[一般論文]

担持貴金属-ゼオライトハイブリッド触媒に
おける *n*-ペンタンの骨格異性化反応
—ハイブリッド触媒の設計概念—中村 育世, 張 愛華, 相本 康次郎^{†1)}, 藤元 薫*

東京大学工学部応用化学科, 113 東京都文京区本郷 7-3-1

(平成 7 年 3 月 6 日受理)

水素および窒素雰囲気中で、一連の ZSM-5 触媒を用いて、*n*-ペンタンから *i*-ペンタンへの骨格異性化反応を検討した。典型的な二元機能触媒である Pt/H-ZSM-5 触媒では、反応温度 270°C で平衡転化率に近い高 *i*-ペンタン収率が得られた。H-ZSM-5 と Pt/SiO₂ は単独では極めて低い異性化活性、選択性を示したが、H-ZSM-5 と Pt/SiO₂ あるいは Pt/Al₂O₃ を物理混合したいわゆるハイブリッド触媒は Pt/H-ZSM-5 に匹敵する高い反応活性、異性化選択性を示すことを見出した。イオン交換法により調製した Pd/H-ZSM-5 は Pt/H-ZSM-5 と比較して、顕著に活性が低いが、Pd を含むハイブリッド触媒も Pt-hybrid 触媒と同じように高い異性化活性を示した。ハイブリッド触媒において、H-ZSM-5 と Pt/SiO₂ の混合状態は反応活性、異性化選択性に大きな影響を与え、両触媒が緊密に接触している状態においてはじめて高い異性化物収率が得られることが分かった。また、水素雰囲気において高い異性化収率を与える触媒でも窒素雰囲気では、*n*-ペンタンの転化率は著しく低下し、重合および重合物の分解が支配的となった。Pt/SiO₂ と USY あるいはモルデナイトよりなるハイブリッド触媒においても優れた異性化活性が認められた。これらの結果はスピルオーバー水素が酸点の再生、反応物の活性化、および高い異性体収率を与えるための反応中間体の安定化などの面において重要な役割を果たしていることを示唆する。

1. 緒 言

低芳香族ガソリンを生産するために、パラフィンの骨格異性化反応が再び注目を集めている。一般に本反応は水素雰囲気中で、貴金属を担持したゼオライト等の固体酸触媒を用いて行われている。これまで、低級パラフィンの異性化の反応機構として、以下の二元機能説が支持されてきた^{1)~3)}。(1) 担持された金属サイトでパラフィンが脱水素され、オレフィンとなる。(2) オレフィンが固体酸触媒上の酸点へ移動し、そこでプロトンが付加して、*n*-カルベニウムイオンが生成する。(3) カルベニウムイオンが骨格異性化する。(4) 異性化したカルベニウムイオンの脱プロトンにより、異性体オレフィンが生成する。(5) 金属サイトで異性化オレフィンが水素化され、イソ-パラフィンとなる。

一方、貴金属から酸化物担体への水素のスピルオーバー現象は既によく知られた現象であり、異性化触媒のような金属-固体酸二元触媒においても固体酸上への水素のスピルオーバーが起こりうる可能性がある。近年、酸触媒反応として知られるパラフィンの骨格異性化⁴⁾、炭化水素の水素化分解⁵⁾ およびメタノールから炭化水素への転化反応⁶⁾ など多くの反応が水素のスピルオーバーにより促進されることが報告されている。

スピルオーバー効果による粒子間の水素の移動も既によく知

られた現象である。ゼオライト触媒は一般に粉末状態で製造されるため、実用的な固定床反応器で使用するには粒状に成型して触媒充填層のガス流通抵抗を低下させる必要がある。しかし、ゼオライトは一般に単独では成型性に乏しく、シリカあるいはアルミナをバインダーとして混合し、強度の大きい成型体として利用される。このバインダーは一般にゼオライトの粒子同士を結合させる以外には機能を期待されていない。しかし、既に明らかにされているようにスピルオーバー現象は接触している粒子間においても進行することが知られており、バインダーに水素活性化能を付与すればゼオライトを成型する過程において新しい金属-ゼオライト触媒を構築することが可能になるはずである。既に Steinberg らにより、Pt/Al₂O₃ をエリオナイトに物理混合することによりエリオナイト上にスピルオーバー水素が供給され、*n*-ヘキサンの反応において異性化の選択率が増加するとの報告がなされている⁷⁾。しかし、Pt/Al₂O₃ の添加により転化率は大幅に低下し、エリオナイトが 8 員環構造であるため *n*-パラフィンの異性化には細孔径が十分でないこともあり異性化物の収率は低い。一方、10 員環構造の H-ZSM-5 は *n*-パラフィンの異性化に十分な細孔径を持つと考えることができる。正井らが *n*-ヘキサンの転換反応において H-ZSM-5 への Pt/SiO₂ の物理混合により転化率が向上することを報告しているが⁸⁾、分解が支配的となる 350°C 以上の高い反応温度領域での研究であるため物理混合触媒の異性化触媒として特性は明らかではない。

