

## 《 解 説 》

次世代型環境対応ハイオクガソリンの製造：  
二元機能型触媒を用いた水素異性化反応

富重圭一，楠洋平，中尾亮介，国森公夫

筑波大学 物質工学系

ガソリンに対して、将来より厳しい環境規制が適用された場合、オクタン価を維持する有力な方法のひとつが水素異性化反応であり、この反応は、水素が共存する条件で、二元機能型触媒上で進行する。ここでは、シリカ担持白金触媒とゼオライトを物理混合して調製したハイブリッド触媒を用いて、*n*-ヘプタンの水素異性化反応を行い、ゼオライトの酸性質と触媒特性の関係について検討を行った。ヘプタンのジメチル体を高収率で与えるBEA触媒については、非常に強い酸点の形成がアンモニアの昇温脱離で確認された。また、自家製のBEAに処理を施して調製した触媒が低温でも非常に高い活性を持つことが分かった。

1. はじめに<sup>1,2)</sup>

燃料電池自動車に非常に大きな注目が集まっている一方で、その普及速度を踏まえると、ガソリンやディーゼルを燃料とした内燃機関に関する技術開発も決して軽視できないことが認識されている。排ガスに対する環境規制と同様に、燃料油に対する環境規制もますます強まりつつある。ディーゼル排ガスの処理についても、パティキュレートと窒素酸化物を除去する技術の開発が熱心に行われている一方で、ディーゼル燃料中の硫黄に関しては、環境規制にあわせた超深度脱硫技術が導入されてきている。このように、環境負荷を下げるために、自動車本体としては、エンジンや排気ガス処理システムの開発が行われており、燃料供給サイドとしては、燃料油の品質を向上させる技術の開発が行われている。ここでは、主にガソリンについて、現状と将来想定される規制とこれに対する次世代型環境対応ガソリンの製造における技術開発について解説する。

ガソリンは、沸点が40～180℃程度のナフサから製造されるが、炭素数としては、主にC4-C9程度で

ある。ガソリンの性状として、オクタン価の重要性があげられる。現在、販売されているレギュラーガソリン及びハイオクガソリンのオクタン価はそれぞれ90及び100程度である。図1に、各ガソリン成分のオクタン価を図に示す。ここでは、炭素数で分類しているが、構造的な観点から言えば、一般的に芳香族やオレフィンのオクタン価が高く、パラフィンについては、炭素鎖の短いものほど高く、また、分岐の多いものほどオクタン価が高いことが分かる。そのため、現状の石油精製プロセスにおいては、オレフィンを多く生成するFCC（流動接触分解）ガソリン、ナフサを芳香族に接触改質するリフォーマートがかなりの部分を占めている（図2）。また、炭素数ごとに、ガソリンのタイプを分類した結果を図3に示す。ここから分かるように、C5及びC6炭化水素については、イソパラフィンの割合が非常に大きいことが分かる。一方、C7、C8、及びC9炭化水素については、芳香族が多いことが分かる。

一方、ガソリンに対する現在の規制として、硫黄はもちろんのこと、発がん性が問題視されているベンゼンや、アメリカで顕在化したMTBEに対して規制が行われている。しかし、将来、このベンゼンに対する規制が、C7やC8の芳香族化合物にまで拡大される可能性があり、この場合、接触改質により芳香族へと変換することができなくなり、オクタン価を維持する

