ゼオライト系触媒に関する研究 (1)

白金-ゼオライト系触媒による*n*-ペンタンの異性化*

山本 登**, 大森 勇吾**, 出丸 嘉孝**

Studies on Zeolite Catalysts Part 1.

n-Pentane Isomerization over Platinum Loaded Zeolite Catalysts*

by Noboru Yamamoto**, Yugo Omori** and Yoshitaka Idemaru**

Summary : Isomerization reactions of *n*-pentane over ion-exchanged and platinum loaded zeolite (Molecular Sieve 13X) catalysts were studied under hydrogen pressure. Zeolite catalysts were ion-exchanged by Ca, Zn, Mg, Mn and Ce, and they showed low catalytic activities except Ce ion-exchanged catalyst. Cerium ion-exchanged catalyst had low activity at extremely dry state, but its activity ascended gradually by charging *n*-pentane with little water and got to equilibrium. The equilibrated activity was as high as the activities of commercial catalysts.

These results suggest that active acidic sites were formed by the water adsorbed on catalyst surface. Although the mechanism of the acidic sites formation was not evident, it was assumed that the acidic sites were protonic acid.

1 緒 言

原油中のペンタン、ヘキサン留分を異性化して、高オクタン価ガソリンを製造する異性化法としては、多くのプロセスが現在工業化されているが、これらの各社のプロセスはそれぞれその触媒に特徴がある。最近 Rabo ら¹⁾は、Y型のモレキュラーシーブを脱陽イオンあるいは多価金属でイオン交換し、これにPdあるいはPtを担持した触媒は、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサンの異性化反応にすぐれた活性を示すが、X型では活性が低いことを発表した。またこれらの触媒の活性点は、脱陽イオンあるいは多価金属でイオン交換することにより生じた強い静電場によるもので、活性点の生成には、水が関与していないことを述べている²⁾。

われわれは、X型のモレキュラーシーブ (13X) をCeでイオン交換し、これに0.5wt%の白金を担持した触媒は、*n*-ペンタンの異性化反応にすぐれた活性を示すこと、およびこの触媒の活性点は水の吸着により生成することを見いだしたので報告する。

2 実験方法

2.1 触媒および試料

本実験に使用した触媒を一括してTable 1に示した。

これらの触媒は次のようにして調製した。まず Union Carbide Corp. 製の粉末状モレキュラーシーブ 13Xを、適当な濃度の金属硝酸塩水溶液に加えて一定時間イオン交換を行ない、必要に応じてこれを2~3回くりかえした。イオン交換終了後、純水で5~6回水洗し、150°Cで数時間乾燥した。白金は塩化白金酸の水溶液を用いて浸せき法により担持せしめた。このようにして調製した粉末触媒を錠剤成型機で錠剤にし、550

Table 1 Catalysts for the Study

Catalysts	Cation content %	Pt content wt%
0.5 Pt MS-Na	Na ⁺ 100	0.5
0.5 Pt MS-Ca	Ca ⁺⁺ 70, Na ⁺ 30	0.5
0.5 Pt MS-Zn	Zn ⁺⁺ 58, Na ⁺ 42	0.5
0.5 Pt MS-Mg	Mg ⁺⁺ 50, Na ⁺ 50	0.5
0.5 Pt MS-Mn	Mn ⁺⁺ -, Na ⁺ -	0.5
0.5 Pt MS-Ce (42)	Ce ⁺⁺⁺ 42, Na ⁺ 58	0.5
0.5 Pt MS-Ce (71)	Ce ⁺⁺⁺ 71, Na ⁺ 29	0.5
0.5 Pt MS-Ce (79)	Ce ⁺⁺⁺ 79, Na ⁺ 21	0.5
0.5 Pt SiO ₂ Al ₂ O ₃		0.5

°Cで5hr水素気流中で還元した。

触媒のイオン交換割合は、イオン交換前後の溶液中の金属イオン濃度の測定および触媒の化学組成分析から求めた。

白金-シリカアルミナ触媒は、触媒化成工業 (株) のFCC用シリカアルミナ触媒 (低アルミナ) に塩化白金酸を浸せき法により担持して調製した。

n-ペンタンは Phillips Petroleum Co. の純度 99% 以上のものを乾燥して用いた。その組成は、*n*-ペンタン 99.8 mol%, *n*-ブタン 0.2 mol%, イソペンタン 0.02 mol% 以下であった。イソプロピルアルコール (以下 IPA と称する) は市販特級品を用いた。