本研究は貴金属/バインダー/ゼオライトの役割を明らかにし、水素のスピルオーバーを積極的に利用することにより、酸

* 連絡先

^{†1)} (現在) (株) ジャパンエナジー 研究開発本部石油研究所, 335 埼玉県戸田市新曽南 3-17-35

Table 1 Isomerization of *n*-Pentane on ZSM-5 Catalysts

Catalyst	H-ZSM-5	Pt-ZSM-5	Pt/SiO ₂ ^{a)}	Pt/SiO ₂ + H-ZSM-5 ^{b)}	Pd-ZSM-5	Pd/SiO ₂ + H-ZSM-5 ^{c)}
Conversion [%]	7.1	77.2	0.4	54.6	29.9	59.6
Selectivity [C-mol%]						
C ₁ -C ₄	65.7	5.8	0.0	0.1	1.4	0.2
<i>iso</i> -C ₅	15.2	93.9	49.6	99.4	96.8	99.2
C ₆ ⁺ Aliphatics	10.1	0.3	50.4	0.5	1.8	0.6
C ₆ ⁺ Aromatics	9.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Reaction temperature 250°C, *n*-C₅ 10 kPa, H₂ 90 kPa, *W/F*=10 g-cat·h·mol⁻¹.

a) Pt/SiO₂ 0.20 g. b) Pt(2.5 wt%)/SiO₂ : H-ZSM-5=1:4. c) Pd(2.5 wt%)/SiO₂ : H-ZSM-5=1:4.

強度が強く *n*-パラフィンの転換反応には高い活性を示すが単独ではクラッキングの選択性の高い H-ZSM-5 を主触媒とし、大きな物理的強度を有すると同時に高い活性、選択性を同時に満足する異性化触媒の開発指針を得ることを目標とした。

2. 実験方法

金属担持ゼオライト触媒は市販品のゼオライトを Pt(NH₃)₄Cl₂ あるいは Pd(NH₃)₄Cl₂ の水溶液でイオン交換することにより調製した。ゼオライトは H-ZSM-5 (TOSO, HSZ-840NHA, SiO₂/Al₂O₃=44), モルデナイト (TOSO, HSZ-640NAA, SiO₂/Al₂O₃=18.4) および USY (触媒化成工業, SiO₂/Al₂O₃=8.6) の3種類を用いた。担持貴金属触媒は H₂PtCl₆ あるいは PdCl₂ の水溶液を用いて市販の SiO₂ (Aerosil 380, 380 m²/g), Al₂O₃ (Aerosil Al₂O₃, 100 m²/g, TiO₂ (Aerosil TiO₂, 380 m²/g) および活性炭 (武田薬品工業, 白サギ C, 1200 m²/g) に含浸法により金属を担持し調製した。反応に先立ちゼオライトは空气中で 450°C, 3 h 焼成する予備処理を行った。室温による水素吸着で測定した白金の分散度 (H/Pt) は Pt/SiO₂ で約 0.2, Pt/H-ZSM-5 で約 0.5 であった。ハイブリッド触媒はゼオライトと担持貴金属触媒を重量比 4/1 で粉体混合後、加圧成形し、再粉碎することにより調製した。反応には 20/40 メッシュの粒子を用いた。触媒は 400°C の水素還元処理を行い、反応に用いた。

反応は固定床流通式の装置で行った。内径 4 mm のステンレス管を反応器として使用した。*n*-ペンタンはマイクロフィーダーにより導入した。生成物はすべてガスクロマトグラフで分析した。

