HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	白金担持Y型ゼオライト触媒によるn-ヘキサンの異性化反応の選択性に対する固体酸性の影響
Author(s)	橋本, 健治; 増田, 隆夫; 荒井, 誠
Citation	石油学会誌, 33(3), 166-172 https://doi.org/10.1627/jpi1958.33.166
Issue Date	1990
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/70851
Type	journal article
File Information	sekiyugakkaishi33.166.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

石油学会誌 Sekiyu Gakkaishi, **33**, (3), 166—172 (1990)

白金担持Y型ゼオライト触媒による*n*-ヘキサンの異性化反応の選択性に対する固体酸性の影響

橋本 健治*, 増田 隆夫, 荒井 誠

京都大学工学部化学工学科, 606 京都市左京区吉田本町

(平成元年6月26日受理)

固体酸性の異なる白金担持Y型ゼオライトを*n*-ヘキサンの異性化反応に適用し，反応の選択性に対する固体酸性の影響を明らかにした。固体酸性はY型ゼオライトのNa^+の含有率をイオン交換法で変えることにより制御した。酸度関数$H_0 \leqq -8.2$の強酸点は分解反応と異性化反応を促進する。$H_0 = -2 \sim -6$の中間強度の酸点は異性化反応のみを促進する。$H_0 \geqq 2$の弱酸点はこの反応には不活性であった。Na^+で45%イオン交換したY型ゼオライトを担体とした白金触媒の酸点のほとんどは$H_0 = -2 \sim -6$の酸強度を持つ。そのため，この触媒は分解活性を示さず異性化反応に対して90%という高い選択性を示した。さらに，反応・再生の繰り返し操作に対して安定であり，チオフェンに対する耐被毒性も高い。

1. 緒 言

現在，自動車用ガソリンにはオクタン価の高い分枝パラフィンや芳香族化合物が多く含まれているが，これらの一部は未燃焼のままで大気中に排出され環境汚染の原因となる。そこで，ガソリン製造の改質反応において，オクタン価を保持しながら完全燃焼しやすくアンチノック性の高い分枝パラフィンの割合を高めることが望まれる。本論文では触媒の酸特性に着目して，それが分枝パラフィンの選択性にどのように影響するかを検討した。さらに，それを基に高選択性の触媒を調製し，得られる触媒の反応・再生の繰り返し操作に対する安定性と反応原料中に含まれる代表的な硫黄分と考えられるチオフェンに対する耐被毒性についても検討した。

従来から，ガソリンは白金を担持したアルミナ触媒による*n*-パラフィンやナフテン類の接触改質反応によって得られている[1)~4)]。この接触改質反応は，ナフテンやパラフィンの分解反応，ナフテンやパラフィンの異性化反応，そしてパラフィンの環化・芳香族化反応で構成されている[3)]。これら反応の活性点は，分解反応では主に担体上の強酸点，異性化反応は白金触媒と担体上の酸点，そして環化・芳香族化反応では白金触媒と担体上の酸点と塩基点と考えられている。異性化反応による分枝パラフィンの生成には中程度の酸強度の酸点が必要である[1),3)]。しかし，白金担持アルミナ触媒では担体上に弱酸点と弱塩基点しかもたないため，環化・芳香族化脱水素反応が進行し，分枝パラフィンの選択性は低い。また，硫化物に対して耐被毒性が低い[5),6)]。そこで，異性化反応を進行させて，分枝パラフィンを増加させるには担体を活性アルミナからより酸強度が強いゼオライト（例えばY型ゼオライト）に変更して，それに白金を担持した触媒の使用が考えられる[7)]。

まず，Defaux らは[8)]組成を変えた銅と白金の合金をHY型ゼオライト上に担持した触媒を調製し，水素存在下で*n*-オクタンの異性化反応を行っている。銅の含有量を変化させることで，異性化反応の選択性が高められることを実験的に示している。しかし，担体上の固体酸性が選択性に与える影響については検討を加えていない。一方，Mahos ら[9)]は白金を担持したモルデナイトを用いて*n*-ヘプタンの異性化反応を行い，異性化反応の生成物分布に与える白金と担体上の酸点の影響を定性的に説明している。しかし，担体上の酸特性は測定しておらず，彼らの説について実験的な検討はされていない。

このように，ゼオライトに担持された金属の触媒作用についての研究はされているが，担体上の酸特性が異性化反応の選択性に与える影響を検討した研究は見あたらない。そこで，本研究ではまず，固体酸性の異なる一連のY型ゼオライトを担体とした白金触媒を調製し，*n*-ヘキサンの異性化反応を行った。そして，ゼオライトの固体酸性を制御することで，異性化反応の選択性を高めることが可能かどうかを検討した。さらに，触媒を実用化するときに大切な触媒の耐熱性と硫化物に対する耐被毒性を調べた。

2. 実 験

2.1 触媒

本研究では*n*-ヘキサンの分枝パラフィンへの異性化反応に与える触媒の固体酸性の影響を調べるために，従来から用いられてきた白金担持活性アルミナ触媒と固体酸性を変えたY型ゼオライトを担体とした白金触媒を調製して実験に用いた。

