pt phases, which might be linked to the high stability of the Pd-Pt/Y-USY catalyst. Therefore, Pd-Pt/Y-USY catalyst is quite promising as a second stage catalyst for the integrated two-stage reformulation of gas oils.

Keywords

Palladium-platinum catalyst, USY zeolite, Yttrium modification, Hydrodesulfurization, Aromatics saturation, Diesel fuel

1. 緒 言

ディーゼルエンジンは高燃費、高耐久性、低 CO_2 排出量などの特長を持っているが、その反面 NO_x や粒子状物質 (PM) などの排出が多く、特に大都市部においてこれら有害物質の悪影響が懸念されている。この有害物質を低減するためにディーゼル排気微粒子除去装置 (DPF) の車への装着を前提とし、超深度脱硫軽油 ($S < 50$ ppm) が上市されつつある。一方、DPF 装着が難しい既販のディーゼル用の対策としては、硫黄分の低減に加え芳香族分 (多環芳香族) も併せて低減させた低硫黄・低芳香族軽油の有効性が指摘されており^{1,2)}、高性能な触媒の開発が急務となっている。

従来、石油精製における脱硫触媒としてはアルミナ上に担持

されたコバルト-モリブデン (CoMo) 触媒やニッケル-モリブデン (NiMo) 触媒が広く用いられており、今後の超深度脱硫 ($S < 50$ ppm, 将来的には $S < 10$ ppm) に向けてこれら CoMo や NiMo 触媒をベースとした触媒技術での展開が図られている。また、触媒の活性増加に加え、反応条件のシビア化 (反応温度上昇、水素圧力増加など) との組合せ技術も考慮して超深度脱硫への対応が図られつつある。

従来型脱硫は1段の反応塔による脱硫であるが、2段脱硫、すなわち1段目と2段目で役割の違う触媒を用いることにより効率的な超深度脱硫を達成できるという報告^{1)~4)}も多く見られる。

これらの超深度脱硫に共通している課題は、4,6-ジメチルジベンゾチオフェン (4,6-DMDBT) に代表されるいわゆる難脱硫性硫黄化合物をいかに効率的に除去するかであり、近い将来に導入されるであろう硫黄濃度 10 ppm 以下という非常に厳しい規制値をクリアするための鍵となっている。これらの難脱硫性硫黄化合物を脱硫する方法として芳香環の水素化を経るルー

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: y.yoshimura@aist.go.jp

^{†3)} (Present) Central Technical Research Laboratory, Nippon Oil Corp., 8 Chidori-cho, Naka-ku, Yokohama 231-0815, JAPAN

トが有効であることは広く知られており、高い水素化機能を持つ触媒の優位性は大きい。

貴金属触媒は比較的温和な条件下でも従来型の CoMo や NiMo 系触媒に比べ極めて高い核水素化活性を示すため、難脱硫性硫黄化合物の水素化経路の脱硫と芳香族の低減を同時に実現できることが期待される。しかし、貴金属触媒は低濃度の硫黄によって容易に被毒されること、また難脱硫性硫黄化合物の芳香環のみを水素化し、芳香族の水素化を極力抑える選択的水素化脱硫が可能かどうかなど、実用化に向け克服すべき課題も多い。

ゼオライト等の固体酸性を有する担体に担持された貴金属触媒は耐硫黄被毒性に優れ高活性であることが確認されており^{5)~10)}、特に超安定化 Y 型ゼオライト (Ultra Stable Y-zeolite, USY) はその固体酸性質やメソポア存在などにより難脱硫性硫黄化合物の脱硫を促進するため、超深度脱硫に向けた触媒として大きく期待されている。

本研究では、イットリウムで修飾した 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と芳香族水素化活性を備えるとともに、優れた耐硫黄被毒性および耐窒素被毒性も有し、低硫黄・低芳香族の軽油製造触媒 (2 段階脱硫の後段触媒) として有望であることを見出した。