3. 結果と考察

3.1. 各種ハイブリッド触媒を用いる *n*-ペンタンの異性化反応

Table 1 に、Pt あるいは Pd をイオン交換により直接 H-ZSM-5 に担持した触媒、およびこれらの貴金属を担持した SiO₂ を H-ZSM-5 にハイブリッド化した触媒を用いて水素雰囲気中で *n*-ペンタンの異性化を行った結果を示す。H-ZSM-5, Pt/SiO₂ とともに単独では、*n*-ペンタンの転化率、*i*-ペンタンの選択率ともに低い。それに対して、Pt を含む直接担持触媒とハイブリッド触媒は高い *n*-ペンタン転化率と異性化選択率を示した。興味深いことに、Pd-hybrid 触媒は Pt-hybrid 触媒とほぼ同等の活性を示したが、Pd/H-ZSM-5

W/F=10 g-cat·h·mol⁻¹, catalyst 1.0 g, *n*-C₅ 10 kPa, H₂ 90 kPa.

Fig. 1 Isomerization of *n*-Pentane on ZSM-5 Catalyst

触媒は Pt/H-ZSM-5 の 2/5 の活性しか示さなかった。Pd/H-ZSM-5 が低活性である理由については明らかではないが、Ni²⁺/USY の場合のように⁹⁾、低担持率の場合は Pd²⁺ が還元されず、ZSM-5 の酸点を一部被毒しているのではないかと推定される。

Fig. 1 に、Pt/H-ZSM-5, Pt-hybrid, および H-ZSM-5 の3種類の触媒の異性化反応における反応温度の影響を示す。Pt/H-ZSM-5 を触媒とした場合、250°C 以下の低温では、Pt-hybrid より高い転化率が得られた。一方、選択率は全温度領域で後者の方が高い。特に Pt/H-ZSM-5 触媒は 300°C 以上の領域で、温度の増加とともに C₁, C₂ 等の分解生成物の量が大幅に増え、選択率が急激に低下した。それに対して、ハイブ

リッド触媒では 350°C という高い温度においても、70% 以上の高い選択率が得られた。酸触媒反応による分解反応では、 C_1 、 C_2 の生成量が極めて低いのにに対して、Pt では C_1 、 C_2 も生成するような非選択的水素化分解が進行することが知られている。イオン交換法により調製された直接担持触媒では、ZSM-5 上の高度に分散された Pt 粒子の強い水素化分解活性がこの原因として考えられる¹⁰⁾。

Table 2 に、Pt/SiO₂ と H-ZSM-5 の混合状態が異性化活性に与える影響を示す。各々の触媒を圧縮成型し、粉碎により 20/40 メッシュの粒子とし、混合し、そのまま反応器に充てんした“粒子混合”では粉体混合後成型したいわゆるハイブリッド触媒よりはるかに低い *n*-ペンタン転化率しか得られなかった。さらに、Pt の脱水素機能により *n*-パラフィンから *n*-オレフィンが生成し、これが酸点で異性化すると二元機能モデルに従い、Pt/SiO₂ と H-ZSM-5 をそれぞれ反応器の上と下に充てんするいわゆるシリーズ充てんをした場合、H-ZSM-5 のみとはほぼ同一の低い転化率と異性化選択率が得られ、Pt/SiO₂ の効果はほとんど認められなかった。これらの結果から、ハイブリッド触媒を構成する Pt/SiO₂ と H-ZSM-5 との緊密な接触が高い異性化活性発現のために必要であることが示唆された。

本系においては、共存水素も極めて重要な役割を果たしており、その効果を **Table 2** にあわせて示した。Pt/SiO₂ と H-ZSM-5 が緊密な接触状態にあり、水素雰囲気では高い活性を示すハイブリッド触媒でも窒素雰囲気では一けた以下転化率が低下し、この値は 1.7 で、H-ZSM-5 単独より低い。異性化

Table 2 Isomerization of *n*-Pentane with a Variety of Pt-HZSM-5 Catalysts

Catalyst	Powdery mixture mixture H ₂ 71.5	Powdery mixture mixture N ₂ 1.7	Granular mixture mixture H ₂ 8.1	Two stage catalyst catalyst H ₂ 9.9
Conversion [%]				
Atmosphere				
Conversion [%]				
Selectivity [C-mol%]				
C_1 - C_4	1.0	0.0	18.2	66.8
<i>iso</i> - C_5	98.5	54.8	75.2	20.2
C_6^+ Aliphatics	0.5	23.3	6.6	10.5
C_6^+ Aromatics	0.0	21.8	0.0	2.5

Reaction temperature 300°C, *n*-C₅ 10 kPa, H₂ or N₂ 90 kPa, $W/F = 10 \text{ g-cat} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$, Pt (2.5 wt%) / SiO₂ : H-ZSM-5 = 1:4.