2.1.1 白金担持アルミナ触媒

まず，活性アルミナ（触媒学会参照触媒：JRC-AL05）を823 Kで3 h空気焼成し，25 wt%のNH_4Cl溶液中303 Kで2日間かくはんした後，洗浄した。さらに，0.1 MのH_2PtCl_6溶液を用いて含浸法により白金を0.4 wt%担持した[10),11)]。

2.1.2 イオン交換法により酸性を制御したY型ゼオライトを担体とした白金触媒

Y型ゼオライト触媒の酸性はNa^+イオンを用いるイオン交換法によって制御することができる[12)]。Na型ゼオライト（東洋曹達：TSZ305）とUSY（東洋曹達：TSZ351）に，それぞれ0.1NのNH_4Clと0.1NのNaCl水溶液を加え363 Kで

* 連絡先

12 h かくはんした。その後，上澄み液に Cl^- が検出されなくなるまでゼオライトを洗浄した後，乾燥させた。さらに，このようにして得られるゼオライトに $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ 溶液を用いたイオン交換法により白金をゼオライトに 0.5～0.6 wt% 担持した[10]。

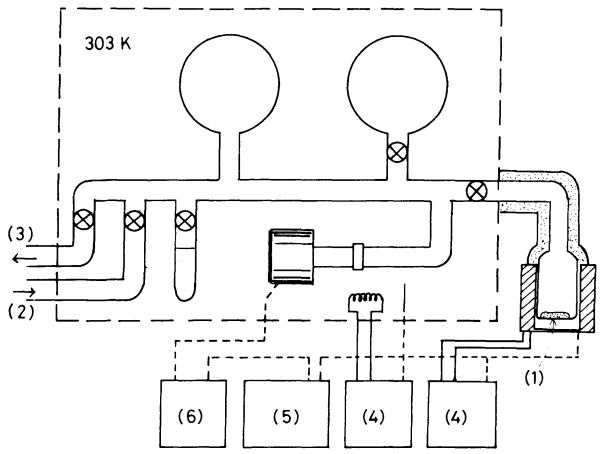
上記の**2.1.1** および **2.1.2** で得られた触媒は 773 K で 3 h 空気気流中で焼成後，773 K で 3 h 水素気流中で還元して実験に用いた。

2. 2 触媒の特性値の測定

2. 2. 1 白金の担持状態の測定

白金の担持量は原子吸光分析（日本 Jarrel Ash : AA-8200, AA-780）により測定した。

白金の担持状態は定容法（**Fig. 1**）を用いて温度 303 K で水素の化学吸着量を測定することにより調べた。100～500 mg の触媒を吸着管に入れ，まず，773 K で真空脱気した後，水素を導入して 10 Torr にして 3 h 還元した。二度，真空脱気して 303 K に冷却した。そして，水素を既知量導入して吸着させ平衡に達せしめた。吸着に伴う圧力変化はトランスデューサー付圧力センサーで測定し，吸着前後の圧力差より吸着量を計算した。



(1) sample (2) helium, hydrogen (3) vacuum (4) heater
(5) recorder (6) pressure gauge

Fig. 1 Apparatus of Volumetric Method for Measuring Amount of Hydrogen Adsorbed on Catalyst

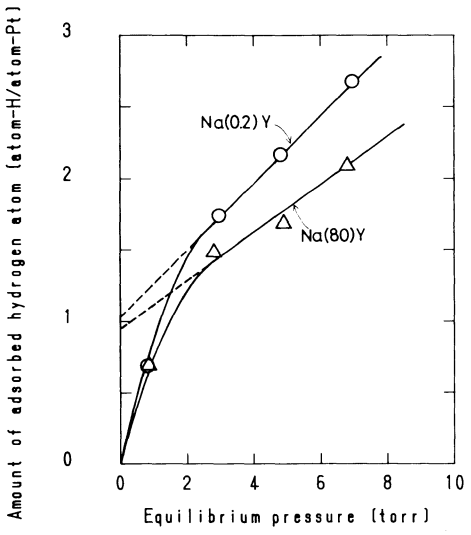


Fig. 2 Adsorption Isotherms of Hydrogen on Catalysts at 303 K

吸着等温線の一例を **Fig. 2** に示す。図中 Na(0.2)Y は USY（TSZ351）に白金を担持した触媒を，そして Na(80)Y は Na^+ によるイオン交換率 80% の Y 型ゼオライトを担体とした白金触媒を表す。吸着量は白金上への化学吸着量と担体上への物理吸着量の和である。低圧では吸着は主に，化学吸着，高圧では物理吸着が支配的となる。**Fig. 2** より，平衡圧が 3 Torr 以上で吸着量は直線的に増加し，物理吸着量が圧力に比例することが分かった。そこで，この直線を圧力 0 Torr まで外挿し，縦軸との切片の吸着量の値を化学吸着量とした。

また，調製した触媒の繰り返し再生に対する安定性を調べるため，一部の触媒について粒子径 1 nm 以上の白金の粒子径分布を透過型電子顕微鏡で測定した。それ以下の粒子径分布については精度よく測定することが困難であった。