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。酢酸イットリウム (和光純薬工業(株)製) 水溶液を含浸液とし incipient wetness 法によりイットリウムを担持した後、室温で一晩放置後、110℃ で一晩乾燥した。なお、Y 担持量は 2.5 wt% となるように含浸液を調製した。この Y-USY に、[Pd(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%) となるよう調製した。なお、Y 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/Y-USY および Pd-Pt/USY を一旦ディスク状に成型した後粉砕し、22/48 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. 触媒分析

触媒の表面積 (BET-plot) およびメソポア量 (t-plot) 測定には、窒素吸着装置 (日本ベル(株)製, BELSORP28SA) を用いた。

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、分散度を算出した。

触媒の固体酸分布の測定は NH₃ 吸着カロリー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。触媒を 400℃ で 3 時間前処理後、30℃ における NH₃ 吸着熱により酸量を算出した。

新触媒および使用済み触媒上の Pd-Pt の分散状態や凝集状態の観察には走査透過型電子顕微鏡 (STEM, HITACHI HD-2000, 加速電圧 = 200 kV) を用いた。新触媒は水素気流中、300℃ で還元処理した。また、使用済み触媒はトルエン中で洗浄し、窒素気流中、110℃ で乾燥した。これらの前処理を行った新触媒および使用済み触媒は樹脂に包埋後、マイクロームにより切片化して観察資料とした。暗視野走査透過像 (Z-contrast 像) は、担体と貴金属粒子の原子番号や密度の差により高いコントラストで識別できるとされており、本研究では Z-contrast 像による解析を行った。

使用済み触媒上に析出した炭素質の分析は、元素分析装置 (Perkin-Elmer 製, 2400CHN) を用いた。使用済み触媒はトルエン中で洗浄後、窒素気流中、110℃ で一昼夜乾燥後、測定に供した。

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。原料油として (1) モデル化合物、および (2) 深脱軽油を用いた。以下にそれぞれの原料油組成および反応条件を示す。

(1) モデル化合物

[組成] テトラリン (ナカライテスク(株)製): 30 wt%
ヘキサデカン (東京化成工業(株)製): 69.7 wt%
S: 500 ppm (4,6-DMDBT (Aldrich 製) を添加)
N: 0 ppm および 20 ppm (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//
触媒充填量: 0.25 g

(2) 深脱軽油

[組成] S: 440 ppm
芳香族分: 26.8 wt% (うち 2 環以上: 5.4 wt%)
[反応条件] 反応温度: 280℃
水素圧力: 4.9 MPa
WHSV: 4 h⁻¹
H₂/Oil 比: 500 N//
触媒充填量: 1.0 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。モデル化合物を用いた実験では、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, Ultra1) 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 (Agilent Technologies 製, Sievers355, 以下 GC-SCD) を用いた。また、硫黄分の定量には全硫黄・窒素同時分析計 (APS 製, APS35ENS) を用いた。脱硫軽油を用いた実験では、硫黄分の定量に全硫黄・窒素同時分析計を用い、芳香族分の定量に超臨界ガスクロマトグラフ (Dionex 製, 600SFC) を用いた。また、硫黄化合物の定性には GC-SCD (sulfur chemiluminescent detector) を用いた。蒸留性状は GC-FID を用い、

Table 1 Properties of Pd-Pt/Y-USY and Pd-Pt/USY

Catalyst	Surface area		Dispersion	Acidic properties	
	Total [m ² /g]	Mesopore [m ² /g]		Initial heat of adsorption [kJ/mol]	Acid amount ^{a)} [mmol/g]
Pd-Pt/Y-USY	465	58	0.56	119	0.18
Pd-Pt/USY	484	52	0.50	126	0.19

a) Amount of adsorbed NH₃ for a heat of adsorption greater than 70 kJ/mol.