Table 3 Isomerization of *n*-Pentane on Various Hybrid Catalysts

Catalyst	H-ZSM-5	Pt/SiO ₂ + H-ZSM-5	Pt/Al ₂ O ₃ H-ZSM-5	Pt/TiO ₂ H-ZSM-5	Pt/C + H-ZSM-5 ^{a)}
Conversion [%]	7.1	68.5	69.0	69.2	57.2
Selectivity [C-mol%]					
C_1 - C_4	65.7	1.5	1.0	2.3	5.0
<i>iso</i> - C_5	15.2	98.3	98.6	97.3	89.6
C_6^+	19.1	0.2	0.4	0.4	5.4

Reaction temperature 250°C, *n*-C₅ 10 kPa, H₂ 90 kPa, $W/F = 10 \text{ g-cat} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$, Pt/support 0.20 g, Pt (2.5 wt%) / SiO₂ : H-ZSM-5 = 1:4.

a) at 300°C, $W/F = 5.0 \text{ g-cat} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$.

選択率も水素気流中での反応と比較して大きく低下した。したがって、水素雰囲気が高い異性化活性を得るために、不可欠な要素であるといえる。

Table 3 に、異なる担体に担持された白金触媒と H-ZSM-5 からなるハイブリッド触媒の反応の結果を示す。これら担持 Pt 触媒は H₂PtCl₆ の水溶液を用いて含浸法により調製した。Pt/Al₂O₃、Pt/TiO₂、Pt/A.C と H-ZSM-5 とのハイブリッド化により転化率、異性化選択率向上に対しての効果を示した。

$W/F = 5.0 \text{ g-cat} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$, *n*-C₅ 10 kPa, H₂ 90 kPa, Pt/SiO₂ : zeolite = 1:4.

Fig. 2 Isomerization of *n*-Pentane on Pt-Hybrid Catalyst Containing Various Zeolites

特に, Pt/SiO₂, Pt/Al₂O₃, Pt/TiO₂ ではハイブリッド化の効果が大きく, また転化率, 異性化選択率がほぼ同一であったことが注目される。後述するように, Pt 上で活性化された水素はゼオライト上にスピルオーバーしてプロトンとハイドライドとして機能するものと考えられる。活性炭は酸としての触媒作用を示さず, その表面に多数のラジカルが存在することが知られることからスピルオーバー水素は原子状水素としてその表面に存在するものと考えられる。それにもかかわらず異性化反応に対して促進効果が認められた事実は大変興味深い。いったん原子状水素として活性炭上にスピルオーバーした水素が後に述べるように粒子間のスピルオーバーによりゼオライト上に供給された場合にプロトンとハイドライドとして機能するものと考えられることができる。

Fig. 2 は異なるゼオライトから調製したハイブリッド触媒の反応結果を示す。Pt 担持あるいは Pt/SiO₂ とのハイブリッド化による転化率, および異性化選択率の大幅な向上はいずれのゼオライトでも認められ, またそれぞれのゼオライトで直接担持あるいはハイブリッド化のいずれの方法で Pt を導入しても Pt 含有触媒での触媒特性は類似したものとなった。一方, 活性の温度依存性はゼオライト種により大きく異なった。特に, Pt/USY の活性は H-ZSM-5 系の触媒より低いが, *i*-ペンタンの選択率は Pt/USY の方が高く, この差は高い反応温度領域で顕著となった。先の H-ZSM-5 と Pt/SiO₂ あるいは Pt/Al₂O₃, Pt/TiO₂ のハイブリッド触媒ではほぼ同一の反応結果が得られた事実とあわせて, 異性化反応はゼオライト上で進行し, 担持貴金属触媒はゼオライト上の異性化反応を促進する役割を果たしていると考えられることができる。

