[Regular Paper]

Development of Pt/WO₃-ZrO₂-Al₂O₃ Catalyst for Isomerization of Normal Heptane (Part 1) Control of Catalyst Acidity to Improve Isomerization Selectivity

Koichi MATSUSHITA*, Makoto OYAMADA, and Satoshi ARAMAKI

Petroleum Refining Research & Technology Center, Japan Energy Corp., 3-17-35 Niizominami, Toda, Saitama 335-8502, JAPAN

(Received January 24, 2007)

The skeletal isomerization of paraffins is effective in improving the gasoline octane number, and platinum catalyst supported on sulfated zirconia (SZ) has been practically used for light naphtha isomerization.

Though the development of heavy naphtha isomerization would also be desired in future, selective isomerization is very difficult to achieve since undesirable cracking proceeds very fast and an effective process has never been reported.

In this study, platinum-supported tungstated zirconia (WZ) catalyst was found to be promising in suppressing the undesirable cracking during heavy naphtha isomerization. In addition, a reaction behavior based on the difference in acidity between both the catalysts to clarify the reactivity difference between light naphtha and heavy naphtha was reported.

Using an optimized Pt/WZ catalyst we successfully obtained an isomeric yield of 80% (98% of isomerization selectivity) for a conversion of 82%.

Furthermore, it was proved that WZ has a greater number of weak acid sites instead of less strong and total acid sites as compared with the acidity of SZ, as analyzed by the application of NH₃ adsorption-direct nitrogen analysis to the solid acids.

It was concluded that the catalyst with a higher weak acid ratio has higher selectivity in *n*-C7 isomerization.

Keywords

Isomerization, Normal heptane, Solid super acid, Research octane number, Acidity

1. 緒 言

環境面への配慮からガソリンの硫黄分、アロマ（芳香族）分やオレフィン分の低減が議論されており¹⁾、これらの規制はガソリンの基材構成に対して影響を及ぼすことが予想される。アロマ分やオレフィン分に先立ち硫黄分を対象として、日本国内の石油各社は2005年から自主的にサルファーフリーガソリン、すなわち10 wppm以下のガソリンの出荷を開始している。わが国におけるガソリン製造では、接触分解（FCC）ガソリンと接触改質（リフォーメート）ガソリンに多く依存しているためオレフィン分やアロマ分が多く含まれる特徴があるが、それぞれ光安定性や燃焼性の面であまり多く使用することができない反面、これらの化合物はオクタン価（RON）が高いため安易に削減することは難しい²⁾。そこで、将来的には比較的高いオクタン価の異性化ガソリンやアルキレートガソリンのようなイソパラフィン系のガソリン基材への代替が期待されるが、アルキレーション装置は普及しているものの、オクタン価の低いナフサ留分を原料とする異性化装置は国内にまだ数基程度の導入状況に留まっており、今後の環境対応型ガソリン製造のためには異性化装置の適用が望まれている¹⁾。

炭素数4～6のライトナフサ留分の異性化装置は、既に全世界において170基以上稼働しているが、そのほとんどは旧タイプの白金担持塩素化アルミナや白金担持ゼオライトであり、白金担持固体超強酸触媒を適用した装置は1割にも満たない^{3),4)}。ただし、白金担持硫酸化ジルコニア触媒は、白金担持塩素化アルミナプロセスのように塩素を常に補給する必要もなく、また白金担持ゼオライトよりも酸強度が強く熱平衡的に有利な低温で反応できるため、得られるオクタン価が高いというメリットがある。一方、ライトナフサ留分（主にC5～C6留分）を原料とする異性化プロセスは商業レベルに達しているのに対し、ヘビーナフサ留分（主にC7～C8留分）においては、触媒開発は進められているもののいまだ実証化には至っておらず、今後の技術開発が期待されている^{5),6)}。ライトナフサ異性化用触媒として実用化されている白金担持硫酸化ジルコニア触媒では、ヘビーナフサ留分の異性化に対しては必ずしも最適な触媒であるとは言えず、これまでのところジルコニア系固体酸触媒としてタンゲステン酸ジルコニアを用いたC7異性化の検討例はいくつか報告されているものの^{6)~9)}、触媒物性（特に酸性質）と触媒活性との関係はいまだ解明されていない。また、固体超強酸以外にもヘビーナフサ留分の異性化用として各種ゼオライト^{10),11)}、ヘテロポリ酸^{12),13)}、および酸化モリブデン¹⁴⁾等を触媒として検討が進められているが、依然として実用化には至っていない。