SIMDIS 法 (ASTM D 2887) にて分析した。

3. 結果および考察

3.1. 触媒性状

Pd-Pt/Y-USY および Pd-Pt/USY の性状を **Table 1** に示す。Y 添加により比表面積はわずかに減少するものの、メソポア表面積は増加した。また、Pd-Pt 分散度にも増加が見られた。

NH₃ 吸着カロリメーターによる酸性状分析では、強酸点を吸着エネルギー > 110 kJ/mol, 中酸点を 90 kJ/mol < 吸着エネルギー < 110 kJ/mol, 弱酸点を 70 kJ/mol < 吸着エネルギー < 90 kJ/mol, 全酸量を吸着エネルギー > 70 kJ/mol の酸点量から求められている¹¹⁾。本分類に従えば、Pd-Pt/USY 触媒では、Y 添加により強酸点が消失するものの全酸量 (吸着エネルギー > 70 kJ/mol) はほぼ同じであることが分かった。すなわち、弱塩基性である Y の添加によって、USY の中でも特に強い強酸点の中酸点化が進むため、全酸量にはほとんど変化が見られない結果となった。

3.2. モデル化合物を用いた活性評価

モデル化合物を用いて Pd-Pt/Y-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結果を **Fig. 1** に示す。4,6-DMDBT の HDS 活性では両触媒とも徐々に活性が低下するが、Y の添加により HDS 活性の低下が著しく抑制されることが分かった。一方、テトラリンのデカリン類への転換率 (HDA 活性) では両触媒とも反応初期 (~15 時間) に急激な活性低下が見られ、その後徐々に活性が低下した。Y の添加により HDA 活性の低下が抑制されたが、HDS 活性に対する添加効果ほど著しくなかった。また、**Table 2** に 52 時間後の脱硫率、芳香族水素化率、各反応速度定数および使用済み触媒のコークたい積量を示す。ここで、脱硫反応および芳香族水素化反応は一次式に従うと仮定して、Eqs. (1), (2) から各速度定数を求めた。

$$k_s = \text{LHSV} \times \ln(S_0/S) \quad (1)$$

(S₀ = 原料油中の S 濃度, S = 生成油中の S 濃度)

$$k_a = \text{LHSV} \times \ln(A_0/A) \quad (2)$$

(A₀ = 原料油中の Aroma 濃度, A = 生成油中の Aroma 濃度)

Y の添加により脱硫活性および芳香族水素化活性いずれも大きく増加しており、HDS 活性が 5.3 倍、HDA 活性が 1.9 倍で、特に脱硫に対する添加効果が高かった。

また、両触媒のコークたい積量を比較すると、Pd-Pt/Y-USY の方が少なかった。これは、先述した Y 添加による USY の強酸点の減少すなわち分解活性の減少によるもので、活性劣化の抑制に寄与していると考えられる。

Fig. 1 HDS of 4,6-DMDBT and HDA of Tetralin over Pd-Pt/Y-USY and Pd-Pt/USY Catalysts at $P = 4.9$ MPa, $WHSV = 16 \text{ h}^{-1}$ and $T = 280^\circ\text{C}$

Table 2 HDS and HDA Activities at Time on Stream of 52 h

Catalyst	HDS [%]	k_s [h ⁻¹]	HDA [%]	k_a [h ⁻¹]	Coke deposit [wt%]
Pd-Pt/Y-USY	61.9	8.48	35.7	3.89	2.73
Pd-Pt/USY	16.7	1.61	20.9	2.07	3.65

次に、窒素化合物 (ブチルアミン) を添加しないモデル化合物を用いた活性評価結果を **Table 3** に示す。N = 20 ppm 添加時と N 添加なしの場合の速度定数比 ($= k_s/k_{s0}$, k_a/k_{a0}) を用いて窒素被毒率を比較した結果、HDS 活性および HDA 活性とも窒

Table 3 HDS and HDA Activities (without N compounds) at Time on Stream of 52 h

Catalyst	HDS [%]	k_{s0} [h ⁻¹]	$k_s/k_{s0}^{(a)}$ [—]	HDA [%]	k_{a0} [h ⁻¹]	$k_a/k_{a0}^{(a)}$ [—]
Pd-Pt/Y-USY	82.5	15.3	0.55	40.0	4.50	0.86
Pd-Pt/USY	47.7	5.71	0.28	27.7	2.85	0.73

a) k_{s0} and k_{a0} indicate the rate constants for the feedstock without N-containing compounds; k_s and k_a indicate the rate constants for the feedstock containing 20 ppm of nitrogen (added as *N*-buthylamine).

