

# 低芳香族溶剤製造用の低コスト貴金属触媒の開発

中央技術研究所 燃料研究所 プロセス・触媒グループ

すぎうら ゆきひろ  
杉浦 行寛



## 1. はじめに

石油製品の人体に対する安全性確保が厳しく求められている。溶剤についても労働安全衛生法で芳香族分などが厳しく規制されており、より安全性の高い、低芳香族溶剤が強く望まれている。そのような状況において、当社ではいち早く溶剤の低芳香族化（芳香族分 1vol% 以下）に対応してきた。1991 年に、Ni-W 系硫化物触媒を用いた低芳香族溶剤製造プロセスを自社で開発・実用化し、芳香族分 1vol% 以下の低芳香族溶剤である“AF ソルベント”が販売されるに至っている。その後、2004 年に製造体制の再構築のため、溶剤製造が新潟工場から川崎製造所に移管されることになった。これを契機に、優れた耐硫黄性と高い芳香族水素化活性を併せ持つ貴金属触媒を開発し、低圧で小型の反応器を用いた経済性に優れたプロセスの開発に成功した。開発されたプロセスは、川崎製造所において 3,000BPD の製造能力を有する低芳香族溶剤製造装置として建設され、2006 年 6 月より商業運転を開始し、現在においても当時充填された触媒を使用しており 1st ランが継続されている状況にある。

本プロセスの 2nd ラン向け触媒については、従来触媒の使用も考えられたが、近年の貴金属価格の高騰を受け、より安価な触媒の開発が望まれた。そこで、再度、触媒調製方法について検討し、1st ランに用いた触媒と同等以上の性能を有し、かつ、貴金属担持量を大幅に低減させた触媒を開発した。本稿では、低芳香族溶剤製造装置用に開発した貴金属触媒の詳細について述べる。

## 2. 芳香族水素化反応

芳香族とナフテン（シクロパラフィン）の化学平衡のイメージを図 1 に示す。芳香族の水素化反応は可逆反応のため、高温域では脱水素化反応が支配的となる。したがって、水素化反応は熱力学的な制約を受ける。また、反応圧力が高いほどナフテンの脱水素化反応が支配的となる温度は高温側へシフトする。硫化物触媒を使用する場合、芳香族の水素化を進行させるためには、ある程度反応温度を高くする必要があるが、高温域では平衡の制約により水素化反応が進まなくなる。このため、反応圧力を高くする必要がある。

一方、貴金属触媒は硫化物触媒に比べて水素化活性が高く、比較的低温域において水素化反応が進行するため、硫化物触媒に比べて反応圧力を低く抑えることができる。実際の軽油留分の反応温度と芳香族分との関係を図 2 に示す。低温域では反応温度を上げると水素化反応が進むため生成油の芳香族分は減少する。一方、高温域では熱力学的な平衡制約により反応温度を上げるに依り芳香族分は増加する。軽油留分を原料に用いて低芳香族溶剤を製造する場合、低芳香族（芳香族分 1vol% 以下）にするためには、反応温度の上限制約があることが分かる。