2. 2. 2 酸強度分布の測定

比較的細孔径の大きい固体酸触媒（シリカ・アルミナ等：細孔半径が 1 nm 以上）がもつ酸点の酸強度分布は Hashimoto らが提出した指示薬吸着法[13]により最強酸強度まで測定できる。しかし，Y 型ゼオライトの細孔径は約 0.8 nm と小さいため，指示薬吸着法で用いる Hammett 指示薬が細孔内に入りにくい。そのため，本研究では従来法であるアミン滴定法[14]を用いて触媒の酸強度分布を測定した。この方法には，アミンの過剰吸着や中和点の判定の任意性など種々の問題がある[13]。しかし，この方法では酸点の強度の値が推定できる。実験に用いた指示薬は *p*-ジメチルアミノアゾベンゼン（pKa＝3.3），ベンゼンアゾジフェニルアミン（1.5），ジシンナマルアセトン（−3.0），ベンザルアセトフェノン（−5.6），アントラキノン（−8.2）である。

2. 2. 3 反応活性と選択性の測定

n-ヘキサンの異性化反応は活性アルミナ粒子の流動浴を備えた流通式微分型反応器を用いて行った[15]。反応温度は 603 K，反応ガスのモル流量比は（水素）/（*n*-ヘキサン）＝5，（窒素）/（水素）＝3，*n*-ヘキサンのモル流量は 7.4×10^{-6} mol/s，触媒量は 10～50 mg である。SSC-3（西尾工業）を充てんしたガスクロマトグラフィーで出口ガス中の各成分のモル分率を測定した。反応を 20 h 行っても活性は安定であり，コーク付着量は 0.1% 以下であった。そのため，コーク付着による *n*-ヘキサンの消費量は無視でき，出口ガス中のモル分率より微分反応速度を計算した。生成物は主に，メタン，エタン，プロパン，イソヘキサン，メチルシクロペンタン，シクロヘキサン，およびベンゼンであった。以下において，メタン～プロパンを分解生成物，イソヘキサンを異性化物，そしてメチルシクロペンタン，ベンゼンを環化・芳香族化物と呼ぶ。

3. 結果と考察

3. 1 水素の化学吸着量

本研究では担体である Y 型ゼオライトの固体酸性が異性化

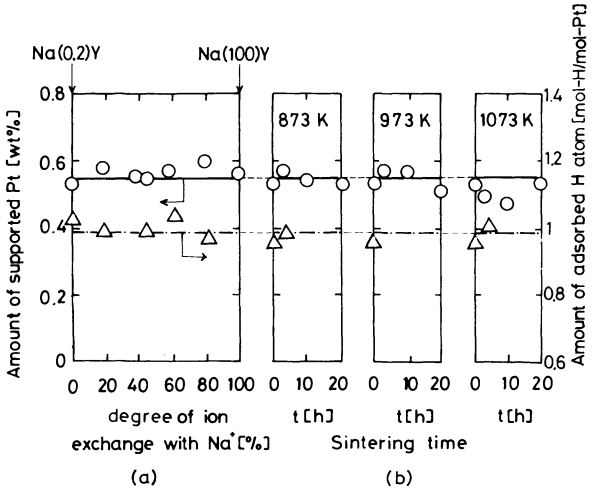


Fig. 3 Amount of Supported Platinum and That of Adsorbed Hydrogen on Catalysts: (a) catalysts, solid acidity of which was controlled by exchange with sodium ion; (b) solid acidity of catalysts modified by sintering in steam atmosphere

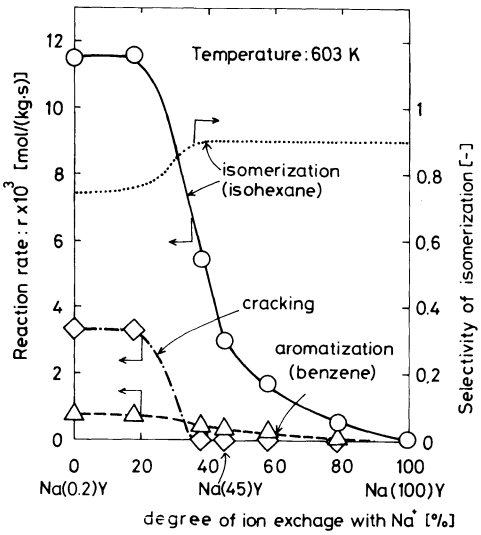


Fig. 4 Dependences of Reaction Rates (Cracking, Isomerization and Aromatization) and Selectivity of Isomerization on Degree of Exchange of Sodium Ion

反応の選択性に与える影響を調べる。そのため，金属触媒である白金の担持状態は各触媒で同じである必要がある。

2. 1 で調製した触媒の白金の担持量と水素の化学吸着量（白金原子数に対する吸着した水素の原子数の比：H/Pt 比）を**Fig. 3**(**a**)に示した。Na^+ のイオン交換率 0% は HY を担体とした担持触媒を表す。また，交換率 100% は NaY を担体とした担持触媒を表す。一部の試料では H/Pt 値が 1.04 となるが実験誤差と考えられる。平均として 0.99 と一定であり，白金の担持率もおよそ一定であることから白金の担持状態は各触媒で同じであるとみなせる。また，H/Pt 値から白金の平均粒子径は 0.88 nm と計算された[1]。また，この粒子径は Y 型ゼオライトのスーパーケージの径 1.3 nm より小さく，ゼオライト結晶内に存在できると考えられる。

