

[Regular Paper]

Dehydroisomerization of Butane into Isobutene over Platinum-loaded MFI-type Ferrisilicate Catalysts

Hideo NAGATA^{†1)*}, Haruki MORI^{†1)}, and Masahiro KISHIDA^{†2)}^{†1)} Dept. of Chemical and Biological Engineering, Sasebo National College of Technology, Okishin-machi, Sasebo, Nagasaki 857-1193, JAPAN^{†2)} Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, Moto-oka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, JAPAN

(Received April 16, 2007)

The dehydroisomerization of butane to isobutene was investigated over platinum-loaded MFI-type ferrisilicate catalysts with various silicon-to-iron ratios. The ratios of silicon to iron were observed to affect the yield of isobutene. The highest yield (*ca.* 15%) was obtained with a ratio of 100, but higher ratios gave lower yields of isobutene caused by the decomposition of butane and butenes. The ratios of silicon to iron did not affect the conversion of butenes over the ferrisilicate catalysts, indicating that the platinum loaded on the ferrisilicate is responsible for the decomposition of butane and butenes. This is supported by the observation that the particle size of platinum on ferrisilicate became smaller with lower ratios of silicon to iron.

Keywords

Butane dehydroisomerization, MFI type ferrisilicate, Platinum loading, Butene isomerization

1. 緒 言

イソブテンは工業的に有用な中間体であるメタクロレイン、メタクリル酸、メタクリロニトリルの原料であるばかりでなく直鎖飽和炭化水素のアルキル化剤としても重要である。現在、イソブテンはナフサを蒸留して得られるC₄炭化水素混合物を精製分離することによって得られているが、需要が逼迫すると予想されるため新たな入手経路の開発が要請されている。この中でブタンを脱水素異性化してイソブテンを得る方法はブタンの用途が燃料しかなく、その場合でも必ずしも最適な物質とはいえないことから魅力ある方法として期待されている。

一般に、脱水素反応と異性化反応では最適反応条件が異なる場合が多い。脱水素反応は、反応の前後でモル数が増加することおよび吸熱反応であることから、平衡的には高温・低圧が有利である。これに対し、分岐を伴う異性化反応は、反応前後でのモル数の変化がないことおよび発熱反応であることから、生成量を高める観点から低温・高圧で操作されることが多い。このように著しく異なる最適条件を持つ反応の組合せを一つの反応器で行うことは困難であるが興味を引く課題であると考えられる。

ブタンの脱水素異性化反応によりイソブテンを合成する他の研究者の例はあまり多くないが、チタニア担持ロジウムおよびイリジウム触媒¹⁾、銅-白金担持 SAPO-11 触媒²⁾ および白金担持 MEL 型ポリアルミノシリケート触媒³⁾ についての報告がなされている。しかし、これらの研究はイソブテン収率に関して

十分な成果を挙げているとはいえない。

我々はこれまで、ブタンからイソブテンを合成する触媒としてγ-アルミナ担持酸化ガリウム触媒⁴⁾、γ-アルミナ担持酸化金属触媒と MEL 型ゼオライト触媒を直列に組み合わせた触媒⁵⁾、白金担持 MFI 型メタロシリケート触媒^{6,7)} について検討を行ってきた。この中で比較的弱い酸点を多く持つ MFI 型フェリシリケートに白金を担持した触媒が高いイソブテン収率を示すことを見出した⁷⁾。しかしながら、この触媒が高いイソブテン収率を示す理由については不明な点が多い。そこで、本研究では種々のケイ素/鉄原子比を持つフェリシリケートに白金を担持した触媒を用いてブタンの脱水素異性化反応を行った。