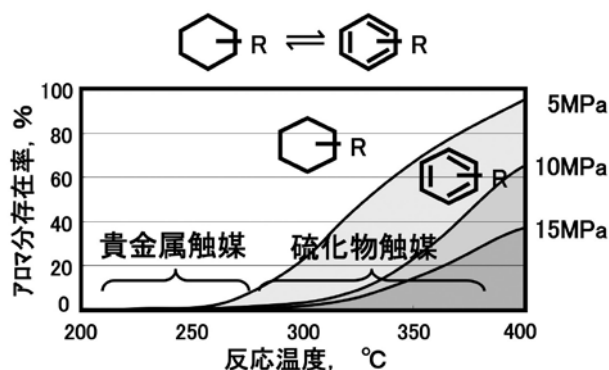


図 1 芳香族とナフテンの化学平衡

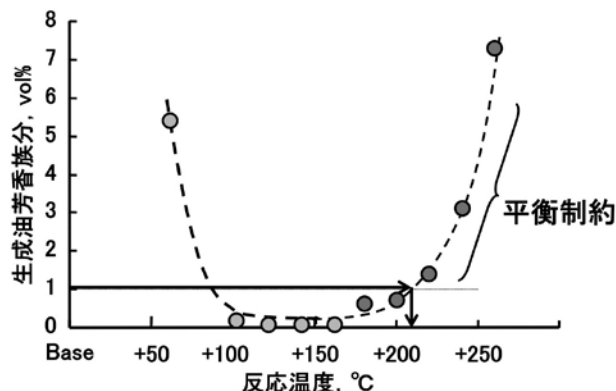


図 2 軽油留分の生成油芳香族分と反応温度の関係

### 3. 低芳香族溶剤製造装置の概要および実績

低芳香族溶剤製造装置の外観を図3に示す。また、装置フローの概略を図4に示す。反応器は1塔式からなり、4Bedに分割されており、セパレータで分離された微量の硫化水素を含有する水素ガスは、リサイクルガスとしてそのまま反応および各Bed間の冷却用水素として用いられている。装置規模は処理量3,000BPDであり、年間60千kLの低芳香族溶剤が製造可能である。商業運転は、2006年6月23日に開始し、12年が経過した現在も1stランが継続中である。通常、商業装置では原料性状を含めた運転条件が変化し必要な反応温度が変動するため、触媒活性を一定の運転条件における反応温度に変換して管理しており、これを補正反応温度と呼んでいる。本プロセスにおいては原料油性状やガス中の硫化水素濃度等による影響を取り込んだ反応シミュレータを用いて補正反応温度を算出している(図5)。触媒の劣化が進むにつれて芳香族分1vol%以下となる温度は高くなるため、反応温度を徐々に上げて運転している。一方、前述の通り芳香族水素化反応の熱力学的な平衡制約が存在するため、芳香族分1vol%の製品採取には上限温度が存在することになる。反応器の出口温度が上限温度に到達するまで低芳香族溶剤を製造することができ、補正反応温度の推移から触媒の余寿命を推定することができる。