2.2 実験装置と操作

本研究に使用した高圧流通式反応装置をFig. 1に示した。反応管は内径 20 mm, 長さ 530 mm のステンレス鋼管で、上部は予熱部になっている。触媒は 10~30 cc を反応管の中央部につめ、通油直前に 500°C で 5 hr 水素気流中で乾燥した。これは保存中および反応管に充てん操作中の吸着水を除くためである。また微量の水を一定流速で反応管に送入することは技術的に困難なため、水の代りに所定量の IPA を *n*-ペンタンに溶解して用いた。IPAは触媒上でプロパンと水に分解し、水として作用する。水素は市販電解水素を白金触媒およびモレキュラーシーブ乾燥塔を通して、十分に脱酸素、乾燥して用いた。反応生成物は気体のままガスクロマトグラフの試料採取管を通し、

* 昭和 40 年 7 月 15 日受理

** 大協石油株式会社研究所 (四日市市大協町 1) Research Laboratories, Daikyo Oil Co., Ltd. (1, Daikyo-cho, Yokkaichi)

Fig. 1
SCHEMATIC DIAGRAM OF EQUIPMENT

流量計および湿式ガスメーターを経て放出した。反応生成物は 7~15 min 間隔で、ガスクロマトグラフにより分析した。分析カラムは 3 m のベンジルエーテルを用い、室温、キャリアーガス水素 (60 cc/min) で行なった。

3 予備実験

n-ペンタンの異性化反応速度について検討するための予備実験を行なった。0.5 Pt SiO₂Al₂O₃ および 0.5 Pt MS-Ce (71) 触媒を用いて温度、圧力および水素対 *n*-ペンタンのモル比を一定にして、通油速度を変えて転化率を測定し、反応速度の解析を行なった。その結果を Table 2 に示した。

Table 2 Kinetic Data

Catalysts	Feed rate*		W/F g·hr/ mg-mole	Conversion to iso-C ₅ mole fraction	**	Rate constant mg-mole /g·hr
	LHSV cc/cc·hr	mg-mole /g·hr				
0.5 Pt SiO ₂ Al ₂ O ₃	1.5	22.0	4.55 × 10 ⁻³	0.394	0.610	13.4
	3	44.0	2.27 × 10 ⁻³	0.245	0.308	13.6
	6	87.9	1.14 × 10 ⁻³	0.134	0.150	13.2
0.5 Pt MS-Ce(71)	3	44.2	2.26 × 10 ⁻³	0.313	0.428	18.9
	6	88.4	1.13 × 10 ⁻³	0.178	0.209	18.5
	12	176.8	0.56 × 10 ⁻³	0.096	0.107	18.9

Reaction condition: Temp.=375°C, Press.=30 kg/cm²,

H₂/*n*-C₅=6 moles/mole

* Over 0.5 Pt MS-Ce(71), *n*-C₅ containing $\frac{1 \text{ mole}}{40 \text{ mole}}$ water was charged.

** $x_e \ln \frac{1}{1-x}$

イソペンタンへの転化率が 40 mol% 以下では、C₁~C₄ の生成はきわめて少なく、分解反応は無視することができた。一次可逆反応として、 W/F と $x_e \ln \frac{1}{1-x}$ をプロットすると Fig. 2 に示すような直線関係が得られ、この反応は温度、圧力、H₂/*n*-C₅ モル比が一定の

Fig. 2

$x_e \ln \frac{1}{1-x}$ vs. $\frac{W}{F}$ plots.