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: ko.matu@j-energy.co.jp

このような状況の中、触媒の化学的な性質（反応性）だけでなく、その物理的な性質（物性）を知ることは、触媒反応を理解することはもちろん、さらなる高活性な触媒の開発へフィードバックするためにも重要である。しかし、シリカアルミナよりもさらに酸性度が高いと考えられている硫酸化ジルコニア等の固体超強酸については¹⁶⁾、その酸性質が強すぎるため従来技術では酸量の定量が難しいとされてきた。たとえば、固体酸の酸量測定として最も頻繁に用いられる NH_3 -TPD (Temperature Programmed Desorption: 昇温脱離) 法は、 NH_3 を吸着させ昇温中に脱離する NH_3 を TCD (Thermal Conductive Detector: 熱伝導測定器) や MS (Mass Spectrometer: 質量分析器) などで測定する方法であるが、固体超強酸への適用においては、酸点上に吸着したまま脱離しない場合や NH_3 の形で脱離せずに分解してしまう場合があるため定量精度は決して高いものではなかった。また、ピリジン吸着 FT-IR (Fourier Transform Infrared spectroscopy: フーリエ変換赤外分析) 法は、吸着したピリジンの IR ピークを観測してプレンステッド酸とルイス酸を区別できることが特徴であるが¹⁷⁾、IR を透過しない固体酸やピリジン自体を分解させてしまうような超強酸化化合物では定量できなかった。さらに、トリメチルフォスフィンやピリジンをプローブに用いて NMR (Nuclear Magnetic Resonance: 核磁気共鳴分析) を活用した酸分析方法も提案されているが¹⁸⁾、あまり汎用的な方法ではなかった。

これらの問題点を解決するため、これまでのところ、吸着力の弱い不活性ガス¹⁹⁾ や外表面酸点のみに吸着すると考えられるベンゾニトリル²⁰⁾ をプローブ化合物に用いた吸着測定法や、水蒸気を利用した NH_3 吸着法²¹⁾ などが検討されているが、本研究では、 NH_3 -TPD 法の改良法として NH_3 吸着-直接窒素分析 (マクロケルダール) 法を検討した。 NH_3 を吸着させる点は従来の NH_3 -TPD 法と同じだが、その後従来法では脱離する NH_3 のみをそのまま (たとえば質量数 17 として) 定量していたのに対し、本法では触媒上に残存している窒素原子を直接定量する点が特徴である。すなわち、吸着した NH_3 がその形態を保っていないとしても窒素原子自体が存在していれば検出が可能であり、 NH_3 の形態を保っていないとしても検出が可能である。

本研究では、ライトナフサとヘビーナフサの反応性の差異を比較し、また酸特性の解析によりヘビーナフサ用触媒として白金担持タングステン酸ジルコニア触媒を最適化した。さらには硫酸化ジルコニア系触媒との酸特性の比較を行うことにより酸特性と反応性の関係についても検討し、これらの知見を基にノルマルヘプタン高選択性異性化触媒を開発したので報告する。

2. 実 験

2.1. 触媒

2.1.1. 白金硫酸化ジルコニアペレット (以下, Pt/SZ)²²⁾

水酸化ジルコニウム (MEL 製)、擬パーマイトアルミナ (UOP 製) 粉および硫酸アンモニウム (関東化学製) を物理混合し、得られた混合物を押出し成型し (1.6 mm シリンダー)、温風乾燥機で乾燥、触媒焼成機にて 675℃ で焼成して SZ 担体を得た。この担体に塩化第一白金アンモニウム $[(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4]$ (和光純薬工業製) の水溶液を担持し、温風乾燥機で乾燥した後、乾燥物を触媒焼成機にて 680℃ で焼成して Pt/SZ 触媒を得た。

得られた触媒中に占める各元素の割合は、ジルコニウム元素として 41.3 wt%, 硫黄元素として 2.7 wt%, アルミニウム元素として 15.6 wt%, 白金元素として 0.49 wt% であった。触媒の比表面積は 160 m²/g, 細孔直径 0.002 ~ 0.6 μm の細孔容積は 0.28 ml/g であった。

触媒構成元素の定性・定量の際には、誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-AES) を使用した。サンプルの前処理としてアルカリ融解後、希硝酸で溶出して用いた。

2.1.2. 白金タングステン酸ジルコニアペレット (以下, Pt/WZ)

硫酸アンモニウムの代わりにメタタングステン酸アンモニウム (日本無機化学製) を原料に用い、担体焼成温度を 800℃、触媒焼成温度を 600℃ とした以外は、Pt/SZ 触媒と同様の方法により調製した。

得られた触媒中に占める各元素の割合は、ジルコニウム元素として 42.5 wt%, タングステン元素として 13.0 wt%, アルミニウム元素として 13.0 wt%, 白金元素として 0.50 wt% であった。触媒の比表面積は 99 m²/g, 細孔直径 0.002 ~ 0.6 μm の細孔容積は 0.32 ml/g であった。