2. 実 験**2.1. 触媒調製**

MFI 型フェリシリケートの調製は既報のガロシリケートの方法⁸⁾ を応用して行った。鉄源としては硝酸鉄を、ケイ素源としてはテトラエトキシシランを用いた。所定量のテトラエトキシシランおよび硝酸鉄を含むエタノール溶液に塩酸を少量添加し、テトラエトキシシランを加水分解させ原料ゲルを調製した。調製した原料ゲルを有機テンプレート剤である臭化テトラプロピルアンモニウムおよび塩化ナトリウムを含む水溶液中に懸濁させ、pH を 9~11 に調整した。この混合物をオートクレーブに充填し、433 K で 2 時間の加熱処理を行った。得られた固体生成物を蒸留水で塩素イオンが検出されなくなるまで洗浄した後、353 K で 1 時間乾燥させた。その後、空気中 813 K で 3.5 時間の焼成を行った。焼成後の生成物を 1 mol·dm⁻³ の硝酸アンモニウム水溶液に 353 K で 1 時間懸濁させる操作を 2 回繰り返し、ナトリウムイオンからアンモニウムイオンへ交換した後、再び

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: nagata@post.cc.sasebo.ac.jp

空气中813 Kで3.5時間の焼成を行いプロトン型のフェリシリケートを得た。ケイ素／鉄原子比は400, 200および100とした。白金の担持は含浸法で行った。白金源としてはテトラアンミンジクロロ白金を用いた。白金の担持量は2 wt%とした。

2.2. 物性測定

触媒の観察には日本電子製の透過型電子顕微鏡 JEOL 2000FXを用いたが、白金粒子径を測定することはできなかった。そこで、触媒の白金粒子径 (d) はリガク製の X 線回折装置 RINT2500を用いた粉末 X 線回折法で評価した。Pt(111)に相当する回折ピークの半価幅から、Scherrer の式 ($d = \alpha\lambda / (B \cos\theta)$) を用いて白金粒子径を得た。ここで、 λ は X 線の波長 (0.1451 nm) であり、 B はピークの半価幅である。また、係数 α は粒子径既知の市販白金触媒を用いてあらかじめ求めておいた。

2.3. 反応

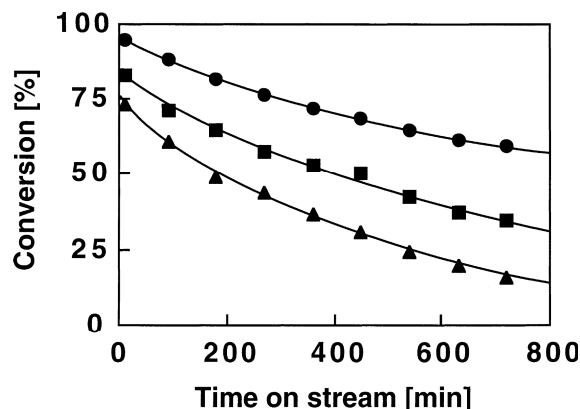
ブタンの脱水素異性化反応は通常の固定床常圧流通式反応装置を用いて行った。石英製反応管に触媒を充填した後窒素気流 ($40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) 中 500°C で30分の前処理を行い、その後、20% ブタン-80% 窒素の混合ガスを流速 $40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ で触媒層に導入した。触媒量は0.5 gとした。反応物および生成物の分析はガスクロマトグラフ (FID 型および TCD 型) により行った。充填剤としては、無機ガス分析用に MS-5A, C_1 - C_4 炭化水素分析用に Unicarbon-A400, C_5 以上の炭化水素分析用に Silicone-OV-101 を用いた。

ブテン類 (1-ブテンと2-ブテンの平衡混合物) の転化反応はブタンの脱水素異性化反応の装置と同様のものを用いて行った。ブタンの場合と同一の条件での前処理を行った後、20% ブテン-80% 窒素の混合ガスを流速 $40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ で触媒層に導入した。触媒量は0.01~0.5 gまで変化させた。生成物および反応物の分析条件もブタンの場合と同様とした。