条件では、一次可逆反応としてとりあつかうことができ、式 (1) の速度式で表わすことができる。

$$r = \frac{dx}{d\left(\frac{W}{F}\right)} = k \frac{1}{x_e} (x_e - x) \quad (1)$$

$$k = \frac{F}{W} x_e \ln \frac{1}{1-x} \quad (2)$$

r : 反応速度 mg-mol/g·hr

k : 速度定数 mg-mol/g·hr

F : *n*-ペンタン供給速度 mg-mol/hr

W : 触媒重量 g

x_e : 平衡におけるイソペンタン濃度, モル分率

x : 転化率, モル分率

4 実験結果と考察

4.1 各種金属でイオン交換したゼオライト触媒の活性

モレキュラーシーブ 13X を種々の金属でイオン交換し、0.5 wt% の白金を担持した触媒を用いて、乾燥 *n*-ペンタンおよび 1/20 mol/mol の IPA を含む *n*-ペンタンを通油して異性化反応を行ない活性を測定した。これらの触媒の活性を Table 3 に示した (この反応では、IPA は前述のように水として作用すると見なされるから、以後 IPA を水として表現する。また IPA 添加による活性の増大が水の作用であることは、乾燥触媒を水蒸気処理することにより活性が著しく増大することから確認した。その詳細は後日発表する予定である)。

Table 3 Activity of the Catalysts

Catalysts	Rate constant mg-mole/g·hr	
	Dry <i>n</i> -C ₅	H ₂ O/ <i>n</i> -C ₅ =1/20 mole/mole
0.5 Pt MS-Na	0.040	0.045
0.5 Pt MS-Ca	0.15	0.48
0.5 Pt MS-Zn	0.050	0.72
0.5 Pt MS-Mg	0.035	0.15
0.5 Pt MS-Mn	0.050	0.49
0.5 Pt MS-Ce (71)	0.61	21.4
0.5 Pt SiO ₂ Al ₂ O ₃	13.6	—

Reaction condition:

Temp.=375°C, Press.=30 kg/cm², H₂/*n*-C₅=6 moles/mole

イオン交換しないモレキュラーシーブ 13X に白金を担持した触媒では、異性化活性はほとんど認められず、また水を含む *n*-ペンタンでも活性はほとんど上昇しなかった。

モレキュラーシーブ 13X を Ca, Zn, Mg および Mn 等の 2 価の金属でイオン交換した触媒は、Na 形のモレキュラーシーブ 13X よりはいくらか高い活性を示すが、その活性はきわめて低かった。これらの触媒はいずれも水を含む *n*-ペンタンでは活性が 2~15 倍に増加するが、実用触媒の活性に比較すると著しく低かった。

Ce でイオン交換した触媒では、乾燥 *n*-ペンタンを通油した場合は活性が低い、水を含む *n*-ペンタンでは著しく活性が増加して、実用触媒に匹敵すると考えられる活性を示した。

4.2 Ce でイオン交換した触媒の水添加による活性の変化

0.5 Pt MS-Ce(71) 触媒を用いて、乾燥 *n*-ペンタンおよび水を含む *n*-ペンタンを通油して異性化反応を行ない、水の添加により活性の上昇する状態を詳細に検討した。その結果を

Fig. 3
EFFECTS OF THE WATER CONTAINED
IN FEED, OVER 0.5 Pt MS-Ce (71)

Fig. 3 に示した。

水を含む n -ペンタンでは通油時間とともに活性がしだいに上昇し、ついに一定の活性に達した。活性の上昇速度は n -ペンタンの水含量により異なり、水含量の多いほど活性の上昇速度は大きくかつ早く平衡に達した。これらの現象は次のように解釈される。水を含む n -ペンタンを通油すると、水がしだいに触媒上に吸着され、水の吸着により異性化反応に非常に強い活性を示す活性点が生成するので、通油時間とともに触媒の活性が増大して行く。そして水の吸着量とその水分圧における平衡に達すると、一定の活性を示すようになる。

乾燥 n -ペンタンの場合も、通油時間とともにわずかな活性上昇が認められたが、これはきわめて微量の酸素または酸素化合物が反応系にはいつてくるためと考えられる。

1/40 mol/mol の水を含む n -ペンタンを送入して活性が平衡に達したのち、乾燥 n -ペンタンに切りかえると Fig. 3 に破線で示したように活性が徐々に低下し、しばらくするとほぼ平衡に達した。これは活性点を生成した水の一部分が脱離するため、この反応条件では水の脱離速度はあまり速くなく、かつ吸着された水の大部分は容易に脱離が進まないと思なされる。