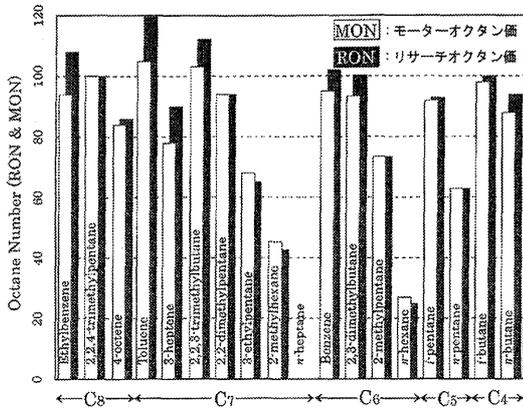


図1 各ガソリン成分のオクタン価

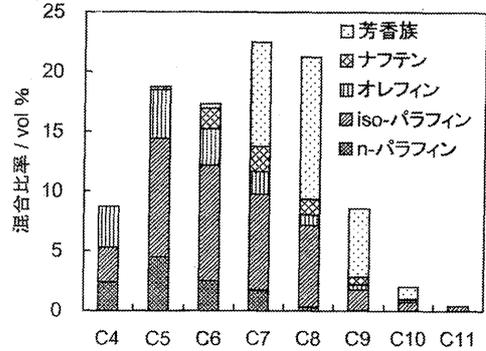


図3 ガソリンのタイプ分析結果

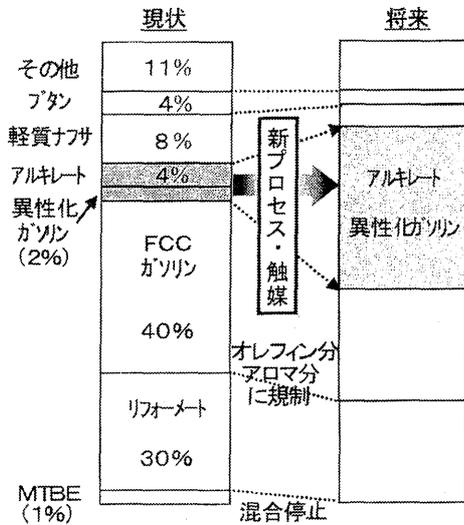


図2 ガソリン基材構成：現状と将来

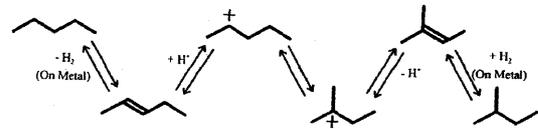


図4 骨格異性化反応の二元機能型反応機構

### 2. 炭化水素の水素異性化反応：二元機能型触媒と水素の役割

炭化水素の骨格異性化反応は、貴金属及びゼオライトなどの固体酸からなる二元機能型触媒を用いて行われている。固体酸としては、ゼオライト<sup>3)</sup>ばかりでなく、ヘテロポリ酸<sup>4)</sup>や還元したモリブデン酸化物<sup>5)</sup>なども用いられている。二元機能型触媒上の反応機構は様々に報告されているが、ここでは一般的なものを紹介する。Pt微粒子などの金属上でパラフィンが脱水素化されてオレフィンとなり、これが固体酸、特に、ブレンステッド酸点と相互作用することによって、カルベニウムイオンが生成する。このカルベニウムイオンが骨格異性化した後に、プロトンを表面上に残して、異性化したオレフィンとして脱離し、それがPt上で水素化されるという反応機構が提案されている(図4)。このような炭化水素の骨格異性化反応の化学反応式においては、水素は全く登場しない。しかしながら、よく報告されているとおり、二元機能型触媒上の骨格異性化反応に水素は必要不可欠なものである。すなわち、水素が共存しなかった場合は、急激な劣化が観測される。これは、酸点上へのコーク析出による劣化が原因であると考えられている。一方で、水素を共存させた条件では、貴金属微粒子上で解離した水素が、固

ことは困難になってしまう。これらを踏まえると、様々な面で環境負荷が低いパラフィン系の燃料に注目する必要があるが、C5では、イソペンタンはかなり高いオクタン価(約90以上)を持つものの、C6の場合は、3-メチルヘキサン、2-メチルヘキサンともに、オクタン価はそれほど高くない(約50以下)。この傾向は、C7、C8化合物ではより顕著になる。そのため、C7、C8化合物でオクタン価をあげるとなると、分岐がひとつであるモノメチル体では不十分であり、二つ以上分岐を持ったジメチル体などに変換する必要が生じてくる。このように、分岐したものを与える反応のひとつが炭化水素の骨格異性化反応である。