素被毒を受けやすく、特に HDS 活性が窒素被毒を受けやすいことが分かった。USY ゼオライトの Y 修飾により耐窒素被毒性が改善され、特に HDS 活性の耐窒素被毒性は約 2 倍に向上した。USY ゼオライトの強酸点の中でも特に強い酸点、窒素被毒を受けやすく、活性低下の要因になることが分かった。

さらに、Y 添加が反応生成物に及ぼす影響について考察した。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'-ジメチルピシクロヘキシル (3,3'-DMBCH) と、片方の環が水素化された 3,3'-ジメチルシクロヘキシルベンゼン (3,3'-DMCHB) の比を Fig. 2(a) に示す。Pd-Pt/Y-USY の場合、Pd-Pt/USY と比較して 3,3'-DMBCH/3,3'-DMCHB が大きく、すなわち Pd-Pt/Y-USY 上で 4,6-DMDBT の水素化が大きく進み、それに続く脱硫反応が進行しやすくなったと推察した。また、テトラリンの水素化生成物であるデカリンの *trans* 体と *cis* 体の比を Fig. 2(b) に示す。*trans/cis* 比は Pd-Pt/Y-USY の方が Pd-Pt/USY に比べて大きい、これは Y 添加により触媒上の強酸点が減少しているため、塩基性であるテトラリンの触媒への吸着が弱まり、その結果 *trans* 体が増加したためと考えた¹²⁾。

3.3. 脱硫軽油を用いた活性評価

脱硫軽油を用いて両触媒の活性を評価した結果について Table 4 に示す。反応条件は $P=4.9$ MPa, $WHSV=4$ h⁻¹, $T=280^\circ\text{C}$ という比較的低温の条件下にもかかわらず、Pd-Pt/Y-USY は安定かつ高い活性を示した。通油開始後 216 時間後における生成油中の硫黄分は約 28 wtppm で、芳香族分は 8.3 wt% (うち 2 環以上の芳香族は 1.2 wt%) であった。一方、Pd-Pt/USY は 48 時間後と比較すると生成油中の硫黄量はほぼ同じ約 17 wtppm であるが、216 時間後は約 48 wtppm となり経時変化に伴う活性低下が大きかった。また、蒸留性状の分析から、Pd-Pt/Y-USY は反応初期 ($t=48$ h) でも分解活性が低い、これは先述した Y 添加による強酸点の減少によるものである。モデル化合物による評価結果から明らかになったように、分解活性を抑制することによりコーキングによる失活を抑制することができ、活性の向上および安定化につながった。また、窒素被毒の抑制も同様に活性の安定化に寄与したと考えられる。一方、Pd-Pt/USY は反応初期 ($t=48$ h) の分解活性が高く、また前述の通り窒素被毒を受けやすいため、通油時間に伴う活性低下も著しかった。

Fig. 3 は原料油である脱硫軽油および各触媒の生成油の硫黄化合物分布 (216 時間後) である。原料油中には 4,6-DMDBT をはじめ、他の C₂~C₅ 置換 DBT 類が存在している。Pd-Pt/Y-USY を用いた場合、比較的低温の条件下でも 4,6-DMDBT およびさらに重質の難脱硫性硫黄化合物がほぼ完全に除去されていることが明らかになった。

Fig. 2 Comparisons between the HDS Rate Constant and 3,3'-DMBCH/3,3'-DMCHB Ratio (a), and between the HDA Rate Constant and *trans*-Decalin/*cis*-Decalin Ratio (b)