3. 2 イオン交換による固体酸性の制御

Na^+ のイオン交換率を変化させた Y 型ゼオライトを担体として調製した白金触媒を用い，水素をキャリヤーガスとして *n*-ヘキサンの異性化反応を行った。**Fig. 4** は反応で得られた各成分（分解生成物，ベンゼンおよびイソヘキサン）の生成反応速度とイソヘキサンの選択率を Na^+ のイオン交換率に対して点ていした結果を示す。ただし，図中の Na(45)Y は Na のイオン交換率が 45% の Y 型ゼオライトを担体とした白金触媒を表す。異性化反応と分解反応は Na^+ のイオン交換率が 20% までは変化しないが，それ以上になると急激に減少し，交換率 40% で分解反応は起こらなくなる。それ以上，イオン交換率を大きくしても異性化および環化・芳香族化反応が低下するだけで，異性化反応の選択率は 90% 以上には増大しない。X 型や Y 型ゼオライトなどのホージャサイトのイオン交換サイトには 3 種類のサイトがある（S_1, S_2, S_3）[16]。S_1 サイト：結晶六方柱の内部（エネルギー的に最も安定だが，活性にほとんど関与しない），S_2 サイト：ソーダライトの六方面上（活性に関与），S_3 サイト：ソーダライトの四方面上（活性に関与）。Na 型ホージャサイトでは多価イオンでイオン交換する場合，数 10% 以下のイオン交換では S_1 サイトのイオン交換が進行し，活性が見られないが，それ以上のイオン交換では活性の向上が顕著である。Minachev[17] は Na-Y 型ゼオライトを Ca^{2+} でイオン交換して得た触媒を用いて，ベンゼンのプロピル化とトルエンの不均化反応を行い，30% 以上のイオン交換率で活性が現れることを報告している。この結果から類推すると，20% 以下の Na^+ のイオン交換率では S_1 サイトがイオン交換し，活性の低下が見られないが，それ以上では S_2, S_3 サイトのイオン交換が進行して，活性低下が著しくなると考えられる。そして，Na^+ のイオン交換率は 40～50% にすることで，高活性で分解活性を持たず異性化反応に高い選択性を持つ触媒が得られることが分かる。このような選択性の変化は触媒の固体酸性の変化に関係すると考えられる。

そこで，分解活性が高い Na(0.2)Y（＝HY を担体とした白金触媒）と Na(18)Y，そして分解活性を持たず異性化反応の選択率が 90% の Na(45)Y，さらに活性がほとんど無い Na(100)Y（＝NaY を担体とした白金触媒）のそれぞれの酸強度分布を測定した。**Fig. 5** はアミン滴定法により測定したこれらの触媒の累積酸強度分布を示す。**Fig. 5** より，各触媒について以下のことが分かる。

1) Na(0.2)Y と Na(18)Y は異性化反応と分解反応のいずれに対しても高い活性を持つ。これらの触媒には酸度関数 H_0 が −8 以下の強酸点が多く存在している。これは Na^+ のイオン交換が主に活性に関与しない S_1 サイトで進行するためと考えられる。

2) Na(45)Y は分解活性を持たず，異性化反応に対して大きな活性を持つ。この触媒には H_0 が −8 以下の強酸点がほとんど存在せず，Na^+ のイオン交換が S_1 サイトだけでなく，活性に関与する S_2 と S_3 サイトでも進行しているため，H_0＝−2～−6 の中程度の強度の酸点が多く存在する。

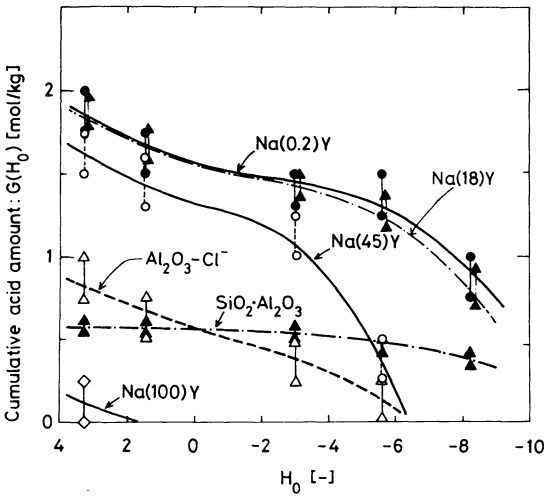


Fig. 5 Decrease in Solid Acidity of Y Type Zeolite (Na(0.2)Y-Na(45)Y-Na(100)Y) with Degree of Exchange with Sodium Ion

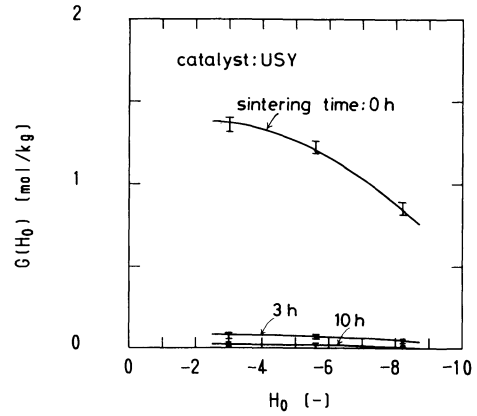


Fig. 6 Rapid Decrease in Acid Strength Distribution of USY Zeolite Caused by Steam Sintering under Conditions of Partial Pressure of 1 atm and Temperature of 1,073 K