3. 結果と考察

3.1. ブタン転化率

種々のケイ素／鉄原子比を持つ白金担持フェリシリケート触媒を用いてブタンの脱水素異性化反応を行った。ブタン転化率と流通時間の関係を Fig. 1 に示す。ブタン転化率はケイ素／鉄原子比が小さい方、つまり鉄含有量の多い方が高くなった。白金を担持しない MFI 型フェリシリケート触媒では白金を担持した触媒に比べ著しく低いブタン転化率しか示さなかった⁵⁾ ことからブタンは白金上で反応していると考えられる。透過型電子顕微鏡で触媒を観察したが、白金粒子を判別することができなかった。これは白金粒子が細孔内にある場合には数 Å ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) 程度と著しく小さくなるためだと考えられる。そこで、X 線回折のピーク幅から白金の粒子径を算出し比較を試みた。結果を Fig. 2 に示す。白金の粒子径はケイ素／鉄原子比が小さいほど、つまり鉄の含有量が多いほど小さくなった。ここで測定されている白金の粒子径は MFI 型フェリシリケートの細孔径よりも大きいため外表面にある白金の粒子径を測定していると考えられるが、フェリシリケートの比表面積はケイ素／鉄原子比によらず約 $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ でほとんど変化しなかったこと、白金源がカチオンでありフェリシリケート中の鉄周囲のアニオン性との相互作用がよいことから、フェリシリケートの細孔内に存在する白金についてもフェリシリケートの鉄含有量が



●, Si/Fe = 100; ■, Si/Fe = 200; ▲, Si/Fe = 400.
Temperature, 823 K; feed gas, 20% butane-80% nitrogen; flow rate, $40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; catalyst weight, 0.5 g; total pressure, 0.1 MPa.

Fig. 1 Time-dependence of Butane Conversion for Butane Dehydroisomerization over Platinum-loaded MFI-type Ferrisilicate Catalysts with Various Silicon-to-iron Ratios

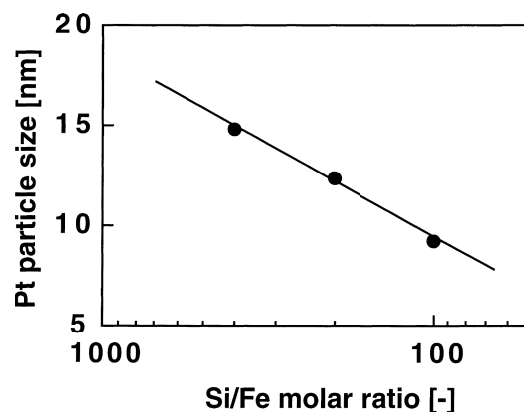


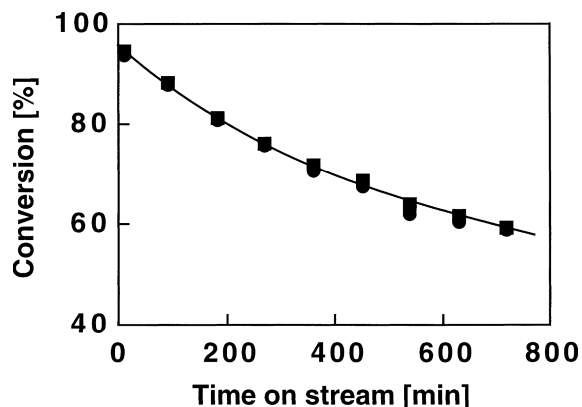
Fig. 2 Relationship between Platinum Particle Size and Silicon-to-iron Molar Ratio

多いほど粒子径は小さいと考えられる。ケイ素／鉄原子比が小さいほどブタン転化率が高くなったのは担持されている白金の粒子径が小さくなったためだと考えられる。

ブタン転化率の経時変化をみてみると、ケイ素／鉄原子比によらず流通時間の増加に従ってブタン転化率は減少した。反応後の触媒を空气中 500°C で焼成してから再びブタンの脱水素異性化反応を行った結果を Fig. 3 に示す。ブタン転化率は未反応の触媒とほぼ同等まで回復していることがわかる。この過程での白金粒子径を比較したところ、反応後および焼成後の白金粒子径は反応前のものとほとんど差異が認められなかった。これらのことからブタン転化率の経時的な低下は白金上に析出したコークによるものであると考えられる。

3.2. イソブテン収率

本反応の生成物としては、目的生成物であるイソブテンのほかに、分解生成物である C_1 - C_3 炭化水素、単純脱水素生成物であるブテン類、オリゴメリゼーション生成物である C_5 以上の脂肪族炭化水素および芳香族炭化水素が認められた。代表的な生成物分布を Table 1 に示す。後で述べるように、ケイ素／鉄



■, Si/Fe = 100 (fresh); ●, Si/Fe = 100 (regenerated).