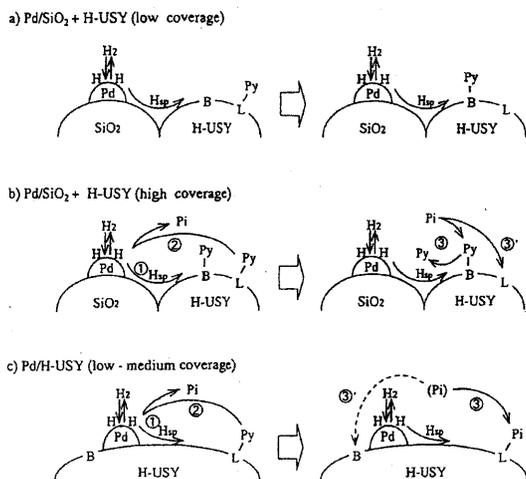


図5 USYゼオライト上の吸着ピリジンの移動に関するスピルオーバー水素の促進効果。Py: ピリジン, Pi: ピペリジン, H<sub>sp</sub>: スピルオーバー水素, B: プレンステッド酸点, L: ルイス酸点

体酸上へとスピルオーバーする現象が知られており、この現象と水素異性化反応の関連について検討されている<sup>6-8)</sup>。Pd/SiO<sub>2</sub>とゼオライトを物理混合して調製した触媒において、ゼオライトの酸点上にピリジンを吸着し、水素を導入したところ、ルイス酸点上に吸着したピリジンの脱離がスピルオーバー水素により大きく促進されることが分かった。これらのPd+ゼオライト二元機能型触媒に吸着したピリジンの水素共存下での挙動を図5に示す<sup>6)</sup>。このように、ピリジンの脱離を促進することから、スピルオーバー水素の化学状態として、ハイドライドのような強い塩基性を示すものが存在することが示唆されている。

このようなスピルオーバー水素種が異性化反応にどのように関わっているかについて、Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>上の*n*-ブタンの骨格異性化反応の反応機構を例にして図6に示す<sup>7)</sup>。ここに示す反応機構はこれまで言われてきた二元機能型触媒の反応機構と大きく異なる。まず、もっとも大きく異なる点は、炭化水素分子が活性化される過程である。従来の二元機能型反応機構は、炭化水素は貴金属表面上で脱水素してオレフィンへと変換される。一方、図6中では、炭化水素はプロトンと直接相互作用して、脱水素してカルベニウムイオンへと変換される点である。これは、Ptを担持していないSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>触媒上の*n*-ブタンの反応を検討した結

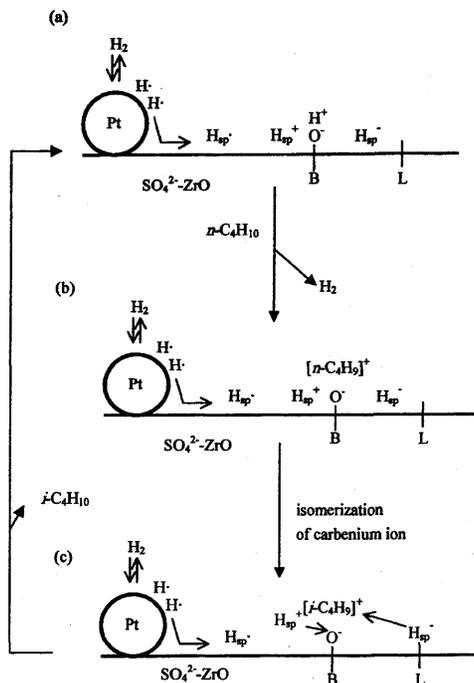


図6 Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>上の*n*-ブタンの骨格異性化反応機構：スピルオーバー水素の役割