3. 2. ZSM-5 触媒中の白金濃度の影響

Fig. 3 に Pt/H-ZSM-5 と Pt-hybrid 触媒に含まれる白金濃度の影響を示す。異なる白金担持量のハイブリッド触媒は Pt/SiO₂ と H-ZSM-5 の混合比を変えることにより調製した。わずか 0.1 wt% の Pt を導入することにより, Pt/H-ZSM-5, Pt-hybrid 触媒とも異性化選択率が大幅に向上し, 白金の存在が *i*-ペンタンの生成に必要であるといえる。興味深いことに 0.1% の Pt 添加では転化率にこの両触媒で大きな違いが認められ, Pt (0.1 wt%)/H-ZSM-5 触媒の転化率は Pt-hybrid 触媒と比べ, はるかに低い値を示した。これに関して, 次の二つの原因が考えられる。少量担持された Pt は分散性がよく, 非常に小さい粒子径で存在するはずである。また, 粒子径が小さいと金属結晶としての性質 (水素吸着など) が弱くなるという説がある¹¹⁾。このような極めて分散度の高い白金は水素の解離吸着能が十分ではなく, スピルオーバー水素の入口としての機能を果たすことができない可能性がある。一方, すべてのハイブリッド触媒では, Pt (2.5 wt%)/SiO₂ の H-ZSM-5 への混合量を変化させることによってハイブリッド触媒の白金量を変化させており, Pt/SiO₂ は同一で, SiO₂ 上の白金濃度は 2.5 wt% であり, 白金の粒子系も同一である。他の白金量のハイブリッド触媒の結果にも示されるように, Pt (2.5 wt%)/SiO₂ 中の Pt はスピルオーバー水素の入口として機能を果たすことが可能であるといえる。もう一つの原因として, 担持された Pt の難還元性を挙げることができる。Ni²⁺ イオンによるイオン交換の場合に良く知られているが⁹⁾, イオン交換率が低い場

$W/F = 10 \text{ g-cat} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$, 230°C , $n\text{-C}_5$ 10 kPa, H_2 90 kPa.

Fig. 3 Effects of Platinum Content in ZSM-5 Catalyst

Fig. 4 IR Spectrum of USY Zeolite in Exposure to Deuterium

合, Pt イオンはゼオライト上の最も強い酸点と結合し, ゼオライト表面と白金イオンの間に安定性の高い結合が形成される。そのため, 白金イオンは還元されにくい状態になる。したがって, 白金は水素処理によっても金属状態とならず, この部分の白金は効果的に水素を解離する作用が発揮できないと同時に酸点が被毒されている可能性がある。いずれにしても, 高い分散性で少量担持された Pt はプロモーターとしての機能が低い。

3. 3. USY ゼオライトにおける H-D 交換

ブレンステッド酸点を含む表面水酸基量の多い USY ゼオライトについて, 重水素と接触させ, 表面水酸基中の H と気相の D との交換を IR により追跡した (**Fig. 4**)。Pt/USY の場合, D₂ を導入すると, 酸性 O-H 振動による 3650 cm⁻¹ ピークの振動の強度が減って, それとともに O-D 振動による 2680 cm⁻¹ ピークの強度が増加した。一方, USY 単独の場合, D₂ 導入の前後で酸性 O-H 基の変化はほとんど認められず, しかも新たな O-D 振動のピークの発現は認められなかった。これは, 観察された O-D ピークは Pt サイトから USY の B-酸点への D のスピルオーバーに起因すると考えられる。

3. 4. Pt-ゼオライト触媒上で進行する *n*-ペンタンの骨格異性化の反応モデル

貴金属-固体酸触媒によるパラフィンの骨格異性化の反応機構として、二元機能説がこれまで広く支持されてきた。先に述べたように、この二元機構では主に金属サイトが脱水素、水素化を行い、ゼオライトの酸点でオレフィンの骨格異性化が進行する。この理論は水素、および貴金属の必要性をうまく説明できる。しかし、Pt/SiO₂ 単独あるいは特に Pd/SiO₂ 単独での脱水素活性は極めて低く、Pt/SiO₂ 単独で *n*-ペンタンと反応させた場合、C₅= 収率は 290°C においても 0.01% で、平衡値の 1/100 ぐらいであった。したがって、Pt 上での脱水素反応は平衡的な制約を受けているわけではなく、C₅= 組成比は見かけ上低い、ゼオライトのハイブリッド化による異性化の進行により平衡がくずれ、脱水素反応、これに続く異性化反応が進行するとの説明は成立しない。また、オレフィン中間体を経由するとすれば、Pt/SiO₂ で生成したオレフィンがメタノールからのジメチルエーテル合成に示されるように¹²⁾、Pt/SiO₂ から H-ZSM-5 へ気相中を移動することが可能ならずであり、粒子混合においても高い異性化活性が得られるはずである。したがって、先に述べたハイブリッド触媒に対して粒子混合触媒では活性が大幅に低いという結果を説明できない。また、たとえオレフィンが H-ZSM-5 に接触したとしても異性化より、むしろ重合あるいは分解反応が起こる可能性が高い。実際に Pt の脱水素作用によりパラフィンより生成した少量のオレフィンが異性化反応のイニシエーターとして機能するならば、無担持の H-ZSM-5 を触媒とする反応系において少量のオレフィンを導入した場合に、少なくとも転化率の向上が期待されるが、Fig. 5 に示すように少量のオレフィン添加を行った実験では、転化率および異性化選択率のレベルはいずれもほとんど変化しなかった。