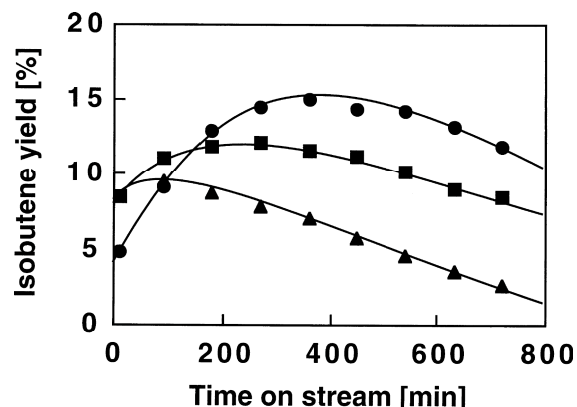
Fig. 3 Comparison between Fresh and Regenerated Catalyst in Time-dependence of Butane Conversion

Table 1 Result in Dehydroisomerization of Butane over Platinum-loaded MFI-type Ferrisilicate Catalysts with Various Silicon-to-iron Ratios

Si/Fe	Conv. [%]	Selectivity [%]				
		C ₁ -C ₃	C ₄ =	<i>i</i> -C ₄ =	C ₅ +	A
100	94.3	49.8	8.5	5.1	8.9	27.7
	71.9	18.9	32.6	20.9	20.7	6.9
	59.2	12.3	48.2	20.0	17.9	1.6
200	70.7	31.6	33.9	15.7	10.0	8.8
	50.0	21.7	42.7	22.4	8.1	5.1
	34.7	18.3	47.8	24.4	6.6	2.9
400	72.7	47.2	27.3	11.7	6.3	7.5
	49.2	39.8	35.0	17.8	4.0	3.4
	19.4	36.5	41.0	18.1	3.9	0.5

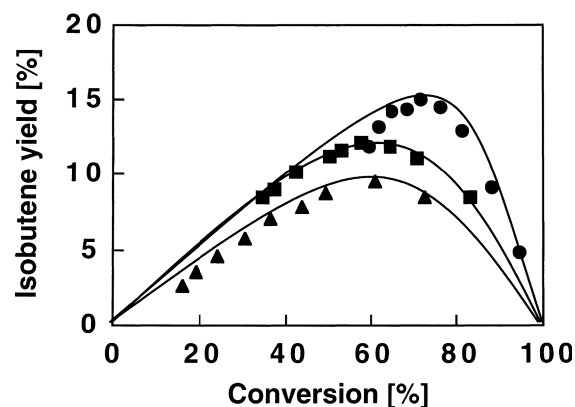
The reaction conditions are the same as in Fig. 1.

原子比が大きい触媒を用いると白金上でのブタンあるいはブテン類の分解が増加するため全ての触媒を単純に比較することはできないが、全体的な傾向としてはブタン転化率が高い領域ではC₁-C₃炭化水素および芳香族炭化水素の選択率が高くなり、ブタン転化率が低い領域ではブテン類およびイソブテンの選択率が高くなった。イソブテン収率と流通時間の関係をFig. 4に示す。本研究で用いたフェリシリケートに白金を担持した触媒ではイソブテン収率はある流通時間で最大値を取る結果が得られた。その最大イソブテン収率はケイ素/鉄原子比が小さくなる、つまり鉄含有量が多くなると増加し、最大値となる流通時間も増加した。本研究では、ケイ素/鉄原子比100のフェリシリケートに白金を担持した触媒を用いた場合に約15%の最大のイソブテン収率を得ることができた。Fig. 5にイソブテン収率とブタン転化率の関係を示す。本研究で用いた触媒においては、イソブテン収率はあるブタン転化率で最大となる傾向を示した。さらに、同一ブタン転化率で比較するとイソブテン収率はケイ素/鉄原子比が小さくなる、つまり鉄含有量が多くなるほど高くなった。Fig. 6に芳香族炭化水素を含むC₅+炭化水素収率とブタン転化率の関係を示す。いずれの触媒においてもC₅+炭化水素収率はブタン転化率が増加するに伴って増加し



●, Si/Fe = 100; ■, Si/Fe = 200; ▲, Si/Fe = 400.
The reaction conditions are the same as in Fig. 1.