Pd-Pt/Y-USY および Pd-Pt/USY の新触媒の暗視野走査透過像 (Z-contrast 像) を Figs. 4(a), 4(b) に、また使用済み触媒 (通油時間 = 216 h) の Z-contrast 像を Figs. 5(a), 5(b) に示す。Figs. 4(a), 4(b) から分かるように、双方の新触媒とも Pd-Pt 粒子 (白いスポットとして観察) が非常に高分散している様子が分かる。Y のみを修飾した Y/USY の還元処理後の Z-contrast 像には、白いスポット像は見られないため、白いスポット像は

Table 4 Properties of Feedstock and Hydrotreated Product

Properties	Feedstock	Hydrotreated product			
		Pd-Pt/Y-USY		Pd-Pt/USY	
		48 h	216 h	48 h	216 h
Boiling point [°C]					
IBP	211	180	185	159	183
10%	244	231	236	210	233
50%	286	276	280	272	279
90%	354	349	351	348	351
EP	387	382	384	381	384
Sulfur [wtppm]	440	16.8	28.5	17.4	47.9
Total aromatics [wt%]	26.8	4.9	8.3	7.6	11.9
Mono-ring aromatics [wt%]	21.4	4.3	7.1	7.0	10.5
2+-ring aromatics [wt%]	5.4	0.6	1.2	0.6	1.4
HDS [%]	—	96.2	93.5	96.0	89.1
HDA [%]	—	81.6	68.9	71.7	55.7

Fig. 3 GC-SCD Chromatograms of Feedstock and Hydro-treated Product

貴金属相に由来したものであるが、Pd-Pt 粒子、Pd 単独粒子、Pt 単独粒子の識別は困難である。二元系 Pd-Pt/USY では、一元系の Pd/USY および Pt/USY に比べ耐硫黄性が著しく向上するため、合金相が生成していると考えられるが、合金相の原子比分布（仕込み比では Pd/Pt=4/1）については今後検討が必要である。なお、ゼオライト内部に見られる灰～黒いスポット（5～10 nm 程度）はメソポアである。使用済み触媒の比較から、

1 scale = 6 nm.

Fig. 4 STEM Images of Fresh Catalysts (Z-contrast images through ultramicrotome cut samples)

Pd-Pt/USY は Pd-Pt/Y-USY に比べ Pd-Pt 粒子が大きく成長しており、通油時間とともに凝集が進んでいることが分かる。このことから、Y 添加により Pd-Pt 粒子の凝集が著しく抑制され、高活性を維持できる要因となっていると考えられる。

以上の結果から、本触媒は超深度脱硫と脱芳香族を 2 段反応

1 scale = 6 nm.

Fig. 5 STEM Images of Spent Catalysts (Z-contrast images through ultramicrotome cut samples)

によって行う際の２段目の触媒として非常に優れていることを確認した。すなわち、１段目において従来型の硫化物触媒で易脱硫の硫黄化合物を除去し、２段目において難脱硫の硫黄化合物を除去できる Pd-Pt/Y-USY を用いることによって、温和な条件下で超深度脱硫軽油を製造できると考えられる。

4. 結 論

軽油の超深度脱硫と芳香族水素化を同時に達成できる新規貴金属触媒を開発・評価し、以下の結果が得られた。

(1) Pd-Pt/Y-USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 13.9$) では、Y 添加により、USY ゼオライトの全酸量 (NH_3 吸着熱 $> 70 \text{ kJ}$) はほとんど変化しないものの、強酸点量が減少した。この結果、コーキング

および窒素被毒が抑制され、活性低下が低減することが明らかになった。

(2) USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 13.9$) ゼオライトへの Y 添加は Pd-Pt 相の高分散化にも寄与した。

(3) 4,6-DMDBT およびテトラリンからなるモデル化合物を用いた反応評価から、Pd-Pt/Y-USY 上では 4,6-DMDBT の芳香環の水素化が進みやすく、その結果、Pd-Pt/USY に比べて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、Y 添加による USY ゼオライトの強酸点の減少が確認された。