その他、タングステン仕込量や白金担持量を調整し、タングステンや白金の含有量の異なる触媒も調製した。

2.2. 触媒酸性質の分析 (NH_3 吸着-直接窒素測定法)

日本ベル製 NH_3 -TPD-MS 装置を使用し、サンプル約 1.5 g を精ひょうし、専用セルに充填した。脱気後 100℃, 100 Torr (1 Torr = 133.322 Pa) で NH_3 を導入して吸着させ、その後 He 気流中、所定の温度 (100 ~ 600℃) で 350 Torr 条件にて NH_3 を脱気除去し、 NH_3 吸着量の異なるサンプルを調製した。

吸着した窒素分の定量は、ケルダール分解/水蒸気蒸留/中和滴定法 (JIS K 2609 3: マクロケルダール法に準ずる) により実施した。 NH_3 吸着量の異なる各種サンプルを粉碎し、濃硫酸、硫酸銅 (触媒) 等と共存させて加熱分解し (ケルダール分解)、窒素分をアンモニウム塩として分解液中に抽出した。さらに、水蒸気蒸留法によりアンモニアとして蒸留分離し、指示薬を用いた中和滴定により、窒素濃度を定量した。なお、定量下限を引き下げるために、使用する試薬・水および実験環境に留意した。

2.3. 異性化反応

原料油として、ノルマルヘキサン (以下, *n*-C6: 関東化学製特級)、ノルマルヘプタン (以下, *n*-C7: 関東化学製特級)、およびノルマルオクタン (以下, *n*-C8: 関東化学製特級) を用いた。

固定床流通式反応装置に触媒 4.0 cm³ (全試料とも約 3.5 g) を充填し、水素気流下、200℃, 1 時間触媒の還元処理を行った。次に、原料油を流通させ、所定の反応条件 (標準条件としては、反応温度 200℃, 反応圧力 1.0 MPa, LHSV (液空間速度): 1.5 h⁻¹, H_2/Oil : 5.0 mol/mol) に保持した。反応開始後、生成油をガスクロマトグラフィーで分析し、70 時間後の原料転化率、異性化選択性 (異性化生成物収率)、分解率、RON を算出した。なお、原料油および各反応生成物の GC 検出感度が異なるため補正を行った。

3. 結 果

3.1. ノルマルヘプタンの異性化反応

3.1.1. 炭化水素類の反応性比較

各種ノルマルパラフィン (*n*-C6, *n*-C7, *n*-C8) を原料に用い、

Fig. 1 (1) Conversion, (2) Yield of Desired *i*-C5+ Products, (3) Yield of Cracked By-products, and (4) Research Octane Number Observed in the Skeletal Isomerization of Linear C6-8 Alkanes on Pt/SZ

ライトナフサ異性化触媒として既に実用化されている白金担持硫酸化ジルコニアを触媒として使用した結果を Fig. 1 に示す。各パラフィンの異性化反応において、反応温度が高いほど高活性、高分解、高オクタン価を示すことが分かるが、*i*-C5+ Yield (C5 以上のイソ体収率、異性化収率) で見ると極大値が存在しており、その極大値を比較すると *n*-C6 の場合よりも *n*-C7、*n*-C8 の方が低温側であり、明らかに反応性が高いことが分かる。

C6 異性化反応での標準条件である反応温度 180°C では、C7 転化率はほぼ 100%、分解生成物収率 (C1 ~ C4 収率) は 85 ~ 90% (C3 が 30 ~ 35 wt%, *i*-C4 が 35 ~ 40 wt% 生成) であり、ほとんど異性化せずに分解していた。一方、異性化収率が最大値となる温度は 140 ~ 145°C 程度であり、その温度領域における C7 転化率は 68 ~ 88%、RON 値 (C5+) は 40 ~ 55 であった。それよりも低温域の 130、135°C では C7 転化率が 5% 以下であり、非常に低活性であった。*n*-C6 と *n*-C7 の各反応性の差は概ね 20 ~ 40°C である。また、異性化収率の最大値と比較すると、*n*-C6 では 80% に達するが、*n*-C7 では約 53% であった。

ライトナフサ異性化と比較してヘビリーナフサ異性化の実用化が困難である理由として、ヘビリーナフサ留分に含まれるパラフィン類のオクタン価が低い点が挙げられる。Fig. 2 に C7 パラフィン類の熱平衡値とオクタン価の関係を示す。一般的にパラフィン類は炭素数が増えるにつれてオクタン価が減少し、C7 パラフィンにおいては、ノルマル体ではオクタン価が 0 であ

Fig. 2 Equilibrium Composition of C7 Alkane³⁾

り、一分岐イソパラフィン (2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン) でさえ 50 程度と低い。これは、相当量の二分岐体が必要であることを意味しており、ガソリン基材としては適用が容易ではないことを示している。