果、非常に急激な活性劣化が観測されるものの、その初期活性は非常に高く、炭化水素からコークを生成する高い脱水素活性を持つことが分かった。さらに、Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>上の*n*-ブタンの骨格異性化反応活性、反応温度依存性、圧力依存性などを物理混合して調製したPt/SiO<sub>2</sub>+SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>と比較したところ、非常に類似した挙動が観測された。そこで、同一条件下のPt/SiO<sub>2</sub>上の炭化水素の単純な脱水素反応活性を測定したところ、*n*-ブタンのオレフィンへの脱水素反応活性は非常に低く、熱力学的平衡に到達することもなく、ましてや、物理混合触媒が与える異性化転化率は程遠いものであった。これらを踏まえると、炭化水素は固体酸点上で活性化を受けて、カルベニウムイオンを与えていると考えることができる。また、スピルオーバー水素として、ハイドライドが共存することを踏まえると、カルベニウムイオンへハイドライドが付加することによって、カルベニウムイオンがパラフィンとして脱離するため、オレフィンの濃度が顕著に低下し、オレフィンの重合によるコーク生成を抑制する効果を引き出していると考えられる。さらに、パラフィンとして脱離した場合には、プレンステッド酸点上

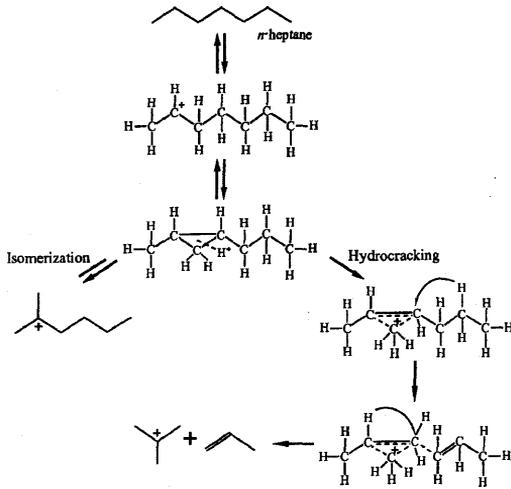


図7 n-ヘプタンの異性化反応と水素化分解反応におけるプロトン付加シクロプロパン型反応中間体

が空きサイトになるため、スピルオーバー水素がプロトンを供給する役割を持っていると考えられる。

いずれの反応機構においても、酸点上のカルベニウムイオン自身の骨格異性化の反応は共通点であり、重要な部分である。この反応中間体として、プロトン付加シクロプロパン型の反応中間体モデルも提案されている(図7)。n-ペンタンやn-ヘキサンの骨格異性化反応はよく知られており、工業化も進んでいるが、対照的にn-ヘプタン以上の炭化水素の骨格異性化反応は成功例がほとんどなく、工業的にも行われていない。これは、炭素数7以上の炭化水素では、副反応として、分解反応が並行して進行しやすいからである。このように、水素化分解反応は異性化反応と同一の反応中間体を経由して進行することが、一方だけの反応を選択的に進行させることを困難にしている。ここでは、様々なゼオライトにシリカ担持Pt触媒を物理混合して調製したハイブリッド触媒を用いて、n-ヘプタンの水素異性化反応を行った結果を示す。

### 3. ハイブリッド触媒を用いたn-ヘプタンの水素異性化反応

#### 3.1 触媒

使用した触媒は、Pt/SiO<sub>2</sub>とゼオライトを1:2の重量比で、物理混合し、さらに一軸成形器にて600 kg cm<sup>-2</sup>の圧力で10分間加圧成形した後、ふるいを用い60~100 meshに整粒し用いた。このように調製した

表1 ゼオライト触媒の性質

ゼオライト	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 比 <sup>a)</sup>	酸量 / mol kg <sup>-1</sup> <sup>b)</sup>	酸量 / Al
ZSM-5 (Tosoh)	22	0.67	0.48
BEA (PQ)	25	0.51	0.41
BEA (自家製)	27	0.96	0.93
USY (Tosoh)	6.3	0.70	0.17