図3 低芳香族溶剤製造装置の外観

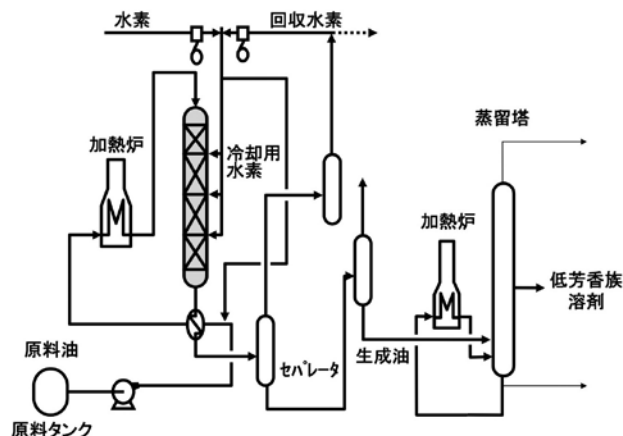


図4 低芳香族溶剤製造装置フローの概略

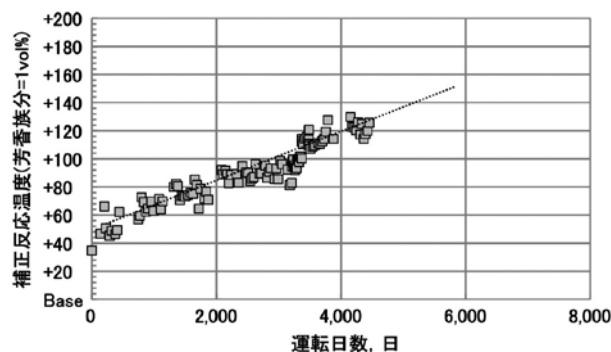


図5 低芳香族溶剤製造装置の補正反応温度の推移

### 4. 触媒開発

#### 4.1 1stラン触媒の概要

最初に前提となる1stラン触媒について概説する。プロセスの低コスト化を行うためには反応温度および反応圧力を低下させる必要があることから、従来の硫化物触媒に替えてPtなどの貴金属を活性金属に用いた貴金属触媒の採用について検討した。貴金属触媒は、硫化物触媒と比較して高い水素化活性を有するが、硫黄によって被毒されやすいことが知られている<sup>1)</sup>。このため、高い水素化活性を有しつつも十分な耐硫黄性を持たせることが触媒開発の鍵となる。貴金属触媒の耐硫黄性を向上させるためには、一般的に酸性質を有する触媒担体を用い、貴金属の電子密度を制御し、貴金属と硫黄原子との相互作用を抑えることが有効とされている<sup>1)~6)</sup>。しかし、ゼオライト等の酸強度が高い担体を用いると原料油の分解により目的とする留分の収率低下やコーク生成による耐久性の低下を招く恐れがある。したがって、原料油の分解抑制と、貴金属への耐硫黄性付与を両立するためには貴金属種の電子密度を制御するに足る酸性質を見極める必要がある。触媒開発のコンセプトを図6に示す。最適な貴金属種を選定するとともに、複合酸化物を担体として使用することで担体の酸性質を制御し、分解の抑制と耐硫黄性向上を両立できると考えた。そこで、担体の酸性質と金属種・比率について検討した。まずは貴金属種の検討を実施した。貴金属種としては耐硫黄性が高いと報告されているPt-Pdを選択し<sup>7)~12)</sup>、Pt/Pdモル比が1/3程度が最適であることを確認した。次に担体として酸性質を有する複合酸化物について検討した(図7)。担体としてシリカ、アルミナ、ボリア等を含む様々な複合酸化物について検討を行い、シリカアルミナに第3の酸化物を添加した開発担体を用いると大幅に芳香族水素化活性が向上することが分かった。

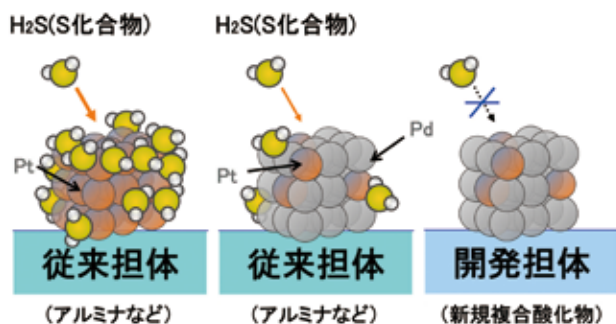


図6 触媒開発のコンセプト

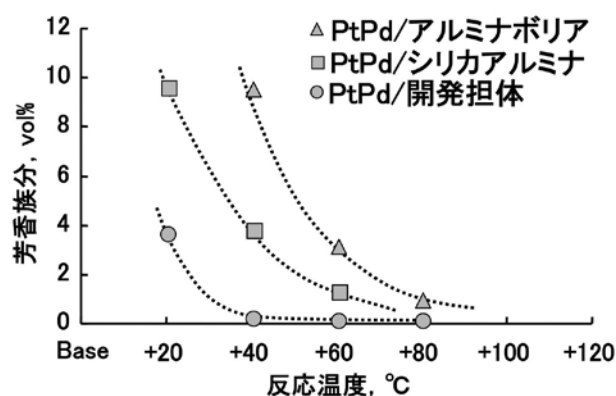


図7 触媒担体のスクリーニング

この1stラン触媒の生成物選択性を確認するため生成物組成と1/LHSVの関係について検討した結果を図8に示す。直鎖パラフィンや分岐パラフィンに変化は見られず、1/LHSVを増加させるに従い芳香族が減少しナフテンが増加した。したがって、1stラン触媒ではパラフィンやナフテンの分解等の副反応は進行せず、選択的に芳香族がナフテンに水素化されていると考えられる。続いて原料油の硫黄分の影響について検討した結果を図9に示す。縦軸は原料油硫黄分0 mass ppm時の水素化活性を1とした相対反応性を示しており、硫黄分が増加すると水素化活性が低下する傾向が見られ、原料油の硫黄分により反応性が大きく左右されるものの、想定される硫黄分の範囲では十分な活性を示すことが確認できた。さらに、1stラン触媒の耐久性を確認するため、ベンチ実験装置において長期の寿命評価を行った。芳香族分1vol%での補正反応温度の推移を図10に示すが、初期活性のみならずその性能を2年以上維持できることが確認された。以上の結果から、開発された貴金属触媒が、微量硫黄分を含んだ軽油留分を原料油に用いた場合においても優れた芳香族水素化活性と耐久性を有することを確認できた。