Fig. 2 に示した C7 パラフィン類の熱平衡の関係から分かるように、低温になるほど多分岐イソパラフィンの比率が多くなることから、低温で反応させることができる触媒が有望であると考えられる。その一方で、135°C 付近では液相凝縮による拡散速度の低下と予想される反応速度低下が観測されることから、*n*-C7 異性化反応における異性化選択性を向上させるためには、液相反応にならない程度の低温下でいかに液収率を上げるか、すなわち、いかに分解を抑えるかという点が重要である。

Fig. 3 Yields of Mono- and Multiple-branched C6 Products Observed in the Skeletal Isomerization of Linear Hexane (*n*-C6) on Pt/SZ

Fig. 5 Yields of Branched C5 Products and Mono- and Multiple-branched C6 Products Observed in the Skeletal Isomerization of Linear Heptane (*n*-C7) on Pt/SZ

Fig. 4 Yields of Mono- and Multiple-branched C7 Products Observed in the Skeletal Isomerization of Linear Heptane (*n*-C7) on Pt/SZ

なお、*n*-C8の反応性は*n*-C7の傾向と類似しており、今回の条件範囲ではほぼ同等だった。

次に、生成した異性体の構造について比較した結果をFigs. 3～5に示す。*n*-C6異性体の中には一分岐体と多分岐体(二分岐体)が存在するが、反応温度によってその生成挙動が変わった(Fig. 3)。一分岐体では180℃付近に最大値があるが、多分岐体では当温度領域では温度とともに収率は上がっており、一分岐体と多分岐体の生成しやすい温度領域は異なっていた。パラフィンは一般的に多分岐体ほど熱分解しやすいため、高温域になるほど多分岐体の生成は増加しないことが予想されるが、今回の結果からは、ある程度の分解反応を伴いながら異性化が進行するような条件の方が、多分岐体を多く生成できる可能性も示唆された。

一方、*n*-C7異性化反応での生成物分布を見ると、*i*-C7(C7イソパラフィン)の最大収率温度域は140℃付近である(Fig. 4)のに対して、生成量は少ないものの*i*-C5や*i*-C6では160℃付近である(Fig. 5)ことが注目される。すなわち、*i*-C5、*i*-C6が生成するためには、多分子反応を経由する必要があるため、一分子反応と多分子反応の得意とする温度領域が異なる(温度によって反応経路の比率が変わる)ことが示唆された。また、*n*-C6の結果と同様に一分岐体と多分岐体の生成しやすい温度

領域は異なり、多分岐体の方がより高温で最大値となっていた(Fig. 4)。

なお、今回得られた異性化生成物の比率では、オクタン価の低い一分岐体がオクタン価の高い多分岐体よりも多く、ガソリン基材として単独に使用するにはまだ不十分なレベルである²³⁾。C7パラフィン異性化におけるオクタン価推移の例をFig. 6に示す。ノルマル体のオクタン価は0である。これを異性化反応により一分岐イソパラフィンに変換すれば42となる(2-メチルヘキサンの場合)。さらに、二分岐イソパラフィン、三分岐イソパラフィンまで異性化反応が進行すれば、それぞれオクタン価が83(2,4-ジメチルペンタンの場合)、112(2,2,3-トリメチルブタンの場合)と向上し、ようやくガソリン基材になり得るレベルに達する。しかし、異性化反応は酸反応である以上、これと並行してガソリン製造という観点からは好ましくない分解反応も起こる^{11),24)}。したがって、分解反応を極力抑制しつつ、多分岐イソパラフィンまで異性化反応が進行するような高活性触媒の開発、あるいは低オクタン価化合物の分離ならびにリサイクルといったプロセス技術の開発が、今後の実用化に向けた重要なキーテクノロジーであることが確認された。

また、炭素数が7以上の場合、炭素数が6の場合と比較すると、分解反応中間体であるカルベニウムイオンとして安定な3級カチオン種を生成できることから、多くの分解生成物も副生してしまい液収率を低下させてしまう点も難点の一つであると考えられる。

3.1.2. 触媒種の影響

Pt/SZ触媒(反応温度130～180℃)およびPt/WZ触媒(反応温度180～220℃)を用いた際の転化率と各種反応の関係をFig. 7に示す。

反応転化率と異性化収率との関係では、約80%転化率の時に異性化収率が最も高い傾向が見られ、これは触媒の種類には影響を受けないように見ることができる。また、約80%を超える高転化率の温度領域では、急激に分解率が向上し、異性化選択性を低下させる結果となっている。実プロセスを想定すると、低オクタン価化合物(特に*n*-C7等)をリサイクルして再度反応させてオクタン価を向上させることも視野に入れて開発する必要があるが、その観点からは目標転化率として80%付