また 0.5 Pt $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒について、水が異性化活性に及ぼす影響を測定し、その結果を Fig. 4 に示した。水は触媒の活性を低下させたが、乾燥 n -ペンタンに切りかえるとすぐもとの活性にもどった。白金-シリカアルミナ系触媒では水は触媒毒として作用すると考えられる。

次に 0.5 PtMS-Ce(71) 触媒を用い、1/1000~1/5 mol/mol の水を含む n -ペンタンを通油して、平衡に達した状態の活性を測定し、その結果を Fig. 5 に示した。平衡に達した状態の

Fig. 4
EFFECTS OF THE WATER CONTAINED IN
FEED, OVER 0.5 Pt $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$

Fig. 5
RELATION BETWEEN EQUILIBRIUM ACTIVITY
AND CONCENTRATION OF THE WATER

活性は、 n -ペンタン中の水含量が 1/20 mol/mol までは水含量増加とともに増加するが、1/5 mol/mol になると逆に低下した。過剰の水は触媒毒として作用すると考えられる。

0.5 Pt MS-Ce(71) 触媒で、水の代りに 1/100 mol/mol の硫化水素を加えた場合は、活性の変化はほとんど認められず、さらに硫化水素を増加すると活性は低下した。硫化水素では水のような作用は認められなかった。

白金-固体酸系の 2 元機能触媒を用いて、300°C 以上の温度で n -ペンタンを異性化する反応は次の機構によると考えられている^{3,4)}。

白金の担持量が 0.1 wt% 以上では r_1 および r_3 は十分大きく、固体酸上におけるオレフィンの異性化反応がこの反応の律速段階であると見なされている。0.5 Pt MS-Ce(71) 触媒で水の添加により著しく異性化活性が増加するのは、固体酸上におけるオレフィンの異性化反応速度 r_2 が増大したためと考えられ、これは触媒上に水が吸着されて異性化反応に活性な固体酸が生成することを意味する。すなわち、この触媒は高度に乾燥した状態では、異性化に活性な固体酸はほとんど存在せず、酸性点の先駆体（プレカーサー）が存在し、これに水が吸着することにより活性な固体酸が生成するものと考えられる。この酸性点プレカーサーの本質、および水が吸着して生じた酸性点がどのような形であるかは明らかでないが、水が吸着されて生ずる酸性点としてはプロトン酸が考えられる。

一方、Rabo および Pickert ら^{3,4)} は、Y 型のモレキュラーシーブを 2 価金属でイオン交換し、これに白金を担持した触媒は n -ペンタンの異性化反応にすぐれた活性を示し、この活性点は強い静電場によるもので、水は活性点に関与していないこと、またこれらの活性に対して水素を含む点が寄与していないことを報告している。モレキュラーシーブの X 型と Y 型のちがいは、Si と Al の比が違いだけで、その結晶構造は同じであるから、Y 型のモレキュラーシーブの活性点も X 型と同様に水が関与しているものと考えられ、モレキュラーシーブ触媒の異性化活性点に関する彼らの説は、われわれの実験結果と相反した。

4.3 活性化エネルギーの測定

0.5 Pt MS-Ce(71) 触媒を用いて、1/40 および 1/200 mol/mol の水を含む n -ペンタンを通油し、反応温度を変化してアレニウスプロットから見かけの活性化エネルギーを求め、0.5 Pt $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒と比較した。これらの結果を Table 4 に、アレニウスプロットを Fig. 6 に示した。0.5 Pt MS-Ce(71) 触媒の見かけの活性化エネルギーは 0.5 Pt $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒よ

Table 4 Measurement of Activation Energy

Catalysts	H ₂ O mole/n-C ₅ mole	Temp. °C	Feed rate		Conversion to iso-C ₅ mole fraction	Rate constant mg-mole /g·hr	Activation energy kcal/mole
			LHSV cc/cc·hr	mg-mole /g·hr			
0.5 Pt MS-Ce(71)	1/200	350	4	58.3	0.046	2.81	32.7
		375	4	58.3	0.131	8.15	
		400	4	58.3	0.272	20.7	
		425	8	116.6	0.297	47.1	
	1/40	350	6	93.3	0.064	6.21	32.9
		375	6	93.3	0.171	18.6	
		400	9	139.9	0.256	45.8	
		425	18	279.8	0.283	105.7	
0.5 Pt SiO ₂ Al ₂ O ₃	0	350	2	29.3	0.157	5.25	30.6
		375	3	44.0	0.245	13.6	
		400	4	58.6	0.375	33.4	
		425	8	117.3	0.375	67.4	

