[Letter]

Hydroisomerization of *n*-Hexadecane over Pt/Beta and Pt/USY Zeolite Catalysts

Takehisa MOCHIZUKI*, Makoto TOBA, Yohko ABE, and Yuji YOSHIMURA
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, JAPAN

(Received January 22, 2009)

Bifunctional platinum (0.8 wt%) catalysts containing beta and USY zeolites were tested for the hydroisomerization of *n*-hexadecane. The Pt/Beta(SiO_2/Al_2O_3=40) catalyst with moderate acid strength showed better isomerization selectivity than the Pt/USY(SiO_2/Al_2O_3=11) catalyst which showed higher *n*-hexadecane conversion but higher hydrocracking activity due to their strong acid sites. The Pt/Beta(SiO_2/Al_2O_3=40) catalyst showed high isomerization selectivity and improvement in cold flow property even under more than 90% conversion of *n*-hexadecane.

Keywords
Beta zeolite catalyst, Hydroisomerization, Acidity, Hexadecane, USY zeolite catalyst

1. 緒　言

n-パラフィンの異性化に関しては，これまで低級パラフィンについてはライトナフサから高オクタン価ガソリンを得るための研究が行われ，一方，長鎖パラフィンについてはワックスから低温流動性の良い潤滑油を得るための研究が多い。低級パラフィンの異性化では強い酸を有するゼオライト[1)]や超強酸[2)]が高い異性化活性を示すことが報告されている。一方，長鎖パラフィンの異性化では，強い酸を有するゼオライトを用いた場合，高転化率では分解が進行し軽質化し易い[3)]。このため，酸性質の弱いリン酸塩系ゼオライト(SAPO-11)[3)]や酸性を抑えたBetaゼオライト[4)]等の適用例があるが，高転化率を得るためには高い反応温度(＞350℃)が必要とされている[3)-5)]。最近，油脂の脱酸素から得られる第2世代型バイオディーゼル(炭素数16～18程度の炭化水素)および FT 合成油(軽油～ワックス留分)の自動車燃料化開発が行われているが，低温流動性改善等のため，*n*-パラフィンの異性化が重要となっている。このため，より温和な条件下 1 パス反応で高転化率かつ高異性化選択性(過分解を最小限)を達成できれば，反応プロセスの省エネ化に有利と考えられる。Beta ゼオライトに関しては前述の通り，長鎖パラフィンの異性化に有効であり，酸性質の制御により反応温度の低温化も可能と考えられるが，高転化率(＞90%)では異性化選択性が激減すると報告されている[3)]。そこで，本研究では SiO_2/Al_2O_3 比の異なるBetaゼオライトを用い，*n*-ヘキサデカンの異性化反応を行い，高転化率領域でも異性化選択性が維持できるかどうかについて検討を行った。異性化活性に及ぼす水素化分解の寄与を調べるため，比較として，分解指向型のUSYゼオライトを用いた。

2. 実　験

2.1. 触媒調製

Betaゼオライト(東ソー(株)製, SiO_2/Al_2O_3 =40, 410)およびUSYゼオライト(東ソー(株)製, SiO_2/Al_2O_3=11, 390)に$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$の水溶液を含浸液とし，incipient wetness 法によりPtを担持した後，室温で放置後，110℃で一晩乾燥した。なお，Pt担持量は0.8 wt%となるように調製した。これら触媒を酸素気流中(2 $l\cdot min^{-1}\cdot g^{-1}$)，300℃で3時間焼成した。

2.2. 触媒のキャラクタリゼーション

触媒の酸量および酸強度分布の測定はNH_3吸着カロリーメーター法により行い，ガス吸着熱を測定した。焼成後の触媒を 300℃で 3 時間真空脱気後，30℃におけるNH_3吸着熱により酸量および酸強度分布を求めた。各種ゼオライトの全表面積およびメソ孔表面積の測定は,自動ガス吸着量測定装置を用いた。400℃で 2 時間真空乾燥後，-196℃で測定を行い，全表面積はBET法により，メソ細孔表面積は*t*-プロット法より算出した。金属の分散度はCO吸着法より求めた。