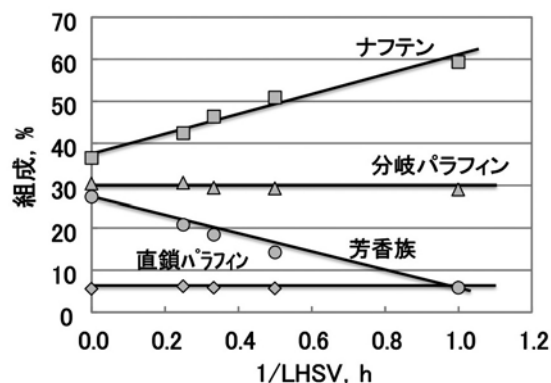


図8 軽油留分の水素化反応時の生成物組成と1/LHSVの関係

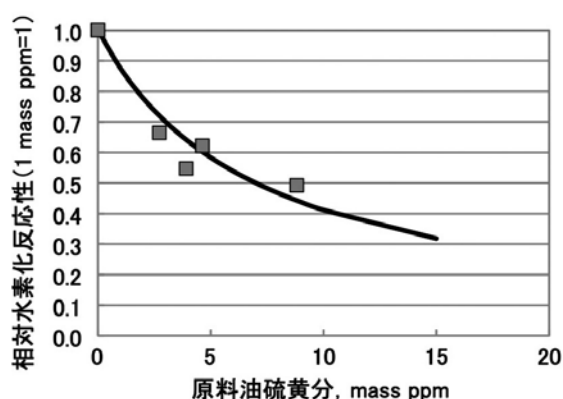


図9 原料油硫黄分の水素化反応性への影響

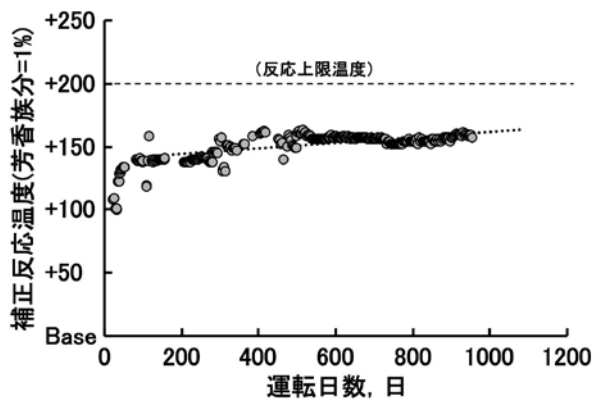


図10 ベンチ実験装置における長期寿命評価

#### 4.2 2ndラン触媒の開発

2005年に1stラン触媒を製造した時はPdの価格は700円/g程度であったが、2018年時点では、Pdの価格は3100円/g程度と大幅に上がっている。自動車の排ガス浄化触媒である三元触媒には、Pt-Pd-Rhが用いられていたが、コストダウンのために高価なPtおよびRhをできる限り使用せず安価なPdをメインに、またはPdのみを使用した触媒に変わってきており、これがPdの価格が高騰した主要な要因の一つである<sup>13),14)</sup>。したがって、1stラン

に用いた触媒と同じ仕様の触媒を2ndランに用いた場合、触媒コストが大幅に上昇する。そこで、2ndラン触媒においては、触媒コストを抑えるために、1stラン触媒と同等の性能を有しながらも、貴金属担持量を大幅に低減させることが望まれた。そこで、触媒調製条件について改めて詳細な検討を行った。活性金属の担持方法には含浸法を用いているが、含浸担持時の金属溶液の状態、金属溶液の噴霧方法、雰囲気、さらには、PtおよびPdの前駆体種等についても改めて検討した。各触媒調製工程において調製条件の最適化を行った結果、金属担持量が1stラン触媒と同等で、芳香族の水素化活性が1stラン触媒と比較して反応温度にして約50℃高い触媒(開発触媒A)を開発することができた(図11)。