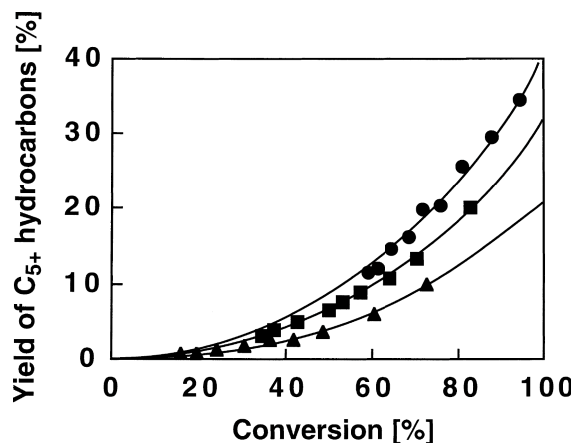
Fig. 4 Time-dependence of Isobutene Yield for Butane Dehydroisomerization over Platinum-loaded MFI-type Ferrisilicate Catalysts with Various Silicon-to-iron Ratios



●, Si/Fe = 100; ■, Si/Fe = 200; ▲, Si/Fe = 400.
The reaction conditions are the same as in Fig. 1.

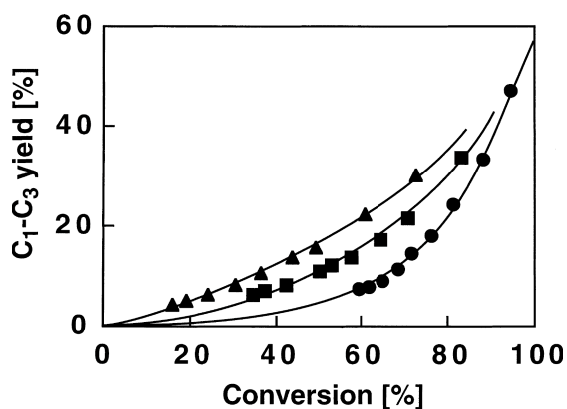
Fig. 5 Relationship between Isobutene Yield and Butane Conversion for Butane Dehydroisomerization over Platinum-loaded MFI-type Ferrisilicate Catalysts with Various Silicon-to-iron Ratios

た。しかし、その増加の程度はケイ素/鉄原子比が小さくなるほど大きくなった。つまり、同一ブタン転化率で比較するとC₅+炭化水素収率は鉄含有量が増加するほど高くなった。Fig. 7に分解生成物であるC₁-C₃炭化水素の収率とブタン転化率の関係を示す。いずれの触媒においてもブタン転化率が高くなるに従ってC₁-C₃炭化水素の収率は増加した。しかし、これまでのイソブテン収率およびC₅+炭化水素収率の場合とは異なり、その程度はケイ素/鉄原子比が増加する、つまり鉄含有量が減少するに従って増加することが分かった。これらの結果からケイ素/鉄原子比が100のフェリシリケートを用いた触媒の最大イソブテン収率が他の触媒に比べて高くなったのは反応物であるブタンあるいは脱水素生成物であるブテンの分解が抑制されたためだと考えられる。



●, Si/Fe = 100; ■, Si/Fe = 200; ▲, Si/Fe = 400.
The reaction conditions are the same as in Fig. 1.

Fig. 6 Relationship between C_{5+} Hydrocarbon Yield and Butane Conversion for Butane Dehydroisomerization over Platinum-loaded MFI-type Ferrisilicate Catalysts with Various Silicon-to-iron Ratios

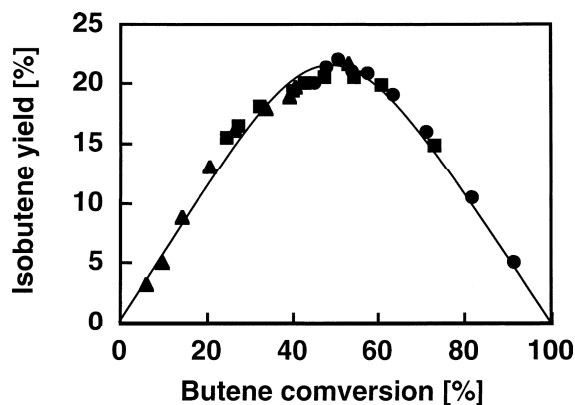


●, Si/Fe = 100; ■, Si/Fe = 200; ▲, Si/Fe = 400.
The reaction conditions are the same as in Fig. 1.