a) 元素分析結果, b) アンモニアTPDの結果

触媒をHybrid触媒と称する。表1に示すように、ZSM-5 (Tosoh), BEA (PQ), USY (Tosoh) は市販のプロトン型のものをそのまま用いている。また、BEA (自家製) は、水熱合成法により調製した。調製法の詳細については引用文献に記されている<sup>9)</sup>。Pt/SiO<sub>2</sub>はH<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>水溶液を用いてSiO<sub>2</sub> (Aerosil 380, BET表面積380 m<sup>2</sup>/g)に担持し、393 Kで12時間乾燥後に、773 K空气中焼成を3時間行った。Pt/SiO<sub>2</sub>中のPt担持量は2.5 wt%とした。触媒のキャラクタリゼーションとしては、アンモニアの昇温脱離を行った。アンモニアTPDは、日本ベル製TPD-AT-1 (NH<sub>3</sub>)を用い、試料0.1 gを773 Kで1 h脱気後、373 Kで13.3 kPaのアンモニアを30 min吸着、30 min脱気、約3 kPaの水蒸気を30 min導入、30 min脱気、もう一度水蒸気の導入と脱気を繰り返し、その後0.044 mmol/sのヘリウム中13.3 kPaで10 K/minで試料を昇温させ、脱離したアンモニアを質量分析計を用いて観測した。定量にはm/e = 16のフラグメントを用い、測定後に既知濃度のアンモニア/ヘリウム混合気体を流通させ、検出器強度の補正を行った。

#### 3.2 活性試験

常圧固定床流通式反応器を用いてn-ヘプタンの水素異性化反応を行った。供給ガスはn-ヘプタン(n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>), H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>であり、n-ヘプタンは100DX-シリンジポンプ (ISCO 社)を用いて供給した。流出ガスは、オンラインサンプリングを行い、分析にはFIDガスクロマトグラフを用い、カラムにはキャピラリーカラム NEUTRABOND-1を用いた。反応管はステンレス製であり、反応温度は触媒層に挿入した熱電対により測定した。反応試験を行う前に、673 Kで水素還元処理を行った。反応は全圧0.1 MPa下で行い、触媒重量0.15 g, 分圧比n-ヘプタン:H<sub>2</sub>=1:39 (希釈ガスなし), W/F=1.2 gh/molで行った。

#### 3.3 反応結果

表2に、ハイブリッド触媒上のn-ヘプタンの水素

表2 様々なハイブリッド触媒上の *n*-ヘプタンの水素異性化反応

zeolite + pt/SiO <sub>2</sub>	BEA (PQ)	BEA (自家製)	BEA* (自家製)	USY (Tosoh)	ZSM-5 (Tosoh)	
Temperature / K	498	498	486	536	498	
Conversion / C-%	62.7	60.8	74.7	65.5	94.7	
Isomerization / C-%	56.9	47.9	62.2	60.1	24.7	
Dimethyl / C-%	10.6	9.5	15.4	13.9	2.3	
Product distribution / C-%	<C3 + C4	5.8	12.9	12.5	5.4	70.0
	2-methylhexane	22.3	18.1	22.4	21.5	10.9
	3-methylhexane	22.5	19.0	22.7	22.9	11.1
	3-ethylpentane	1.5	1.3	1.7	1.8	0.4
	2,2-dimethylpentane	1.9	1.4	3.2	3.2	0.2
	2,3-dimethylpentane	4.1	4.0	5.5	4.8	0.4
	2,4-dimethylpentane	3.8	3.4	5.1	3.7	1.7
	3,3-dimethylpentane	0.6	0.5	1.2	1.8	0.0
2,2,3-trimethylbutane	0.2	0.2	0.4	0.4	0.0	