Fig. 6 Speculated Reaction Mechanism of the *n*-C7 Reaction Fig. 7 (1) Yield of the Cracked By-products, (2) Yield of the Desired *i*-C5+ Products, (3) Multiple-branched C7 Products, and (4) Research Octane Number as Function of Conversion of *n*-C7 on Pt/SZ from 130 to 180°C and Pt/WZ (Pt: 0.5 wt%, WO₃: 20 wt%) from 180 to 220°C

近が最適と考えることができる。

オクタン価に着目すると、転化率80%以上の高転化率領域において急激に増加している。これは、オクタン価の高い *i*-C5、*i*-C6が、分解反応に伴って生成していること、およびオクタン価0のノルマル体の量が減少していることによるものと考えられる。

3.1.3. タングステン酸ジルコニア触媒の最適化

Fig. 8に、タングステン含有量の異なる担体に白金を担持し、*n*-C7を原料油として活性評価した結果を示す。ここでは、タングステン量としてWO₃換算値で示している。

WO₃として10 wt%含有する触媒は活性がほとんどなく、タングステン酸量が20 wt%まで増加するにつれて活性が向上し、逆に25 wt%まで含有すると低下する傾向が観察された。

Fig. 8 Change in the Activity and Selectivity by Varying the Amount of WO_3 on Pt/WZ (Pt: 0.5 wt%) for n -C7 Isomerization at 200°C

Fig. 9 Change in the Activity (n -C7 conversion: $\blacklozenge$) and Selectivity (i -C5+ yield: $\square$, C1-C4 cracking: $\blacktriangle$) by Varying the Amount of Pt on Pt/WZ (WO_3 : 20 wt%) for n -C7 Isomerization at 200°C

本研究においては、副反応である分解活性の抑制度合いも重要な尺度となる。タングステン酸の含有量の影響に関しては、転化率と分解率は相関を示しており、選択性には違いが見られなかった。しかし、熱平衡的の観点から考慮すると、たとえ分解活性が高い場合でも、転化率も高ければより異性化物が安定な低温での反応を行えることから、最も高活性であった WO_3 約 20 wt% 添加量を最適値とした²⁵⁾。

Fig. 9に、触媒活性金属である白金の添加量を変化させて n -C7異性化実験を行った結果を示す。これより、白金担持量 0.5 wt% では活性が不十分であり、異性化収率も低いのに対し、白金量を 2.0 wt% まで増加させた場合、特に異性化収率が大幅に改善することが分かった。ただし、それ以上増加させても、転化率はわずかながら向上するものの異性化収率はほとんど変化しないことも確認された。白金の分散状態および粒子径を観察するため、電子顕微鏡 (SEM) で解析した結果を Fig. 10に示す。その結果、白金担持量 5.0 wt% では明らかに白金粒子が凝集している状態が観察され、また 3.5 wt% でもやや担体へのシンタリングが起こっているようにも見える。以上の結果、2.0～5.0 wt% の間では多少の物性差・活性差はあるものの、触媒コストに見合うほどの差であるとは言えず、総合的に判断して 2.0 wt% 白金量を最適値とした。

0.5 wt% Pt

2.0 wt% Pt

3.5 wt% Pt

5.0 wt% Pt

($\times 100,000$)

Fig. 10 SEM Images of Pt/WZ (WO_3 : 20 wt%) with Pt Loadings of Varying Concentrations

以上の検討を基に最適化した触媒および反応条件を適用して、 n -C7異性化反応を行った場合の生成物組成を Table 1に示す。分解率を抑制した異性化選択性モードでは分解生成物収率を 2% に抑制でき、転化率 82% 条件下での異性化選択性は 98% となった。一方、ガソリンのオクタン価向上を目的とした多分岐体選択性モードでは多分岐選択性 (多分岐 C7/イソ C7) が 41% に達することが分かった。これら異性化選択性や多分岐選択性は、現在公表されているデータとしては最も高いものである。Hua ら⁹⁾によっても同様の検討がなされているが、Hua らの開発触媒は比表面積が 50 m^2/g 程度であるのに対して、本研究において開発した触媒の比表面積は 99 m^2/g であり、これが白金の分散度に大きな差を生じさせていると考えている。しかし、この場合オクタン価 0 である n -C7 が依然として混在しているために生成油のオクタン価は 60 程度に留まり、そのまま単独でのガソリン基材への適用は難しい。将来的には、低オクタン価留分の分離や再反応などの組合せ技術や他の高オクタン価基材とのブレンド技術が必要であろう²⁶⁾。

Table 1 Products of *n*-C7 Isomerization on 2 and 3.5 wt%-Pt/WZ

	RON [—]	Selectivity mode [wt%]	Multi-isomer mode [wt%]
Pt loading		2.0	3.5
Conversion		82	91
Isomer selectivity		98	86
Multi isomer selectivity		31	41
RON(C5+)		49	58
C1-C4		2.0	13.0
C5-C6		0	0
Methylhexanes	42-55	55.6	45.5
Dimethylpentanes	80-93	23.9	30.1
Trimethylbutane	112	0.6	2.0
<i>n</i> -Heptane	0	17.9	9.2

Here, the reaction using the catalyst with 2 wt% Pt is termed as the selectivity mode, and that with 3.5 wt% is termed as the multi-isomer mode, as described in the text.