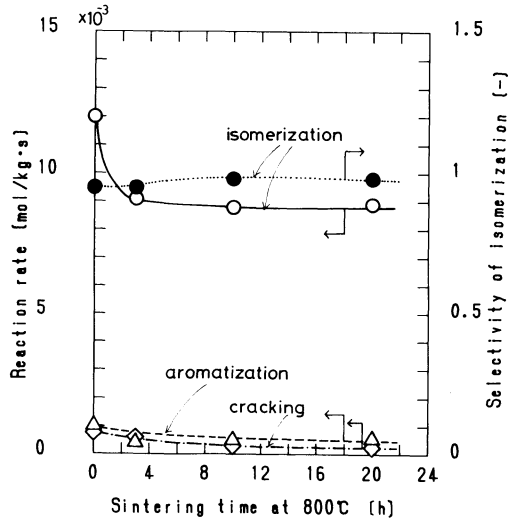


Fig. 7 Reaction Rates of Platinum Catalyst Supported on REY Zeolite Sintered in Steam Atmosphere at 1,073 K

3) 分解反応，異性化反応そして環化・芳香族化反応に対してほとんど活性を示さない Na(100)Y は S_1 から S_3 サイトの全てのイオン交換サイトで Na^+ のイオン交換が行われており，$H_0 \geqq 2$ の弱酸点だけを持つ。

また，上記のことを酸点の強度と異性化反応の選択性との関連性について整理すると，

（a）酸強度が $H_0 \leqq -8$ の強酸点は異性化反応と分解反応を促進する。また，このことはシリカ・アルミナ固体酸触媒を用いたキュメンの接触分解反応が $H_0 \leqq -8$ の強酸点で促進される[15]ことから類推して妥当であると考えられる。

（b）酸強度 $H_0 = -2 \sim -6$ の中間強度の酸点は異性化反応を促進する。

（c）酸強度が $H_0 \geqq 2$ の弱酸点は異性化反応，分解反応そして環化・芳香族化反応のいずれに対しても活性を示さない。

これらの結果より，異性化反応を選択的に進行させるには $H_0 = -2 \sim -6$ の中間の酸強度の酸点をもつ Y 型ゼオライトを担体とした白金触媒を用いれば良いことが分かる。さらに，この触媒は Na^+ で 45% イオン交換した Y 型ゼオライトを担体として用いることで得られる（Na(45)Y)。

3.3 スチーム処理による固体酸性の制御の可能性

固体酸性の制御法として Na^+ を用いたイオン交換法以外の方法としてスチーム処理法が考えられる。Hashimoto らはシリカ・アルミナ固体酸触媒を温度 923 K，水蒸気雰囲気下でスチーム処理を行い，$H_0 \leqq -10$ の強酸点を選択的に消失できることを示した[18]。また，Y 型ゼオライトについても，水蒸気処理により固体酸性を低下させることで，コーク生成および分解活性を抑制できる[19),20]。

そこで，予備実験として USY(TSZ351) を 1,073 K，水蒸気分圧 1 気圧で 3 h と 10 h スチーム処理して得られた試料の酸強度分布を **Fig. 6** に示す。スチーム処理により表面の脱アルミニウムが進行して，酸量が急激に低下する。そのため，USY のスチーム処理による酸特性の制御は困難であることが分かった。そのため，スチーム処理に安定である希土類金属型 Y ゼオライト（REY）（東洋曹達：TSZ320REA）を温度 873～1,073 K，水蒸気分圧 0.4 気圧で 3～20 h スチーム処理をして，酸特性の制御を試みた[19),20]。さらに，イオン交換法で白金を 0.5～0.6 wt% 担持して触媒を調製した。得られた触媒の白金担持量と水素化学吸着量を **Fig. 3** (**b**) に示す。**Fig. 3** (**a**) と **Fig. 3** (**b**) の担持量と化学吸着量はほぼ同じであり，白金の担持状態は同じと考えられる。得られた触媒の酸強度分布の測定と *n*-ヘキサンの異性化反応を行った。

Fig. 7 は一例として 1,073 K でスチーム処理して得た触媒の反応実験の結果を示す。横軸はスチーム処理時間を，縦軸は反応速度と異性化反応の選択率を表す。スチーム処理をしても活性低下は小さく，分解活性を完全に抑制することはできない。

Fig. 8 は異なる温度で 3 h スチーム処理して得た REY ゼオライトに白金を担持して得た触媒の酸強度分布を示す。酸量の減少は小さく，強酸点の酸点を消失しないことが分かる。その

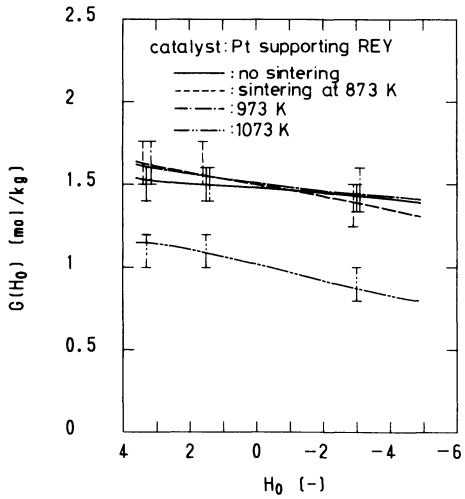


Fig. 8 Changes in Acidic Properties of Pt Catalyst Supported on REY Caused by Steam Sintering for 3 h