H<sub>2</sub>/n-C7 = 39, W/F = 1.2 gh/mol, 触媒重量 : 0.15 g, 0.1 MPa

異性化反応における反応結果, 特に, 生成物分布の詳細を示す。異性化反応生成物について着目すると, モノメチル体としては, 2-メチルヘキサン及び3-メチルヘキサンがほぼ同量生成し, ジメチル体の主生成物としては, 2,3-ジメチルペンタン及び2,4-ジメチルペンタンが主にほぼ同量生成していることがわかる。図8に反応温度の依存性を示す。この図では, *n*-ヘプタン転化率と異性化収率の差が水素化分解反応に対応し, 異性化収率とジメチル体収率の差がモノメチル体収率に対応する。Pt/SiO<sub>2</sub> + ZSM-5ハイブリッド触媒では, *n*-ヘプタンの転化率は低温でも非常に高い。一方で目的生成物であるジメチル体収率は非常に低い。この触媒上では, 低温ではモノメチル体への異性化反応がメインであり, 反応温度が上がるにつれて, 主反応がプロパンとイソブタンを生成する水素化分解反応へとシフトしていくことが分かる。H-ZSM-5では, 細孔内の空間に制限があるため, ジメチル体は細孔から出て来ることができず, 分解するという挙動をとる。Pt/SiO<sub>2</sub> + USYハイブリッド触媒では, 異性化反応への選択率は非常に高いものの, 他のゼオライトと比較すると活性は低い。直鎖炭化水素の骨格異性化反応は平衡反応であり, 発熱反応であるため, 低温ほど異性体の平衡収率が高くなる。これを踏まえると, より低温で高い活性を示すものが適した触媒となるが, この点でPt/SiO<sub>2</sub> + H-USYはあまり適していないと結論することができる。次にPt/SiO<sub>2</sub> + BEA (PQ)の結果を

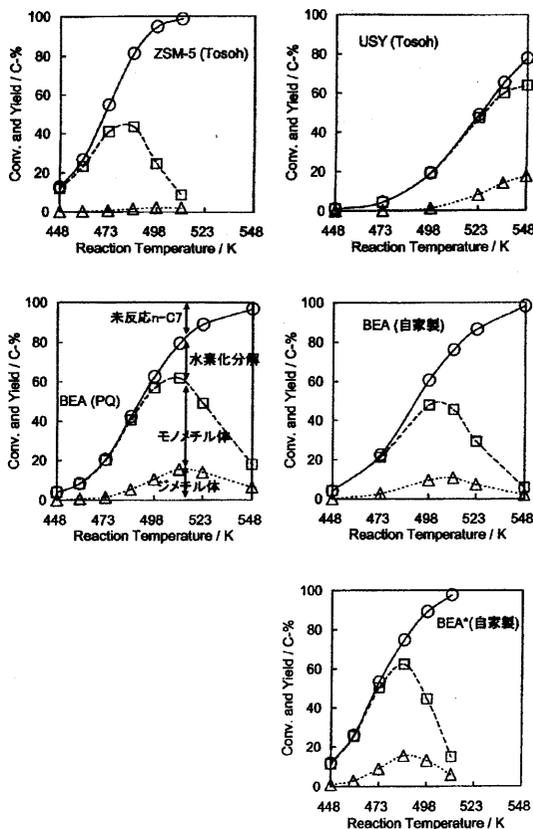


図8 様々なハイブリッド触媒上の *n*-ヘプタンの水素異性化反応の転化率及び収率の温度依存性。○: *n*-ヘプタン転化率, □: 異性化収率, △: ジメチル体収率。反応条件: H<sub>2</sub>/n-C7 = 39, W/F = 1.2 gh/mol, 0.1 MPa

示すが, 活性については, ZSM-5とUSYの中間的な挙動を取る。一方, ジメチル体収率は他のゼオライトを用いた場合と比較して非常に高いことが分かる。また, 骨格構造としては同じではあるものの, BEA (自家製)を用いた場合の反応結果も示す。BEA同士を比較した場合, *n*-ヘプタンの転化率はかなり類似した温度依存性を示したが, 異性化収率はBEA (PQ)の方が高く, 同時にジメチル体収率についても, 同様の傾向であった。従来の報告においても, BEAが有効であり, イオン交換法により調製したPt/Hβ触媒について詳細が検討されている<sup>3)</sup>。同じBEAでも異なった傾向を与えることから, 固体酸のキャラクターゼーションとして, アンモニアの昇温脱離を行った。アンモニア昇温脱離プロファイルを図9に示す。ピークトップの温度を比較することにより, 酸の強さを比較す