Reaction condition: Press.=30kg/cm², H₂/n-C₅=6 moles/mole Fig. 6
ARRHENIUS PLOTS

りわずかに大きい値を示した。また 0.5Pt MS-Ce(71) 触媒では *n*-ペンタンの水含量が 1/200 mol/mol から 1/40 mol/mol に変化しても活性化エネルギーは変わらないので、水の吸着量の増加はひん度因子を増大せしめたことになる。このことは水の吸着量の増加が酸性点数を増加させるという考察を支持した。

4.4 Ce 交換割合による活性変化および触媒の選択性

モレキュラーシーブ 13X について Ce 交換割合の異なる触媒を調製し、*n*-ペンタンの異性化活性を測定した。その結果を

Table 5 Activities of the Ce-ion-exchanged Catalysts

Catalysts	H ₂ O mole/n-C ₅ mole	Feed rate		Conversion to iso-C ₅ mole fraction	Rate constant mg-mole /g·hr
		LHSV cc/cc·hr	mg-mole /g·hr		
0.5 Pt MS-Na	0	3	49.5	0.0008	0.040
	1/20	3	49.5	0.0009	0.045
0.5 Pt MS-Ce(42)	0	3	49.4	0.0058	0.28
	1/40	3	49.4	0.040	2.00
0.5 Pt MS-Ce(71)	0	4	57.0	0.0104	0.605
	1/40	6	93.3	0.171	18.6
0.5 Pt MS-Ce(79)	0	4	55.7	0.040	2.31
	1/40	8	111.5	0.348	55.9

Reaction condition: Temp.=375°C, Press.=30 kg/cm², H₂/n-C₅=6 moles/mole

Table 5 に示した。

イオン交換割合が増加すると異性化活性も増加した。イオン交換割合が 79 当量分の 0.5 Pt MS-Ce(79) 触媒は、適当な水の分圧下ではきわめてすぐれた異性化活性を示し、現在工業的に使用されていると考えられる白金-シリカアルミナあるいは白金-アルミナにハロゲンを添加した触媒と同等またはそれ以上の活性を有すると考えられる。

またこの触媒は選択性にすぐれ、C₁~C₄ の生成はわずかであった。たとえば 0.5 Pt MS-Ce

(71) 触媒を用い、425°C, 30 kg/cm², H₂/n-C₅=6 mol/mol, LHSV=3 $\frac{1}{2}$ の反応条件で、1/40 mol/mol の水を含む *n*-ペンタンを通油した場合、イソペンタンへの転化率は 60 mol% に達するが、C₁~C₄ は 0.98 wt%, C₄ 類は 1.7 wt% であった。

4.5 モレキュラーシーブ 13X をイオン交換した触媒の X 線回折

モレキュラーシーブ 13X およびこれを Ca, Zn, Mg, Mn, Ce 等でイオン交換した触媒の X 線回折を測定し、その一部を Fig. 7 に示した。

モレキュラーシーブ 13X を Ca, Zn, Mg, Mn 等でイオン交換した触媒は、回折線の強度が減少するだけで、回折線の位置に変化は生じなかった。しかし Ce で交換した触媒は 2 θ =15.4 の強い回折線が消失し、2 θ =21.2, 25.4, 27.4, 28.5 に弱い回折線が現れた(予想される Ce の化合物でこのような回折線を示すものは見あたらない)。また Ce イオンの交換割合を変化させても、X 線回折図はほとんど変化しなかった。Ce でイオン交換した触媒が高い活性を示すことと、X 線回折図の変化と関連があるかどうか明らかでないが興味ある問題である。

5 総括

以上のような実験と考察の結果から次のような結論を得た。

(1) モレキュラーシーブ 13X を Ca, Zn, Mg, Mn 等の 2 価の金属でイオン交換し、白金を担持した触媒はいずれも *n*-ペンタンの異性化活性はきわめて低い。少量の水を吸着すると異性化活性がかなり上昇するが、実用触媒に比べると活性は著しく低い。