Fig. 7 Relationship between C_1-C_3 Hydrocarbon Yield and Butane Conversion for Butane Dehydroisomerization over Platinum-loaded MFI-type Ferrisilicate Catalysts with Various Silicon-to-iron Ratios

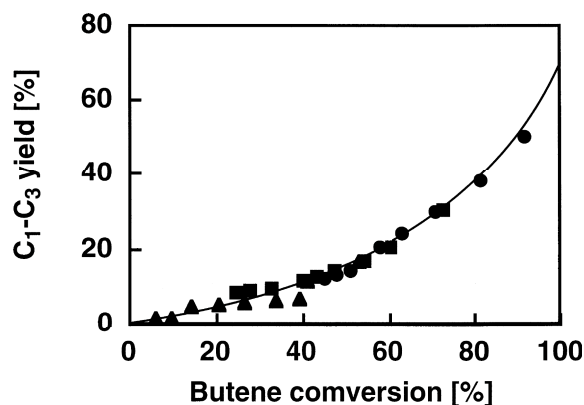
3.3. ブテン異性化反応との比較

本反応系では、ブタンあるいはブテンの分解は白金あるいはフェリシリケート上で起こると考えられる。そこで、白金未担持のフェリシリケート触媒を用いてブテン類の異性化反応を行った。生成したイソブテンの収率とブテン類の転化率との関係を Fig. 8 に示す。ブタンの脱水素異性化反応の場合とは異なり、イソブテン収率とブテン類転化率の関係はケイ素/鉄原子比によらずブテン類転化率約 50% で最大イソブテン収率 22% となる上に凸の曲線となった。次に、生成した C_1-C_3 炭化水素の収率とブテン類の転化率との関係を Fig. 9 に示す。 C_1-C_3 炭化水素の収率もイソブテン収率の場合と同様に、ケイ素/鉄原子比によらずブテン類の転化率が増加するに伴って C_1-C_3 炭化水素の収率は単調に増加した。これらの結果は、ケイ素/鉄原



●, Si/Fe = 100; ■, Si/Fe = 200; ▲, Si/Fe = 400.
Temperature, 823 K; feed gas, 20% butenes-80% nitrogen; flow rate, $40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; catalyst weight, 0.01-0.5 g; total pressure, 0.1 MPa.

Fig. 8 Relationship between Isobutene Yield and Butenes Conversion for Butenes Isomerization over MFI-type Ferrisilicate Catalysts with Various Silicon-to-iron Ratios



●, Si/Fe = 100; ■, Si/Fe = 200; ▲, Si/Fe = 400.
The reaction conditions are the same as in Fig. 7.

Fig. 9 Relationship between C_1-C_3 Yield and Butenes Conversion for Butenes Isomerization over MFI-type Ferrisilicate Catalysts with Various Silicon-to-iron Ratios

子比 400 および 200 のフェリシリケートに白金を担持した触媒によるブタンの脱水素異性化反応において C_1-C_3 炭化水素の収率が高くなったのは、フェリシリケート上でブテンの分解が起こったためではないことを示している。さらに、フェリシリケート触媒によるブタン転化反応の結果から、最もブタン転化率の高かったケイ素/鉄原子比 40 においてもブタン転化率は 6% 程度と著しく低い値を示した⁵⁾ ことから、ブタンの脱水素異性化反応においてもフェリシリケート上でブタンの分解はほとんど起こっていないと考えられる。つまり、ブタンの脱水素異性化反応においてケイ素/鉄原子比が 100 の場合にイソブテン収率が高くなったのは白金上でのブタンあるいはブテン類の分解がほとんど起こっていないためだと考えられる。また、ケイ素/鉄原子比が 400、200 および 100 の場合を比較すると、ケイ素/鉄原子比が増加するほど C_1-C_3 炭化水素の収率が高くなった。同様の傾向で白金の粒子径が大きくなっていることから、