(4) 脱硫軽油を用いた反応評価から、Pd-Pt/Y-USY は高い脱硫活性と芳香族水素化活性を具備しており、また高い安定性を示すことが分かった。 $P = 4.9 \text{ MPa}$, $\text{WHSV} = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 280^\circ\text{C}$ という比較的低温の条件下でも、生成油中の硫黄分を 28 wtppm, 芳香族分は 8 wt% まで減らすことができた。Y 添加は 4,6-DMDBT および他の難脱硫性硫黄化合物の除去に非常に有効であることが GC-SCD データから確認された。

(5) 使用済み触媒の STEM 観察によって、Y 添加が Pd-Pt の凝集抑制に効果があり、活性低下抑制に極めて有効であることが明らかになった。

謝 辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託事業「石油精製汚染物質等低減技術開発」にて行われたものである。

References

- 1) Stanislaus, A., Cooper, B. H., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **36**, 75 (1994).
- 2) Cooper, B. H., Donnis, B. B. L., *Appl. Catal. A: General*, **137**, 203 (1996).
- 3) Kunisada, N., Korai, Y., Mochida, I., 45th Annual Meeting of Jpn. Petrol. Inst., Tokyo, May 2002, Abstr., D04.
- 4) Ishida, K., Koide, R., Goto, Y., Kawabata, M., 44th Annual Meeting of Jpn. Petrol. Inst., Tokyo, May 2001, Abstr., C01.
- 5) Yasuda, H., Sato, T., Yoshimura, Y., *Catal. Today*, **50**, 63 (1999).
- 6) Yasuda, H., Yoshimura, Y., *Catal. Lett.*, **46**, 43 (1997).
- 7) Sugioka, M., Sado, F., Matsumoto, Y., Maesaki, N., *Catal. Today*, **29**, 255 (1996).
- 8) Song, C., Schmitz, A. D., *Energy & Fuels*, **11**, 656 (1997).
- 9) Schmitz, A. D., Bowers, G., Song, C., *Catal. Today*, **31**, 45 (1996).
- 10) Gallezot, P., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **20**, 121 (1979).
- 11) Ishihara, Y., *Shokubai*, **40**, (4), 220 (1998).
- 12) Lai, W. C., Song, C., *Catal. Today*, **31**, 171 (1996).

要 旨

イットリウム修飾 USY に担持した Pd-Pt 触媒を用いた軽油の超深度脱硫および芳香族水素化

島田 孝司^{†1),†3)}, 葭村 雄二^{†2)}^{†1)} (財)石油産業活性化センター 環境・安全基盤研究室つくば研究室, 305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 つくば中央第 5 内^{†2)} 産業技術総合研究所, 305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 つくば中央第 5^{†3)} (現在) 新日本石油(株)中央技術研究所 精製プロセスグループ, 231-0815 横浜市中区千鳥町 8

イットリウムで修飾した USY を担体として用いたパラジウム-白金触媒は、軽油の超深度脱硫および芳香族水素化反応において非常に安定かつ高い活性を示すことを見い出した。モデル化合物を用いて活性評価を行った結果、イットリウムの添加により脱硫活性が 5.3 倍、芳香族水素化活性が 1.9 倍となった。また生成物の分析から、イットリウムの添加により 4,6-DMDBT の水素化が促進され、その後に続く脱硫反応が進みやすいこと、およびテトラリンの吸着阻害が弱まることが明らかになった。さらに、脱硫軽油を用いた評価によって、本触媒が $P = 4.9 \text{ MPa}$, $WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 280^\circ\text{C}$ という比較的低温の条

件下でも生成油中の硫黄分を 28 wtppm まで減らすことができ、4,6-DMDBT および他の難脱硫性硫黄化合物を効率的に除去できることが明らかになった。これらは、イットリウムの添加によって USY 上の強酸点量が減少し、分解活性の抑制すなわちコーキングの抑制、さらには窒素被毒の抑制によって高活性および高安定性が発揮できたためである。また、使用済み触媒の STEM 分析によって、イットリウム添加が Pd-Pt 粒子の凝集を抑制する効果があることが確認された。本触媒は超深度脱硫と脱芳香族を 2 段反応によって行う際の 2 段目の触媒として非常に優れていることを確認した。

.....