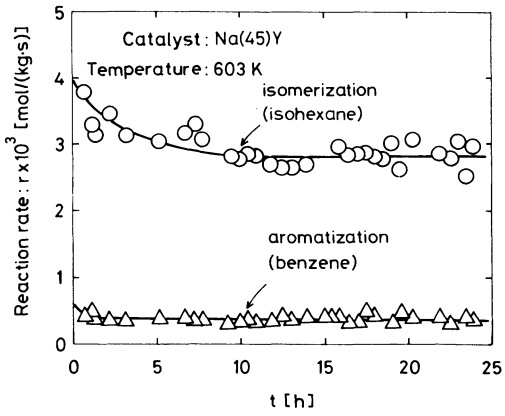


Fig. 9 Appearance of Constant Activity after Short Period of 5 h

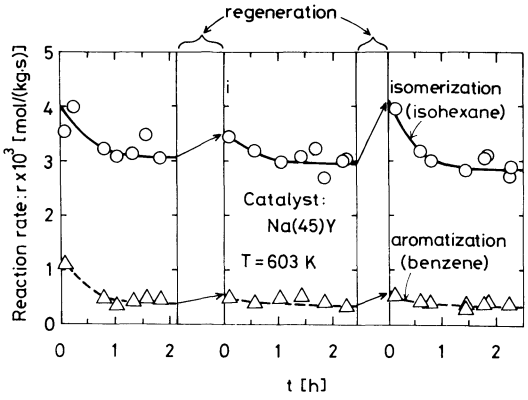


Fig. 10 Transient Change in Catalytic Activity during Continuous Cycle of Reaction and Regeneration

ため，分解活性を完全に抑制することができない（**Fig. 7**）。また，USY に比較して REY がスチーム処理に安定なのはスチーム処理によって希土類金属の脱離が起きにくいためと考えられるが，その理由については詳細な検討が必要である。

これらの結果より，スチーム処理法では分解活性を抑制し，異性化反応に高活性な触媒を調製することが困難であることが分かった。さらに，Na^+ イオンを用いたイオン交換法が固体酸性の制御に効果的であることが分かった。そして，Na^+ で 45% イオン交換した Y 型ゼオライトを担体とした白金触媒（Na(45)Y）は分解活性を持たず，異性化反応に対して高い活性を持つことが分かり，有用な触媒になり得る可能性が出てきた。そこで，一歩進めて，以下では実用触媒として必要な繰り返し再生に対する安定性と耐被毒性についての検討を進める。

3.4 イオン交換法により酸性を制御した触媒の反応・再生の繰り返し操作に対する安定性と硫化物に対する耐被毒性

調製した触媒を実用触媒として用いるには，活性と選択性以外にもいくつかの条件を満足する必要がある。ここでは，その中で反応・再生の繰り返し操作に対する安定性と被毒物質であるチオフェンに対する耐被毒性について調べた。

3.4.1 反応・再生の繰り返し操作に対する安定性

Fig. 9 は Na(45)Y の活性の安定性を調べた結果を示す。生成物は異性化反応の生成物であるイソヘキサンと芳香族化反応の生成物のベンゼンのみであった。**Fig. 9** より，24 h 経過しても触媒活性は低下しないことが分かる。

Fig. 10 は Na(45)Y の繰り返し再生に対する安定性を調べた結果を示す。まず，2 h だけ反応させた後，温度 773 K で空気気流中で 3 h かけて再生した。この反応→再生→反応の過程を繰り返した。**Fig. 10** より，この再生操作で活性が元に戻ることが分かる。また，反応する前と反応，再生のプロセスを 1 回だけ行った後の触媒の粒径 1 nm 以上の白金の粒子径分布を **Fig. 11** に示す。一方，**Fig. 3** の H/Pt 比の値より計算される平均粒子径は 0.88 nm である。したがって，TEM で測定されない粒子径 1 nm 以下の粒子が多く存在すると考えられる。もし，反応・再生の操作によりこれら 1 nm 以下の微少な白金粒子がシンタリングにより粒子成長すると，粒子径 1 nm 以上の白金粒子の粒子径分布が変化するはずである。しかし，反応・再生の実験の前後で白金の粒子径分布は変化していないため，白金粒子はシンタリングしていないことが分かる。それが繰り返し再生に対して Na(45)Y の活性が安定であることを示す。

3.4.2 イオン交換処理をして得た触媒の硫化物に対する耐被毒性

チオフェンは反応原料中の硫化物の代表的なモデル物質であって，白金に化学吸着して白金を失活させるため，接触改質反応及び異性化反応用触媒の被毒物質となる[5),6)]。そのため，触媒を使用する場合，活性だけでなく耐被毒性も十分考慮する必要がある。そこで，Na(45)Y の硫化物に対する耐被毒性を調べた。反応を行い 2 h 経過した後，反応原料の *n*-ヘキサン中にチオフェンを 60 ppm 混入した。その時の活性の経時変化を **Fig. 12**（**a**）に示す。また，比較のため白金担持アルミナ触媒についても同様の実験を行った結果を **Fig. 12**（**b**）に示す。アルミナ担体の場合，チオフェン導入後に触媒は急速に失活する。一方，Na(45)Y では 84% に活性が低下した後，定状活性を保ち硫化物に対する耐被毒性が高いことが分かる。この