ブタンの脱水素反応と分解反応の選択性は白金の粒子径が影響すると考えられる。一般に、炭化水素の脱水素反応は構造鈍感反応であり、炭化水素の分解反応は構造敏感反応であることが知られている。構造敏感反応では、金属の配位数に活性が大きく依存し、この配位数は金属の粒子径が減少すると小さくなることが知られている。本研究で得られた結果のようにブタンやブテン類の分解活性が白金の粒子径が小さくなるほど向上することはこのような知見からも説明できる。

4. 結 論

種々のケイ素／鉄原子比を持つ MFI 型フェリシリケートに白金を担持した触媒を用いてブタンの脱水素異性化反応を行い、以下のことが分かった。

- (1) ケイ素／鉄原子比が100のフェリシリケートに白金を担持した触媒を用いると約15%と最も高いイソブテン収率が得られた。
- (2) ケイ素／鉄原子比が大きい触媒では、反応物であるブタンおよび初期生成物であるブテン類の分解生成物である C₁-C₃炭化水素の収率が増加した。
- (3) 白金未担持フェリシリケート触媒上でのブテン類の反応結果との違いから、ブタンおよびブテン類の分解は白金上で起

こっており、ケイ素／鉄原子比が白金の性質を変化させることが示唆された。

References

- 1) Haller, G. L., Resasco, D. E., *J. Phys. Chem.*, **88**, 4552 (1984).
- 2) Lin, C.-H., Wan, B.-Z., *J. Chin. Inst. Chem. Eng.*, **24**, 71 (1993).
- 3) Simon, M. W., Xu, W.-Q., Suib, S. L., O'Young, C.-L., *Microporous Materials*, **2**, 477 (1994).
- 4) Takiyama, Y., Nagata, H., Teshima, M., Kishida, M., Shimada, H., Wakabayashi, K., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **40**, (3), 199 (1997).
- 5) Nagata, H., Mori, H., Tashiro, S., Kishida, M., Wakabayashi, K., *Research Report of Sasebo College of Technology*, **36**, 49 (1999).
- 6) Takiyama, Y., Nagata, H., Kishida, M., Wakabayashi, K., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **41**, (1), 80 (1998).
- 7) Nagata, H., Takiyama, Y., Tashiro, S., Kishida, M., Wakabayashi, K., Proc. 12th Int. Zeolite Confer., 1998, Baltimore, II, Material Research Society, Warrendale, U. S. A. (1999), p. 1141-1148.
- 8) Nagata, H., Takiyama, Y., Higashida, K., Otsuka, S., Shoji, H., Kishida, M., Wakabayashi, K., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **41**, (4), 258 (1998).

要 旨

白金担持 MFI 型フェリシリケート触媒を用いたブタンの脱水素異性化反応によるイソブテンの合成

長田 秀夫^{†1)}, 森 晴樹^{†1)}, 岸田 昌浩^{†2)}

^{†1)} 佐世保工業高等専門学校物質工学科, 857-1193 長崎県佐世保市沖新町1-1

^{†2)} 九州大学大学院工学研究院化学工学部門, 819-0395 福岡市西区元岡744

種々のケイ素／鉄原子比を持つ MFI 型フェリシリケートに白金を担持した触媒を用いてブタンの脱水素異性化反応によるイソブテンの合成を行った。その結果、ケイ素／鉄原子比はイソブテンの収率に影響を与えた。ケイ素／鉄原子比が100の場合、約15%と高いイソブテン収率が得られたが、ケイ素／鉄原子比を200、400と増加させるとブタンおよびブテン類の分解反応によりイソブテン収率が低下した。白金未担持のフェリ

シリケート触媒上でのブテン類の転化反応の結果がケイ素／鉄原子比によらず同じ傾向を示したことから、ブタンおよび脱水素生成物であるブテン類の分解は白金上で起こることが示唆された。フェリシリケート上の白金の粒子径がケイ素／鉄原子比の増加に伴って小さくなることから、分解反応は白金の粒子径に依存すると考えられる。