(2) モレキュラーシーブ 13X を Ce でイオン交換し、白金を担持した触媒は高度に乾燥された状態では *n*-ペンタンの異性化活性は低いが、少量の水の存在下では著しく活性が増加する。適当量の水の存在下における *n*-ペンタンの異性化活性は、Ce 交換割合が増加するにつれて増加し、Ce 交換割合の大きい触媒は実用触媒と同等またはそれ以上の活性と選択性を示す。

(3) モレキュラーシーブ 13X を Ce でイオン交換し、白金を担持した触媒が水の吸着により活性が著しく増加する理由は、触媒上に水が吸着されて異性化反応に活性な固体酸が生ず

Fig. 7
X-RAY DIFFRACTION PATTERNS

るためである。この活性な固体酸が生成する機構および生成した酸の性質（強さおよび酸のタイプ）は固体酸研究上きわめて興味ある問題である。著者らは、水の吸着により生じたものであるからプロトン酸ではないかと考えている。

(4) Pickert らは、Y型のモレキュラーシーブを多価金属でイオン交換した触媒の活性点は、強い静電場によるもので、これらの活性点には水および水素が関与していないと発表しているが、この発表はわれわれの実験結果とは相反する。

終りに本研究の発表を許可された当社副社長大坪太計雄、研究所長吉田信一郎の各氏に感謝する。また研究に協力援助してくださった福島瑞夫、中村政宣、郡司孝紀、藤井勝人の各氏にあわせて感謝する。

文 献

- 1) Rabo, J.A., Pickert, P.E., Stamires, D.N., Boyle, J.E., 第2回国際触媒会議 (パリ) 予稿, Section II, No. 104 (1960).
- 2) Pickert, P.E., Rabo, J.A., Dempsey, E., Schomaker, V., 第3回国際触媒会議 (アムステルダム) 予稿, Section I, No. 43 (1964).
- 3) Emmett, E., "Catalysis", VI, 81 (1958) Reinhold Publishing Corp., New York.
- 4) Myers, C.G., Munns, G.W., *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1727 (1958).
- 5) Sinfelt, J.H., Hurwitz, H., Rohrer, J. C., *J. Phys. Chem.*, **64**, 892 (1960)

国内ニュース

東大の功刀、国井両教授中心に原油分解技術開発 通産省は東京大学功刀・国井両教授が研究開発中の「ナフサの原料からエチレンを製造する技術」に注目しており、同省産業構造審議会の大型プロジェクト開発計画が固まり次第、この基礎的な研究をとり入れる方針である。東大のこの研究は原油、灯油、軽油などナフサ以外の原油からエチレン分を効果的に抽出しようというものでわが国では初の試み。近く、中間プラントを建設、工業化に必要なデータを収集することとしており、業界ではその研究成果に多くの期待を寄せられている。(石油化学 11/13)

新技術開発事業団——委託開発課題に「B-B 留分の有効利用」 新技術開発事業団は 11 月 5 日の理事会で、「B-B 留分を原料とする化学製品の製造」を委託開発課題とすることに決めた。この技術は横浜国立大学助教授桐生知男氏、千代

田化工建設および大日本色材工業の共同研究成果で、B-B 留分からより価値の高い化学製品を製造するもの。石油精製およびナフサ分解の際に副生する B-B (ブタン-ブテン) 留分は現在、その一部がブタジエンとして合成ゴムの製造などに利用されているほか、残りの大部分は燃料として使用されているに過ぎない。今回開発された技術は、まず、B-B 留分を塩素化して、(1) 留分中のイソブテンをメタアリルクロリドとし、クロロヒドリン化、脱塩酸工程を経て β-メチルエピクロロヒドリンとして、これにビスフェノール A を加えてエポキシ樹脂とする、(2) メタアリルクロリドを硫酸化、加水分解後に脱塩酸してイソブテンオキシドとする、(3) 塩素化で未反応の 1-ブテンをクロロヒドリン化、脱塩酸を行なって 1-ブテンオキシドとする、(4) 留分中の α-ブテンを塩素化してジクロロブタンとして分離する技術で、この技術を開発することにより、これらの各種化学製品を安価に提供できるものと期待されている。(化工日報 11/6)