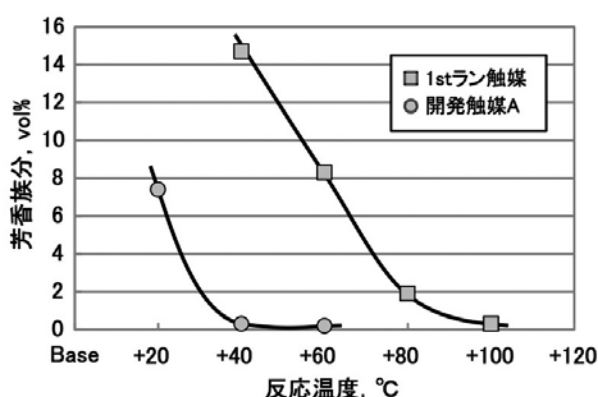


図11 開発触媒Aの芳香族水素化活性

このように芳香族水素化活性が大幅に向上した要因を解析するため、開発触媒Aの構造解析を実施した。最初に、X線回折法(X-ray Diffraction: XRD)により担持金属の分散性について確認した(図12)。1stラン触媒ではPdのピークが見られたが、開発触媒AではPdのピークが見られず、Pdが分散していることが確認できた。次に、触媒断面におけるPtおよびPdの分布を電子線マイクロアナライザー(Electron Probe Micro Analyzer: EPMA)の面分析で確認した(図13)。1stラン触媒ではPtは均一に分布しているが、Pdは島状に局在している様子が見られ、XRDの結果を踏まえるとPdが局所的に凝集していると考えられた。一方、開発触媒Aでは、触媒断面においてPtおよびPdは、いずれも均一に分布していることが分かった。以上のように、開発触媒Aでは様々な調製条件について検討することにより、1stラン触媒と比較しPdの分散性が向上したことが確認できた。また、走査透過型電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray spectrometry: STEM-EDX)により、開発触媒A上の貴金属粒子を分析した結果を図14に示す。粒子径は2~15nmの分布があり、比較的大きめの粒子を観察した結果ではあるが、EDXマッピングの結果、同じ粒子からPtおよびPdが検出された。また、格子像解析の結果からは、格子

縞( $d=0.197\text{nm}$ ,  $0.230\text{nm}$ )が観察され、EDXマッピングの結果で同じ粒子からPtおよびPdが検出されていることを考慮するとPt-Pd合金の(200)面および(111)面と推定された(図15)。さらに、PtおよびPdのそれぞれの分散性と電荷状態について検討するためCO吸着赤外吸収分光法(Infrared absorption spectrometry: IR)を実施した(図16)。開発触媒Aの $2090\text{cm}^{-1}$ 付近のPdのLinear-CO吸着量は1stラン触媒と比較し3倍程度と多く、開発触媒Aでは1stラン触媒と比較し、Pdが分散していると考えられる。また、 $2000\text{cm}^{-1}$ から $2150\text{cm}^{-1}$ の範囲のLinear-COのピークを分離した結果、Ptのみを担持した触媒に見られた $2077\text{cm}^{-1}$ 付近のPtのLinear-COピークが見られず、PtのLinear-COピークの低波数側に2つのピークが現れた<sup>11)</sup>。この2つのピーク面積はPtのみを担持した触媒のPtのLinear-COピークの面積にはほぼ等しく、PtのLinear-COピークが低波数側にシフトした可能性が考えられた。また、開発触媒AのPtのLinear-COピークと推定された2つのピークのCO吸着量は、1stラン触媒と比較し3倍程度と多く、開発触媒Aでは1stラン触媒と比較し、Pdと同様にPtも分散していると考えられる。XRD、EPMAによる面分析、STEM-EDXおよびCO吸着IRによるキャラクタリゼーションの結果から、開発触媒AではPtおよびPdの分散性が向上することにより、1stラン触媒と比較しPtとPdの合金粒子が増加したと考えられる。