2.3. 触媒活性評価

Pt 担持触媒の活性評価は，振とう式オートクレーブ(内容積40 m*l*)を用い，水素圧5 MPa(初期圧)，温度300℃で1～3時間反応させた。転化率を調整する際，*n*-ヘキサデカン量は0.4 gで一定とし，触媒量を変化させて反応を行った。

3. 結果と考察

Fig. 1に，各触媒の酸量および酸強度分布を示す。便宜上，強酸点を吸着熱＞110 kJ･mol^{-1}，中酸点を90 kJ･mol^{-1}＜吸着熱＜110 kJ･mol^{-1}，弱酸点を70 kJ･mol^{-1}＜吸着熱＜90 kJ･mol^{-1}と分類し，全酸量を吸着熱＞70 kJ･mol^{-1}の

“Pt/BetaおよびPt/USYゼオライト触媒によるノルマルヘキサデカンの水素異性化反応”
望月剛久*，鳥羽　誠，阿部容子，葭村雄二
(独)産業技術総合研究所 新燃料自動車技術研究センター，305-8565 茨城県つくば市東1-1-1つくば中央第5事業所
*連絡先，E-mail: t.mochizuki@aist.go.jp

酸点量から算出した。SiO_2/Al_2O_3比の小さいPt/Beta(40)はSiO_2/Al_2O_3比の大きいPt/Beta(410)やPt/USY(390)に比べ，強酸点を多く有している。一方，SiO_2/Al_2O_3比の小さいPt/USY(11)は強酸から弱酸の幅広い酸を多く有している。

各ゼオライトを用いて，*n*-ヘキサデカンの水素異性化活性(300℃, 1時間, 触媒/*n*-ヘキサデカン=0.1 g/g)を比較した結果(図表なし)，*n*-ヘキサデカンの転化率はPt/Beta(40), Pt/Beta(410), Pt/USY(11), Pt/USY(390)に対し，それぞれ21.8, 11.6, 98.1, 5.1%となり，SiO_2/Al_2O_3比の増加に伴い活性が低下した。そこで，転化率の高かったPt/Beta(40)とPt/USY(11)に着目し，選択性の差異を検討した。**Table 1**に，ほぼ同一転化率となるように触媒量を調整して行った反応結果を示す。Pt/Beta(40)は転化率が62%の時，*i*-C16選択率は71.2%と高いが，転化率が90.4%の時，*i*-C16選択率は49.9%に減少した。しかし，この値は，Taylorら[3]の報告している値(転化率90%の時，*i*-C16選択率約30%)に比べて高く，C9以下へと軽質化した割合も9.3%と少なく，依然として高い異性化選択性を示した。一方，Pt/USY(11)は，転化率64.3%の時，*i*-C16選択率が60%と低い値を示した。さらに高転化率(98.1%)の場合，*i*-C16選択率が7%と著しく低下し，C9以下への過分解が進行し，水素化分解指向となった。

Ptの分散度をCO吸着量により検討したところ(図表なし)，いずれの触媒でも約60%となり，Pt分散度の違いによる活性や選択性への影響はないと考えられる。一方，Pt/Beta(40)の全表面積(437 $m^2 \cdot g^{-1}$)やメソ細孔表面積(15 $m^2 \cdot g^{-1}$)はPt/USY(11)の全表面積(669 $m^2 \cdot g^{-1}$)やメソ細孔表面積(47 $m^2 \cdot g^{-1}$)に比べ小さいため，酸性質以外にもゼオライト粒子内外の細孔構造も選択性に影響していると推察される。

反応前後の酸量および酸強度分布の変化を検討するため，上記反応で用いた触媒(**Table 1**で転化率約60%の触媒)をトルエン洗浄後，NH_3吸着熱量測定を行った(図表なし)。その結果，Pt/Beta(40)は反応前後で酸量および酸強度分布にほとんど変化は見られず，全酸量の減少も少なかった(1.34→1.23 mmol・g^{-1})。一方，反応後のPt/USY(11)は強酸から弱酸まで幅広く減少し，全酸量は著しく減少した(2.24→1.46 mmol・g^{-1})。Betaゼオライトを用いた場合，酸点での炭素析出による酸機能の低下の問題も指摘されているが[1]，本実験条件下で用いたPt/Beta(40)では，その影響は少ないと考えられる。