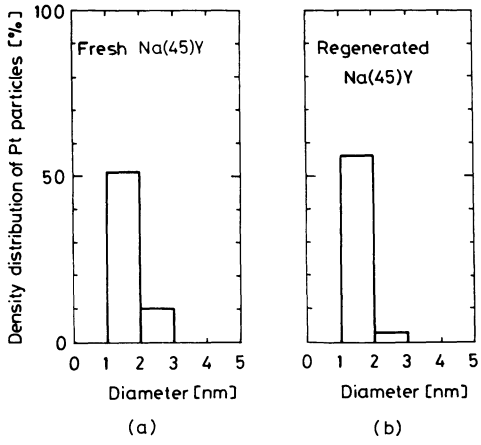


Fig. 11 No Change in Density Distribution of Diameter of Platinum Particle Supported during Regeneration

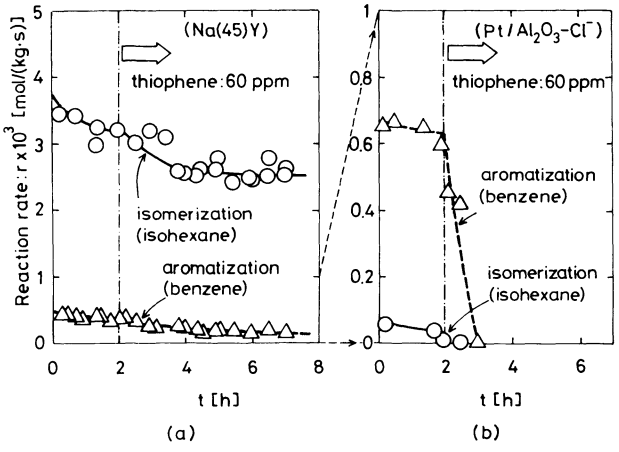


Fig. 12 Deactivation of Catalyst Caused by Feed of Thiophene: (a) platinum catalyst supported on Y type zeolite; (b) platinum catalyst supported on activated alumina

理由の一つは，アルミナとY型ゼオライトの細孔構造の違いに起因するものと考えられる。アルミナは細孔半径が5～10 nmと，数100 nmの二つの大きい細孔を持つため，チオフェンは速やかにアルミナ粒子内の全域に入り，白金に吸着して失活させる。Y型ゼオライト結晶内の細孔のウィンドーの径は0.8 nm，そしてスーパーケージは1.3 nmと小さい。そのため，チオフェンの拡散に対する抵抗が大きい。その結果，ゼオライト結晶内部の白金は失活されにくいので活性が維持されると考えられる。

4. 結　　論

1) 水蒸気雰囲気下のシンタリングではY型ゼオライトの固体酸性の制御は困難であるが，Na^+ を用いたイオン交換法により，固体酸性を効果的に制御できる。イオン交換率を大きくすることで，HY型ゼオライト上に存在した酸度関数 $H_0 \leqq -8$ の強酸点は選択的に消失し，交換率を100%にすると酸度関数が $H_0 \geqq 2$ の弱酸点だけが触媒上に残る。

2) 白金担持Y型ゼオライト触媒の分解活性はY型ゼオライトの酸強度が $H_0 \leqq -8$ の強酸点上で進行する。また，$H_0 = -2 \sim -6$ の中間強度の酸点は異性化反応を選択的に促進する。

3) Na^+ のイオン交換率45%のY型ゼオライトを担体とした白金触媒（Na(45)Y）には $H_0 \leqq -8$ の強酸点はなく，多くの酸点が酸強度 $H_0 = -2 \sim -6$ の中間強度の範囲内に分布する。そのため，この触媒は分解活性を示さないが，*n*-ヘキサンの異性化反応に対しては高い活性を持ち，その選択率は90%であり，残り10%は芳香族化反応であった。また，Na^+ のイオン交換率を45%より大きくすると，選択率は変化しないが酸点の強度が低下するため，活性は低下する。一方，交換率を小さくすると，$H_0 \leqq -8.2$ の強酸点が多くなり分解活性を示し，選択率が低下する。