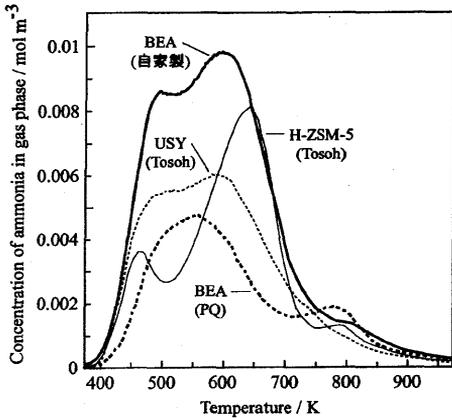


図9 様々なゼオライトのアンモニア昇温脱離プロファイル

ることができるが、ZSM-5は最も強い酸性を示す。また、USYは比較的弱い酸性しか示していない。BEAは自家製とPQ社製で非常に異なる挙動をとっている。すなわち、BEA（自家製）は、脱離ピークの面積が非常に大きく、表1に示されているように、酸量/Alのモル比が0.9を超えていることから分かるように、導入されたアルミニウムイオンが非常に効率よく酸点を形成していることが分かる。一方、BEA (PQ) はほぼ同じSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比を持ちながら、酸量は非常に少なく、酸量/Alのモル比も0.41とかなり低くなっている。しかしながら、800 K程度に非常に強い酸点の生成を示すピークが観測された。メインピークのピーク温度を比較した場合、ZSM-5 > BEA（自家製） > USY > BEA (PQ)の順番になる<sup>9)</sup>。ヘプタンの転化率と比較した場合、BEA (PQ)が例外的に高いことになる。この例外を引き起こしているのが、上述した非常に強い酸点の存在であると考えている。BEA (PQ)とBEA（自家製）の比較からも、この酸点は水素異性化反応、特にジメチル体収率を上げる上で重要な役割を果たしている可能性が高い。さらに、ここで、BEA（自家製）を空気焼成してから、調製したPt/SiO<sub>2</sub>+BEA\*（自家製）についても反応試験の結果を示す。ヘプタン転化率では、ZSM-5に匹敵する程度に低温活性を示していることがわかり、さらに、485 K程度でジメチル体収率が最大になっているのも特徴的である。現在、本触媒に関するキャラクタリゼーションを行っているが、おそらく、非常にきれいに調製されたBEA（自家製）を前駆体として処理を加えているため、BEA (PQ)よりも多量の非常に強い酸点が形成された

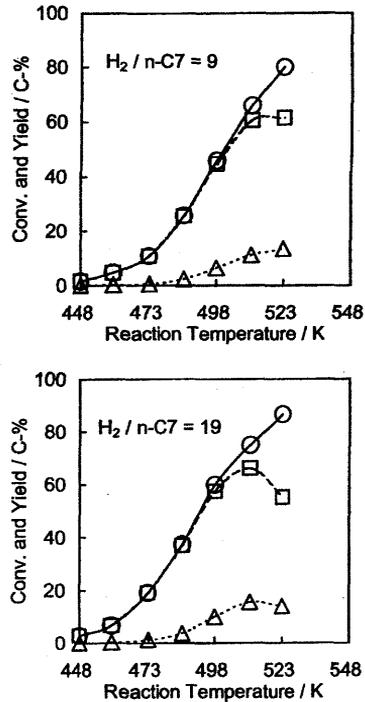


図10 Pt/SiO<sub>2</sub>+BEA(PQ)上のn-ヘプタンの水素異性化反応：反応物分圧の依存性。○：n-ヘプタン転化率，□：異性化収率，△：ジメチル体収率。反応条件：W/F = 1.2 gh/mol, 0.1 MPa

のではないかと考えている。この酸点の構造については明確ではないが、Yゼオライトなどで知られている、骨格内アルミニウムと骨格外アルミニウムが相互作用して強化された酸点であろうと推測している<sup>10)</sup>。このように、同じ骨格構造を持っていたとしても、その酸性質によってかなり大きく触媒特性が変わることが分かり、酸特性と反応特性との関係を解明し、それをフィードバックすることによって、より分岐構造を持った炭化水素を与える異性化用触媒の開発が可能であることが示唆される。