Reaction conditions are as follows: Reaction temperature 200°C, Pressure 1.0 MPa, LHSV 1.5 h⁻¹, H₂/Oil 5.0 mol/mol, WO₃ content of catalyst is 20 wt% as oxide.

Fig. 11 Amount of N Element Desorbed for Every 100 K by Heating after the Adsorption of Ammonia at 373 K

3.2. 触媒酸性質の分析

3.2.1. 強酸/弱酸の定義

SZとWZについて500°Cでサンプルを前焼成し、100°CにてNH₃を吸着させた後、100~600°Cの間で100 K間の脱着量として整理した結果をFig. 11に示す。すなわち、100°Cで脱気した際に残存した窒素濃度と200°Cで脱気した際に残存した窒素濃度の差は、100°Cから200°Cの間に脱着した窒素を表しており、同様に600°Cまで100 Kごとに脱着した窒素量として換算した。これにより、低温域で脱着する窒素については相対的に脱離しやすい酸点（いわゆる弱酸点）に吸着している窒素、逆に高温域で脱着する窒素については相対的に脱離しにくい酸点（いわゆる強酸点）に吸着している窒素であり、またその量が多いほどその温度域に対応する酸量が多いと解釈できる。したがって、Fig. 11においては、低温域の脱着量が多いほど弱酸点が多く、高温域の脱着量が多いほど強酸点が多いということを表している。

次に、弱酸と強酸の分離を数値化するために、本研究においては200°Cにおける酸強度を境界にして弱酸と強酸に分離し定義することとした。Fig. 12に200°Cを分岐温度とした場合の

Fig. 12 Relative Extents of Weak and Strong Acid Sites on SZ and WZ (WO₃: 20 wt%) Fig. 13 Relative Extents of Weak and Strong Acid Sites on WZ at Various Concentrations of WO₃ Loadings

結果を示す。

その結果、分岐温度を反応温度と同程度の200°Cとした場合、SZでは弱酸（100~200°C脱離量）に対して、強酸（200~600°C脱離量）の割合が多くまた総酸量も多いが、WZでは弱酸量が強酸量より多く、総酸量はSZに比べると少ないことが分かった。

3.2.2. タングステン含有量の影響

Fig. 13にタングステン含有量の影響を検討した結果を示す。WO₃として10 wt%から25 wt%の固体超強酸について酸性質の分析を実施したところ、強酸量、弱酸量ともに20 wt%添加品の酸量が最も多く、25 wt%まで添加すると強酸量、弱酸量ともに低下した。

Fig. 8に示した通り、WO₃として10 wt%含有する触媒は本反応条件では活性がなく、20 wt%まで増加するにつれて活性が向上し、逆に25 wt%まで含有するとやや低下する傾向が観測されているが、この活性挙動と固体酸性との間については強酸よりも弱酸との相関が高いように見られた。

4. 考 察

Fig. 14に*n*-C7を原料油とした異性化反応の結果を示す。その結果、Pt/SZの方が低温で反応が進行していることから触媒活性は高いと言えるが、一方、異性化収率はPt/WZの方が高収率を示しており、異性化選択性という観点では分解活性が高いPt/SZよりも有望である。その要因を反応面から究明するため、*n*-C7異性化反応の際に生成する分解生成物を詳細に解析した。Fig. 15に*n*-C7転化率と副生したブタン/プロパン比

Fig. 14 Comparison of Activity and Selectivity between Pt/SZ and Pt/WZ (Pt: 0.5 wt%, WO₃: 20 wt%) for *n*-C7 Isomerization

Fig. 15 Molar Ratio of C3/C4 Compounds in the Cracked By-product during the *n*-C7 Isomerization on Pt/SZ at 140°C and Pt/WZ (Pt: 0.5 wt%, WO₃: 20 wt%) at 200°C