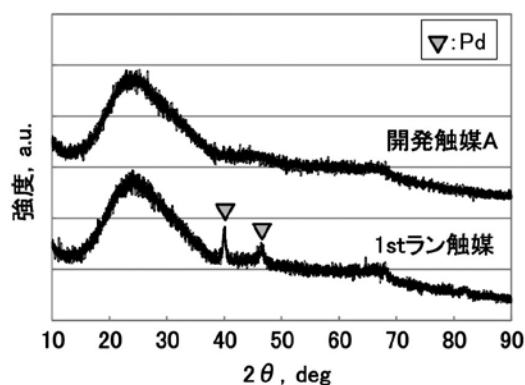


図12 開発触媒AのXRDパターン

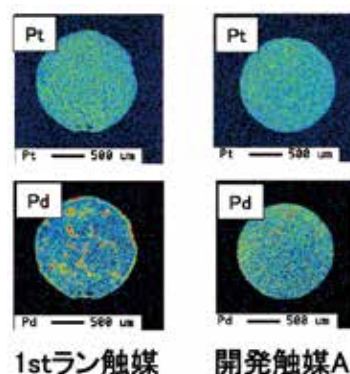


図13 EPMAによるPt、およびPdの面分析

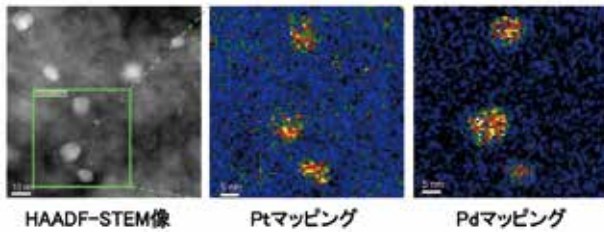


図 14 開発触媒 A の STEM-EDX 分析

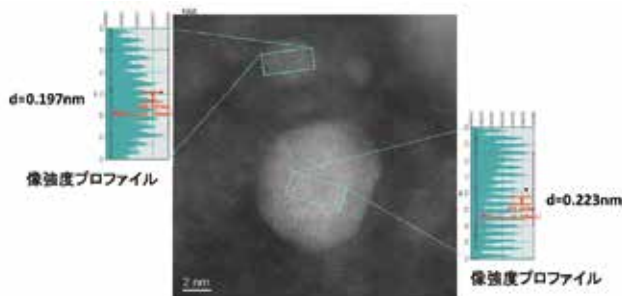


図 15 開発触媒 A の格子像解析

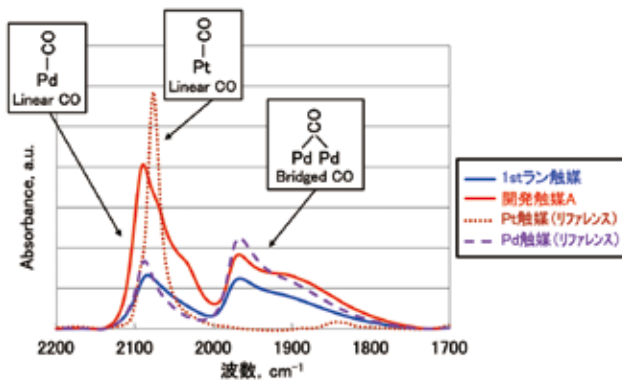


図 16 CO 吸着 IR スペクトル

開発触媒 A は 1st ラン触媒と同等の貴金属担持量であり、触媒のコストダウン効果はない。このため、1st ラン触媒と同等の芳香族水素化活性となるように貴金属担持量を削減した開発触媒 B を調製し、開発触媒 A と合わせて Pt および Pd の CO 吸着量と芳香族水素化反応の速度定数の相関関係について検討した。その結果、Pt の Linear-CO 吸着量と芳香族水素化反応の速度定数の相関関係が最も高く、Pt-Pd 合金中の Pt サイトが主な活性種である可能性が示唆された (図 17)。以上より、開発触媒 A、B では、調製条件の最適化によって、Pt および Pd の分散性が向上し、より多くの Pt-Pd 合金が生成することにより、反応に有効な Pt サイトが増加したため、貴金属担持量あたりの芳香族水素化活性が大幅に向上したと推定された。

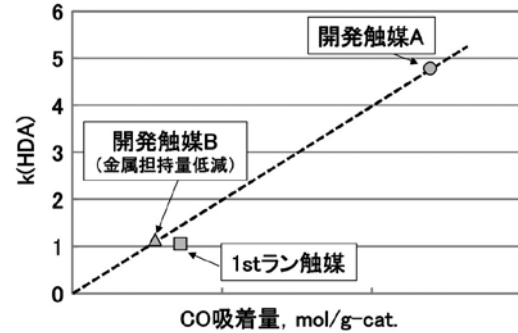


図 17 CO 吸着量と芳香族水素化反応の速度定数の関係

1st ラン触媒と同等の芳香族水素化活性となるように貴金属量を削減した開発触媒 B の耐久性を短期間で評価するため、高濃度の硫黄分を含有する原料油を用いた加速劣化試験を実施した (図 18)。横軸は、積算硫黄処理量を実機での実績から運転日数に換算している。実機における想定運転日数が 4000 日以上においても化学平衡による反応温度の上限制約に対し余裕がある活性を示しており、十分な耐久性を有することが確認できた。