以上のようなハイブリッド触媒での実験結果を合理的に説明できる触媒の活性発現機構として、水素のスピルオーバーの概念に基づく新たなモデルを提案する。Fig. 6 に示すように、気相中の水素はまず Pt に解離吸着され、ゼオライトへスピルオーバーする。このような粒子間水素の移動は既によく知られた現象である¹³⁾。スピルオーバーした水素はゼオライト上ではプロトンとヒドリドの形で存在する ($H_2 \rightarrow 2H \rightarrow H^+ + H^-$)。気相の水素がゼオライト上にスピルオーバーした後プロトンとして存在することは Fig. 6 より明らかである。プロトンはブレンステッド酸として機能し、異性化あるいは分解などの反応を促進する。ブレンステッド酸点でプロトン付加された *n*-ペンタンから脱水素により *n*-C₅H₁₁⁺ が生成する。これが異性化して、*i*-C₅H₁₁⁺ になる。この段階で速やかに H⁻ が付加すれば、生成物は *i*-C₅H₁₂ になる。前段階で *n*-C₅H₁₁⁺ に付加した場合には見かけ上何も起こらなかったことになり、結果的に異性化反応が選択的に進行する。パラフィンの活性化が H⁺ の付加-脱水素よりなる場合には異性化の後酸点のプロトンが失われ、酸点として機能しない、したがってスピルオーバーによるプロトンの補給によって酸点が再生する。一方、*i*-C₅H₁₁⁺ が安定されない場合には、脱プロトンによりオレフィンが生成し、さらに重合を経て、二量体以上の炭化水素が生成する。これら C₁₀ 以上の炭化水素の分解は容易に進行するため、C₃,

$W/F = 5.0 \text{ g-cat} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$, 240°C, *n*-C₅ 10 kPa, H₂ 90 kPa.

Fig. 5 Effects of Addition of Olefin on *n*-Pentane Conversion and Isopentane Selectivity for *n*-Pentane Isomerization

Fig. 6 Reaction Model of Hydroisomerization of *n*-Pentane on Pt-Hybrid Catalyst

C₄ 等の分解生成物が増加する。H-ZSM-5 と Pt/SiO₂ との粒子混合の場合には、Pt/SiO₂ と H-ZSM-5 の接点が少なくスピルオーバー水素の供給が不十分であるため、スピルオーバー水素の影響を受けることのできる H-ZSM-5 上の酸点は一部に限られ、高い *n*-ペンタン転化率を望めない。この水素のスピルオーバーの概念はハイブリッド触媒の高い異性化活性を合理的に説明できる。

4. 結 言

担持 Pt または担持 Pd 触媒と H-ZSM-5 およびその他のゼオライトとのハイブリッド触媒を用い、*n*-ペンタンの骨格異性化反応を検討した結果より以下の結論を得た。

- 1) ハイブリッド触媒は Pt/H-ZSM-5 触媒に匹敵する高い反応活性、異性化選択性を示す。
- 2) ハイブリッド触媒において、H-ZSM-5 と Pt/SiO₂ の混合状態は反応活性、異性化選択性に大きな影響を与え、両触媒が緊密に接触している状態においてはじめて高い異性化物収率が得られる。
- 3) 水素雰囲気は高異性化活性を得るために必要である。
- 4) USY あるいはモルデナイトなどのゼオライトを用いても同様のハイブリッド効果が認められた。
- 5) スピルオーバー水素が反応物の活性化、および高い異性体収率を与えるための反応中間体の安定化の面において重要な役割を果たす。