(mol 比) を示した。炭素数7の化合物の分解生成物として、ほとんどメタンやエタンが検出されていなかったことから、*n*-C7一分子から直接分解する場合、ブタンとプロパンが等モル生成することになる。Pt/WZでは反応転化率に因らずブタン/プロパン比が1であった。ところが、Pt/SZでは明らかにブタンが過剰に生成していた。これは、*n*-C7の異性化反応および分解反応において、Pt/WZでは一分子反応のみ進行するのに対して、Pt/SZでは多分子が介在する反応ルートも一部進行し、カルベニウムイオンが安定なC4カチオンを経由して最終的にブタンの生成を進行させていると推定できる。この仮説を支持する結果として、Pt/WZでは全く検出されていないC5、C6化合物が、Pt/SZではわずかながら検出されていた (Fig. 16)。

以上の結果から、*n*-C6とそれよりも反応性の高い*n*-C7の異性化反応における反応メカニズムを考察した。総酸量が多くかつ強酸量比率が高いPt/SZでは、反応性の低い*n*-C6の場合、熱平衡的に有利でかつ分解反応を起こしにくい低温での異性化が可能となるが、反応性の高い*n*-C7の場合、酸点上に反応分子あるいは反応中間体を強く吸着させてしまうため、分子同士の接触機会が増して分解反応を助長させ、異性化選択性を低下させてしまう。それに対して、Pt/WZは総酸量が少なく弱酸比率が高いため、*n*-C6異性化では活性が不十分であるが、*n*-C7異性化では多分子反応機構がほとんど存在しないことにより、分解反応が抑制 (過剰反応機会が抑制) され異性化選択性の向

上には有効であることが、今回の検討から明らかになった。

パラフィン類の骨格異性化の反応メカニズムとして、(1) カルベニウムイオンの生成、(2) カルベニウムイオン体の骨格異性化、(3) カルベニウムイオン体への水素付加、の可逆的な反応ルートが提唱されている²⁷⁾。カルベニウムイオンへ水素が付加される前に炭素-炭素結合のベータ開裂が起こると、不可逆な分解反応が進行してしまう。すなわち、カルベニウムイオンへの水素付加に影響を与える水素化活性と、カルベニウムイオンのベータ開裂に影響を与える酸特性とのバランスにより、異性化反応が進行するか、分解反応が生成するかが決定すると考えられる。今回の検討では、白金担持量を一定にして水素化能の影響を除き触媒の酸特性について検討したが、総合的に考慮すると水素化活性とのバランスが重要である。我々は、分解反応を起こしやすい*n*-C7異性化において異性化選択性を向上させるためには、酸特性と水素化活性のバランスの適切な制御が有効であることを既に確認している²⁸⁾。

5. 結 論

n-C6、*n*-C7等をモデル原料油に用い、白金担持硫酸化ジルコニア触媒による異性化反応を行ったところ、*n*-C6に比べると*n*-C7は分解反応が進みやすく、*n*-C6異性化反応の最適温度である180°Cにおいては、イソブタンやプロパン等の分解生成物が主生成物であり、反応性が大きく異なることを再確認した。これは、反応中間体の安定性の違いによるものと結論付けた。

また、硫酸化ジルコニア (SZ)、タングステン酸ジルコニア (WZ) の白金担持触媒の活性を評価したところ、Pt/SZよりもPt/WZの方が異性化選択性が高く有望であると判断した。その際、触媒の種類によらず、転化率80%付近において異性化選択性が最大となり、これがリサイクル運転等を想定した場合の目標レベルとなる。最適化したPt/WZ触媒では、*n*-C7異性化反応において、転化率82%条件下、異性化生成物収率80% (異性化選択性98%)、分解生成物収率2%という高選択性触媒の開発に成功した。しかしながら、最適化実験での*n*-C7異性化反応生成油においても、オクタン価の低い一分岐体が依然として主生成物であり、ガソリン基材という観点からはまだ不十分

Fig. 16 Comparison of *i*-C5 and *i*-C6 Yields between Pt/SZ and Pt/WZ (Pt: 0.5 wt%, WO₃: 20 wt%) for *n*-C7 Isomerization at 200°C

なレベルである。今後の技術開発課題としては低オクタン価物の分離・リサイクル技術が挙げられる。

さらに本研究では、固体酸の分析方法として、NH₃吸着-直接窒素測定法の適用を検討した。SZ と WZ の酸特性を比較したところ、WZ の方が総酸量や強酸量は少ないが弱酸量が多いことが分かった。*n*-C7 異性化反応において WZ 触媒系の方が高選択性を示している結果から、弱酸比率が高い触媒の方が本反応に適していると判断した。