4) Na(45)Yは反応・再生の繰り返し操作に対して安定であり，硫化物に対する耐被毒性が高い。

References

1) Gates, B. C., Katzer, J. B., Schmuit, G. C. A. Ed., translated by Keii T., "Shokubai Purosesu Kagaku", Tokyo Kagaku Dojin (1984).
"触媒プロセス化学", 東京化学同人 (1984).
2) *Hydrocarbon Process.*, **1980**, Sept., 159.
3) Mill, G. A., Heinemann, H., Millikenn, T. H., Oblad, A. G., *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 134 (1953).
4) Shokubai Gakkai Ed., "Shokubai Kouza", Kodansha, Tokyo (1985), Vol. 7, Chap. 8.
触媒学会編, "触媒講座", 講談社, 東京 (1985), Vol. 7, Chap. 8.
5) Biswas, J., Bickle, G. M., Gray, P. G., Do, D. D., Barbier, J., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **30**, 161 (1988).
6) Silvestri, A. J., Naro, P. A., Smith, R. L., *J. Catal.*, **14**, 386 (1969).
7) *Hydrocarbon Process.*, **1983**, May, 62.
8) Defaux, M., Lokolo, M., Meriaudeau, P., Naccache, C., Tarrit, Y. B., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **28**, 929 (1986).
9) Mahos, K., Nakamura, R., Niiyama, H., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **28**, 973 (1986).
10) Shirosaki, K., Todo, N. Ed., "Shokubai Chosei", Kodansha, Tokyo (1974).
"触媒調製", 講談社, 東京 (1974).
11) Bolivar, C., Charcosset, H., Frefy, R., Tournayar, L., Betizean, C., Lecrercq, G., Mavrel, R., *J. Catal.*, **39**, 249 (1975).
12) Hidalgo, C. V., Itoh, H., Hattori, T., Niwa, M., Murakami, Y., *J. Catal.*, **85**, 362 (1984).
13) Hashimoto, K., Masuda, T., Motoyama, H., Yakushiji, H., Ono, M., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **25**, 243 (1986).
14) Benesi, H. A., *J. Phys. Chem.*, **61**, 970 (1957).
15) Hashimoto, K., Masuda, T., Ueda, H., Kitano, N., *Appl. Catal.*, **22**, 147 (1986).
16) Hara, N., Takahashi, H., "Zeolite—Basics and Application", Kodansha Scientific, Tokyo (1975).
"ゼオライト—基礎と応用", 講談社サイエンティフィック, 東京 (1975).
17) Minachev, Kh, M., *Kinetika i Kataliz*, **11**, 412 (1970).
18) Hashimoto, K., Masuda, T., Isobe, K., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **21**, 249 (1988).

19) Moscou, L., Mone, R., *J. Catal.*, **30**, 417 (1973).
20) Chester, A. W., Stover, W. A., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **16**, 285 (1977).

Summary

Influence of Solid Acidity of Catalyst on Selectivity of Isomerization of *n*-Hexane over Y Type Zeolite Supporting Platinum Catalyst

Kenji HASHIMOTO, Takao MASUDA, and Makoto ARAI

Dept. of Chemical Engineering, Kyoto University, Honn-machi Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto 606

The motor gasoline is commercially produced from *n*-paraffin and naphtene by catalytic reforming reaction, and is composed mainly of hydrocabon molecules of high octane rating such as aromatics and side-chained hydrocarbons. A part of the gasoline is incompletely burned and is exhausted, resulting in air pollution. Hence, in order to completely burn the gasoline, it is desired to increase the fraction of side-chained hydrocarbons, which is completely burned, without reducing its octane rating. These molecules are produced from *n*-paraffin by isomerization reaction over metal catalysts supported on solid acid catalysts.

The main objective of this paper is to investigate the relationship between selectivity of the side-chained hydrocarbon molecules and acidic properties of catalysts by performing isomerization of *n*-hexane over platinum catalysts supported on Y type zeolites at 603 K. On the basis of results obtained, catalyst of high selectivity of isomerization was prepared. Furthermore, the changes in its catalytic activity caused by thiophene poisoning the continual cycle of reaction and regeneration were examined.

Firstly, a series of Y type zeolites with different acidic properties were prepared, by varying sodium content in Y type zeolite by the technique of ion exchange applied to sodium ion. Secondly, platinum was supported, about 0.5—0.6 wt%, on the prepared Y type zeolites, yielding platinum catalysts supported on Y type zeolites. By measuring amounts of chemisorbed hydrogen on the catalysts and contents of platinum in these catalysts, it was confirmed that platinum was supported on Y type zeolites in the same manner (**Fig. 1**). The acid strength distributions of the catalysts were measured by the amine titration method. Isomerization of *n*-hexane was performed over the catalysts at 603 K. From the results of reaction and measurement of acidic properties, the selectivity of isomerization was found to be closely related to the acid strength of acid sites distributed on the catalyst, as follows:

1) acid sites having Hammett acidity function (H_0) smaller than −8.2 (stronger acid sites) accelerate the cracking reaction of *n*-hexane as well as the isomerization.

2) acid sites having acid strength H_0 in the range from −2 to −6 enhance only isomerization.

3) acid sites with weak acid strength ($H_0 > 2$) on the catalyst are inactive in isomerization and cracking reactions.

The platinum catalyst supported on Y type zeolite, which was prepared by exchanging 45% of proton with sodium ion, (Na(45)Y), had a number of acid sites of acid strengths H_0 in the range from −2 to −6 (**Fig. 3**). Hence, this catalyst accelerated only the isomerization of *n*-hexane, and its selectivity was 90% (**Fig. 2**). The deactivated Na(45)Y catalyst was found to be completely regenerated by burning reaction. Furthermore, the reaction rate of the Na(45)Y catalyst was reduced only 16%, when the catalyst was used for 2 h with thiophene of 60 ppm in the reactant gas, while the platinum catalyst supported on activated alumina was completely deactivated under the same conditions.

Keywords

Acidity, Reforming, Platinum catalyst, Selectivity, Y type zeolite