References

- 1) Gates, B. C., Katzer, J. R., Schuit, G. C. A., "Chemistry of Catalytic Processes," McGraw Hill Inc., (1979), p. 280.
- 2) Coonradt, H. L., Garwood, W. E., *Ind. Eng. Chem., Process. Des. Dev.*, **3**, (1), 38 (1964).
- 3) Chow, M., Park, S. H., Sachtler, W. M. H., *Appl. Catal.*, **19**, 349 (1985).
- 4) Hattori, H., Ebitani, K., Tanaka, T., Tanabe, K., Proc. 1st Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, 1991, p.117.
- 5) Nakamura, I., Iwamoto, R., Iino, A., "New Aspects of Spillover Effect in Catalysis," Elsevier, Amsterdam (1993), p. 77.
- 6) Ono, Y., Baba, T., Kanae, K., Seo, S.G., *Nippon Kagaku Kaishi*, **7**, 985 (1988).
- 7) Steinberg, K. H., Mroczek, U., Roessner, F., Proceeding of the Second International Conference on Spillover, Leipzig, 1989, p. 150.
- 8) Miyake, A., Matubara, T., Baba, T., Nishiyama, S., Tsuruya, S., Masai, M., *Nihon Kagaku Kaishi*, **3**, 509 (1989).
- 9) Jacobs, P. A., Nijs, H., Verdonck, J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **5**, 1196 (1979).
- 10) Santacesaria, E., Gelosa, D., Carra, S., Adami, I., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **17**, 68 (1978).
- 11) Hattori, H., Tada, A., Kikuchi, E., Segawa, K., Imizu, Y., "New Catalysis," Sankyou Syuppan, Tokyo (1988), p. 136.
服部 英, 多田旭男, 菊地英一, 瀬川幸一, 射水雄三, "新しい触媒化学," 三共出版, 東京 (1988), p. 136.
- 12) Fujimoto, K., Asami, K., Saima, H., Shikada, T., Tominaga, H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **25**, 262 (1986).
- 13) Khoobiar, S., *J. Phys. Chem.*, **68**, 411 (1964).

Summary

Hydroisomerization of *n*-Pentane over Hybrid Catalyst Composed of Precious Metals and Zeolite —A Design Concept for Hybrid Catalyst—

Ikusei NAKAMURA, Aihua ZHANG, Kojiro AIMOTO^{†1)}, and Kaoru FUJIMOTO

Dept. of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

^{†1)} (Present) Petroleum Laboratory, Research & Development Div., Japan Energy Corp.,
3-17-35 Niizo Minami, Toda, Saitama 335

Isomerization of *n*-pentane to isopentane was studied on a series of ZSM-5-containing catalysts in hydrogen and nitrogen atmosphere. H-ZSM-5 alone exhibited dull *n*-pentane conversion and isopentane selectivity. Pt/H-ZSM-5 catalyst, which is a typical bifunctional catalyst for skeletal isomerization of normal paraffins, exhibited vigorous activity, giving almost equilibrium conversion. Hybrid catalysts, prepared by physically mixing H-ZSM-5 and Pt/SiO₂, Pt/Al₂O₃, Pt/TiO₂ or Pd/SiO₂, exhibited lively activity and selectivity, comparable to those of Pt/H-ZSM-5, while H-ZSM-5, Pt/SiO₂ and Pt/Al₂O₃ showed dull catalytic performance for the reaction. Hybrid catalyst containing palladium exhibited catalytic performance comparable to those of

Pt-hybrid catalyst. Palladium ion-exchanged ZSM-5 catalyst, however, did not. For the hybrid catalyzed reaction, the state of mixing of H-ZSM-5 and Pt/SiO₂ exhibited strong influences on the activity and isopentane selectivity. Other hybrid catalysts, which are composed of Pt/SiO₂ and USY or mordenite, also exhibited brisk isomerization reactivities. In the absence of hydrogen, however, the conversion of *n*-pentane was quite dull and the oligomerization reaction was dominant. These results suggest that spilt-over hydrogen plays an important role in alkane activation and the stabilization of intermediates (isomerized carbenium ion) to give high degree of isomerization selectivity.

Keywords

Isomerization, Paraffin, Hybrid catalyst, Hydrogen spillover, Platinum