謝 辞

本研究は、経済産業省からの補助金交付により(財)石油産業活性化センターの研究開発事業「石油燃料次世代環境対策技術開発事業」にて行われたものである。

References

- 1) Japan Petroleum Energy Center, PEC-1996TA13, (1997).
- 2) Kaneko, T., *Nisseki Review*, **40**, (3), 26 (1998).
- 3) Kimura, T., *PETROTECH*, **25**, (2), 111 (2002).
- 4) Japan Petroleum Energy Center, PEC-2001T-16, (2002).
- 5) Matsushita, K., *PETROTECH*, **28**, (2), 106 (2005).
- 6) Martino, G., Wechem, H. V., *World Petroleum Congress*, 134 (2003).
- 7) Gopal, S., Smirniotis, P. G., *J. Catal.*, **225**, 278 (2004).
- 8) Jianhua, S., Hai, W., Boqing, K., *Chinese Journal of Catalysis*, **25**, (8), 599 (2004).
- 9) Hua, W., Sommer, J., *Appl. Catal. A: General*, **232**, 129 (2002).
- 10) <http://paj.gr.jp/html/data/eco/low sulphur.html>
- 11) Li, X., Yang, J., Liu, Z., Asami, K., Fujimoto, K., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **49**, (2), 86 (2006).
- 12) Ohnishi, R., Okuhara, T., *Finechemical*, **34**, (5), 42 (2005).
- 13) Miyaji, A., Ohnishi, R., Okuhara, T., *Appl. Catal. A: General*, **262**, (2), 143 (1992).
- 14) Matsuda, T., Hirata, Y., Sakagami, H., Takahashi, N., *Microporous Mesoporous Mater.*, **42**, 345 (2001).
- 15) The Japan Petroleum Institute, "Petrochemical Process 3. Hydrogenation and Dehydrogenation," Asakura Shoten, Tokyo (1963), p. 193.
石油学会編, "石油化学プロセス 3. 水素化・脱水素," 朝倉書店, 東京 (1963), p. 193.
- 16) Hino, M., Arata, K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **851** (1980).
- 17) Frottinger, K., King, G., Vinek, H., *Appl. Catal. A: General*, **266**, 195 (2005).
- 18) Shimizu, K., Venkatraman, T. N., Song, W., *Appl. Catal. A: General*, **224**, 77 (2002).
- 19) Matsushita, H., Arata, K., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 2529 (2004).
- 20) Sugii, T., Ohnishi, R., Kamiya, Y., Okuhara, T., 55th R&D Symp. of Jpn. Petrol. Inst., Tokyo, May 2006, Abst., p. 63.
- 21) Naito, N., Katada, N., Niwa, M., *J. Phys. Chem., B*, **103**, 7206 (1999).
- 22) Furuta, S., *Appl. Catal. A: General*, **251**, 285 (2003).
- 23) JIS K 2002.
- 24) Patriceon, A., Benazzi, E., Travers, Ch., Bernhard, J. Y., *Catal. Today*, **65**, 149 (2001).
- 25) Matsushita, K., Kokusai Kokai Tokkyo Koho WO2003-080768 (2003).
- 26) Matsushita, K., Kobayashi, M., Yachi, H., Matsui, J., *Journal of Society of Automotive Engineering of Japan*, **37**, (1), 55 (2006).
- 27) Chao, K. J., Wu, H. C., Leu, L. J., *Appl. Catal. A: General*, **143**, (2), 223 (1996).
- 28) Matsushita, K., Oyamada, M., Aramaki, S., 33rd Petroleum-Petrochemical Symposium of Jpn. Petrol. Inst., Osaka, November 2003, Abst., p. 288-289.

要 旨

ノルマルヘプタン異性化反応用 Pt/WO₃-ZrO₂-Al₂O₃触媒の開発（第1報）
異性化選択性向上のための触媒酸性質の制御

松下 康一, 小山田 真, 荒巻 聡

(株)ジャパンエナジー 精製技術センター, 335-8502 埼玉県戸田市新曽南3-17-35

パラフィン類の骨格異性化はガソリンのオクタン価向上に有効であり、硫酸化ジルコニア（SZ）の白金担持触媒はライトナフサ異性化用として実用化されている。今後はヘビーナフサ異性化の技術開発も望まれるが、従来触媒では分解反応が進行してしまうため異性化生成物は選択的に得られにくく、これまで有効なプロセスは報告されていなかった。本研究において、タングステン酸ジルコニア（WZ）系触媒は過分解を抑制できるためヘビーナフサ異性化に有望であることを見出し、さらにライトナフサとヘビーナフサの反応性の差を解明するために両

触媒の酸特性の差から反応挙動を整理した。

最適化した Pt/WZ 触媒では、転化率82% 条件下、異性化生成物収率80%（異性化選択性98%）という高選択性触媒の開発に成功した。また、固体超強酸の酸特性分析方法として、NH₃吸着-直接窒素測定法の適用を検討し SZ の酸特性と比較したところ、WZ の方が総酸量や強酸量は少ないが弱酸量が多いことが分かった。これにより、*n*-C7異性化反応において当触媒系の方が高選択性を示している結果から、弱酸比率が高い触媒の方が本反応に適している傾向があると判断した。

.....