以上より、1st ラン触媒と同等の芳香族水素化活性、および十分な耐久性を持つ 2nd ラン向け触媒を開発できた。

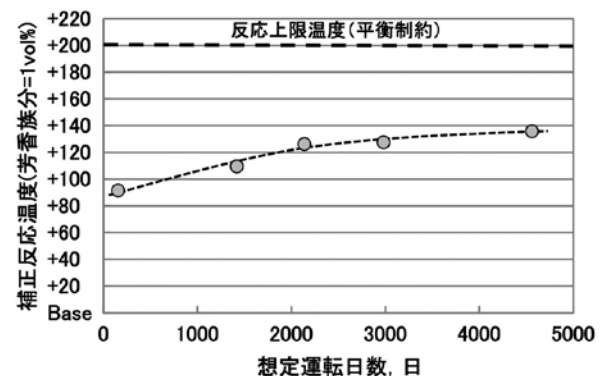


図 18 開発触媒 B の加速劣化による耐久性評価

## 5. おわりに

貴金属触媒を用いた微量硫黄分を含む軽油留分の芳香族水素化については、多くの研究が行われているが、我々は独自の複合酸化物担体を用いることにより、耐硫黄性に優れるとともに芳香族水素化活性が高い触媒を開発することに成功した。本触媒を用いた新規低芳香族溶剤製造装置は、商業装置として 2006 年 6 月に稼働し、現在も 1st ランが継続されている。また、2nd ラン向けの触媒開発においては、貴金属の高騰による触媒価格の上昇を抑えるため、改めて各触媒調製工程について詳細に検討した結果、貴金属担持量を大幅に低減させながらも 1st ラン触媒と同等の性能を有する低コスト触媒を開発することができた。活性向上要因について検討した結果、Pt および

Pd の分散性が向上し、Pt-Pd 合金粒子が増加することにより、反応に有効な Pt サイトが増加し、芳香族の水素化活性が向上したと推定された。

－ 引用文献 －

- 1) B. H. Cooper, B.B.L. Donnis: *Appl. Catal. A: Gen.*, 137, 203 (1996).
- 2) H. Yasuda, T. Kameoka, T. Sato, N. Kijima, Y. Yoshimura: *Appl. Catal., A: Gen.*, 185, L199 (1999).
- 3) E. Guillon, J. Lynch, D. Uzio, B. Didillon: *Catal. Today*, 65, 201 (2001).
- 4) B. Pawelec, R. Mariscal, R.M. Navarro, S. van Bokhorst, S. Rojas, J.L.G. Fierro: *Appl. Catal. A: Gen.*, 225, 223 (2002).
- 5) V.L. Barrio, P.L. Arias, J.F. Cambra, M.B. Guemez, B. Pawelec, J.L.G. Fierro: *Fuel*, 82, 501 (2003).
- 6) Y. Yoshimura, M. Toba, T. Matsui, M. Harada, Y. Ichihashi, K.K. Bando, H. Yasuda, H. Ishihara, Y. Morita, T. Kameoka: *Appl. Catal. A: Gen.*, 322, 152 (2007).
- 7) N. Matsubayashi, H. Yasuda, M. Imamura, Y. Yoshimura: *Catal. Today*, 45, 375 (1998).
- 8) T. Fujikawa, K. Tsuji, H. Mizuguchi, H. Godo, K. Idei, K. Usui: *Catal. Lett.*, 63, 27 (1999).
- 9) R. M. Navarro, B. Pawelec, J. M. trejo, R. Mariscal, J. L. Fierro: *J. Catal.*, 189, 184 (2000).
- 10) T. Fujikawa, K. Idei, T. Ebihara, H. Mizuguchi, K. Usui: *Appl. Catal. A: Gen.*, 192, 253 (2000).
- 11) K. Thomas, C. Binet, T. Chevreau, D. Cornet, J.-P. Gilson: *J. Catal.*, 212, 63 (2002).
- 12) H. Jiang, H. Yang, R. Hawkins, Z. Ring: *Catal. Today*, 125, 282 (2007).
- 13) Johnson Matthey PGM Market Report, May 2018.
- 14) Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto, N. Hamada: *Nature*, 418, 164 (2002).