次にPt/SiO<sub>2</sub>+BEA (PQ) 上の水素異性化反応で反応物分圧を変化させたときの結果を示す。これまで、H<sub>2</sub>/n-C<sub>7</sub>=39のものを示してきたが、ここでは、H<sub>2</sub>/n-C<sub>7</sub>=9及び19の結果を示す。水素分圧が下がり、反応物分圧が上がるにしたがって、転化率は下がる傾向にあり、それに伴って、ジメチル体収率の極大値も高温側へずれていってしまう。このような傾向は転化率という観点からは、水素分圧が高いほうが有利である

ことを示している。しかしながら、実用化を考えた場合は、水素ができるだけ少ない方が成立しやすいことを考えると、加圧条件での反応が重要であると考えている。

#### 4. 今後の展望

C7以上の炭化水素の異性化反応用触媒の開発は、これまで述べてきたように非常に重要である。特に、異性化反応が吸熱反応で平衡反応であることを踏まえれば、低温で高活性・高選択性をもつ触媒であることが条件となる。しかし、反応温度だけでジメチル体を高収率で得ることは非常に困難であるため、将来は、ジメチル体を直鎖やモノメチル体と効率よく分離する膜と組み合わせて用いるなどの工夫が必要であろう。

#### 謝 辞

本研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構産業技術研究助成事業 (00B67004d) により行われた。本研究は、窪田好浩先生 (岐阜大学工学部)、片田直伸先生 (鳥取大学工学部)、西山憲和先生 (大

阪大学基礎工学部) と共同で行われたものである。

#### 文 献

- 1) 石油産業活性化センターホームページ <http://www.pecj.or.jp/chosa-report/report-pdf/01cho4-2-2.pdf>
- 2) 石油精製プロセス, 石油学会編, 講談社サイエンティフィック, p.235 (1998).
- 3) Z. B. Wang, A. Kamo, T. Yoneda, T. Komatsu, and T. Yashima, *Appl. Catal. A:Gen.*, **159**, 119 (1997).
- 4) A. Miyaji and T. Okuhara, *Catal. Today*, **81**, 43 (2003).
- 5) T. Matsuda, H. Sakagami, and N. Takahashi, *Catal. Today*, **81**, 31 (2003).
- 6) R. Ueda, T. Kusakari, K. Tomishige, and K. Fujimoto, *J. Catal.*, **194**, 14 (2000).
- 7) K. Tomishige, A. Okabe, and K. Fujimoto, *Appl. Catal. A:Gen.*, **194-195**, 383 (2000).
- 8) T. Kusakari, K. Tomishige, and K. Fujimoto, *Appl. Catal. A:Gen.*, **224**, 219 (2002).
- 9) R. Nakao, Y. Kubota, N. Katada, N. Nishiyama, K. Kunimori, and K. Tomishige, *Catal. Lett.*, **89**, 153 (2003).
- 10) M. Niwa and N. Katada, *Catal. Surv. Jpn.*, **1**, 215 (1997).

---

### Production of environmental-benign gasoline with high octane for next generation: Hydroisomerization using bifunctional catalysts

Keiichi Tomishige, Yohei Kusunoki, Ryosuke Nakao, and Kimio Kunimori  
Institute of Materials Science, University of Tsukuba

In the future, the regulation to gasoline will become more serious. In this case, it is very important to maintain high octane number. One of the methods for high octane value is hydroisomerization of hydrocarbons. This reaction can proceed in the presence of hydrogen over the bifunctional catalysts. Here we investigated the relation between the acid properties of various zeolites and the catalyst performance in hydroisomerization of n-heptane. The formation of very strong acid sites is recognized over the BEA, on which higher yield of dimethylpentanes is obtained. Furthermore, it is found that the treated BEA (homemade) exhibited higher activity than other BEA zeolites.

Keywords: isomerization, heptane, bifunctional catalyst, gasoline, octane number