Table 2に，*n*-ヘキサデカン転化率の変化に伴う低温流動性およびセタン価を示す。セタン価はC10～C16の文献値[6]を基に，各成分のセタン価に加成性があるとして推算した。いずれの触媒を用いても，転化率の増加に伴い流動点の改善が見られた。Pt/Beta(40)は転化率80.7%で-9℃を示し(2号軽油の規格値-7.5℃)，セタン価も88へ低下する。一方，Pt/USY(11)は転化率の増加に伴いPt/Beta(40)よりも低い流動点，セタン価を示すが，これは軽質化(C10+選択率の低下)が進行したためである。以上の結果から，中程度の酸性を有するPt/Beta(40)を用いれば，*n*-ヘキサデカンの転化率を上げても過分解が最小限に抑えられ，高い異性化選択性が維持されつつ(*n*-C16転化率が約90%でも*n*-C16異性化選択率が約50%)，流動点やセタン価調整も可能であることが分かった。

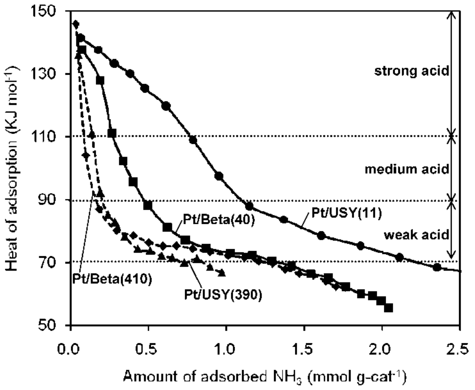

Fig. 1 Acidic Properties of the Pt/zeolite Catalysts

Table 1 Conversion and Selectivity for the Hydroisomerization of *n*-Hexadecane over Pt/zeolite Catalysts

Catalyst	Pt/Beta(40)		Pt/USY(11)	
Catalyst/*n*-C16(g/g)	0.3	0.5	0.05	0.1
Conversion(%)	62.0	90.4	64.3	98.1
Selectivity(wt%)				
i-C5-C9	1.8	4.6	6.1	44.8
n-C5-C9	4.0	4.7	2.6	12.7
i-C10-C15	17.5	31.3	28.3	31.5
n-C10-C15	5.4	9.5	3.1	4.1
i-C16	71.2	49.9	60.0	7.0

Table 2 Cold Flow Properties and Cetane Numbers of the Products after the Hydroisomerization of *n*-Hexadecane over Pt/zeolite Catalysts

Physical properties	Feed *n*-C16	*n*-C16 conversion(%)					
		Pt/Beta(40)			Pt/USY(11)		
		21.8	62.0	80.7	21.5	64.3	98.1
Catalyst/*n*-C16(g/g)		0.1	0.3	0.4	0.03	0.05	0.1
C10+ sel.(wt%)		97.2	94.6	93.7	96.3	91.4	42.6
pour point(°C)	18	15	-5	-9	14	-9	<-40
cetane number[a)]	100	98	91	88	98	90	72

[a)]cetane numbers are calculated assuming the additive role for each component.

References

1) Gifu Univ., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP2004- 267945 (2004).
2) Watanabe, K., Oshio, N., Kawakami, T., Kimura, T., *Appl. Catal. A:General*, **272**, 281 (2004).
3) Taylor, J. R., Petty, H. P., *Appl. Catal. A:General*, **119**, 121 (1994).
4) Mobil Oil Co., Ltd., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP06-65583 (1994).
5) Deldari, H., *Appl. Catal. A:General*, **293**, 1 (2005).
6) Murphy, H. M., Taylor, D. J., McCormick, L. T., "Compendium of Experimental Cetane Number Data," National Renewable Energy Laboratory, SR-540-36805, (2004).