

ジシクロペンタジエンを原料とした高付加価値  
化合物製造の為の工業プロセス構築に関する  
研究

Studies on construction of industrial process to  
produce fine chemicals from dicyclopentadiene  
as a starting material

2019 年 9 月

山口大学 理工学研究科 物質工学系専攻

三木 英了

# 目次

## 第1章 序論

1.1 はじめに	1
1.2 C <sub>5</sub> ケミカルの現状について	1
1.3 本研究の目的	6
参考文献	8

## 第2章 Pd系水素化用触媒の初期活性変化と触媒物性の相関に関する研究

2.1 はじめに	9
2.2 実験	
2.2.1 ベンチリアクターを用いた触媒の性能評価	11
2.2.2 原料中の不純物の同定と定量	14
2.2.3 触媒の物性測定	14
2.2.4 触媒劣化促進試験	14
2.2.5 使用済み触媒の再生処理	16
2.2.6 DCPD-1 の脱硫処理	16

2.3 結果と考察	
2.3.1 DCPD-1 を原料としたベンチリアクターによる性能経時変化の検討	17
2.3.2 Hot Spot 消失後の触媒性能の検討	19
2.3.3 up-DCPD を使用した触媒性能の経時変化の検討	22
2.3.4 原料中の不純物の比較	24
2.3.5 DCPD-1 を原料とした使用済み触媒の状態に関する検討	26
2.3.6 触媒の状態変化の課程に関する検討	28
2.3.7 触媒の再生処理	30
2.3.8 再生触媒の活性評価	32
2.3.9 HDCP を用いた触媒寿命の検証	37
2.3.10 DS-DCPD-1 を用いた触媒寿命の検証	39
2.3.11 活性低下課程及び再生処理における触媒状態変化に関する考察	42
2.4 結論	49
参考文献	50

## 第3章 付加反応用触媒の劣化要因の研究

3.1 はじめに	52
3.2 実験	
3.2.1 触媒寿命試験	54
3.2.2 触媒堆積物の解析	57
3.2.3 触媒堆積物の再現実験	57
3.2.4 加速劣化試験による触媒層の状態変化観察	58
3.2.5 CPE 中のジオレフィンの吸着除去	59
3.3 結果と考察	
3.3.1 第1回触媒寿命試験	61
3.3.2 タール生成に関する検討	63
3.3.3 タール生成と触媒活性低下に関する検討	64
3.3.4 第2回触媒寿命試験	67
3.4 結論	69
参考文献	70

## 第4章 環状アルコール脱水素用触媒の性能と物性の相関の検討

4.1	はじめに	71
4.2	実験	
4.2.1	Cu系触媒の一次評価	73
4.2.2	300時間の連続運転による触媒性能安定性の検討	75
4.2.3	触媒のキャラクタリゼーション	76
4.2.4	ベンチスケール反応器による検討	77
4.3	結果と考察	
4.3.1	Cu系触媒のスクリーニング	79
4.3.2	触媒の活性化処理に関する検討	80
4.3.3	触媒性能の経時変化の検討	81
4.3.4	副反応に関する検討	82
4.3.5	触媒成分の機能に関する検討	86
4.3.6	300時間の連続運転による触媒性能安定性の検討	87
4.3.7	触媒のキャラクタリゼーション	
4.3.7.1	XRDによる金属成分の同定	88
4.3.7.2	Cuの結晶子径と触媒の比表面積に関する検討	89
4.3.7.3	触媒への炭素蓄積の検討	90

4.3.8 触媒機能発現のメカニズムに関する考察	92
4.3.9 ベンチスケール反応器によるスケールアップ検討	99
4.4 結論	103
参考文献	104
<b>第5章 総括</b>	
5.1 本論文のまとめ	106
5.2 今後の課題	107
参考文献	113
<b>謝辞</b>	114

## 第1章 序論

### 1.1 はじめに

C<sub>5</sub>ケミカルとは、炭素数が5つの化合物の総称であり、一般的にはイソプレン（以下 IPM）、ジシクロペンタジエン（以下 DCPD）、ピペリレン（以下 Pips）の3種の化合物を指す。DCPDはシクロペンタジエン（以下 CPD）の二量化によって生成することから、C<sub>5</sub>ケミカルに分類されている。C<sub>5</sub>ケミカルの主たる用途は、その殆どが高分子材料の原料である。これはC<sub>5</sub>ケミカルがいずれも共役構造を有しており極めて重合活性が高いことと、抽出蒸留法によって、経済的且つ大量に生産されていることに起因する。

### 1.2 C<sub>5</sub>ケミカルの現状について<sup>1)</sup>

C<sub>5</sub>ケミカルの有効活用を最初に牽引したのは、イソプレンゴム（以下 IR）の開発である。IRは天然ゴムと類似の1,4-シス構造を有しており、主にタイヤ用ゴムとして利用される。2015年度の世界のイソプレン需要の67%（586,000 t/y）がイソプレンゴムの原料である。世界のIPM需要は、今後も堅調に増加すると見込まれており、2030年度のIPM需要は2030年度には1,600,000 t/yに達すると言われている。

IPMの工業的な製造法として、エチレンラッカーから得られるC<sub>5</sub>留分（以下 C<sub>5</sub>F）の抽出蒸留による製造法、イソペンタン及び／又はtert-アミレンの脱水素による製造法、イソブチレンとホルムアルデヒドの反応（Prins反応）による製造法などが知られている。この中で、主たる工業的製造法はC<sub>5</sub>Fからの抽出分離による製造法であり、全生産量の53%（2015年度で、478,000 t/y）を占める。IPMの代表的な製造プロセスとして知られるGPI(Geon Process of Isoprene)法の概略フローをFig. 1-1に示す<sup>2)</sup>。

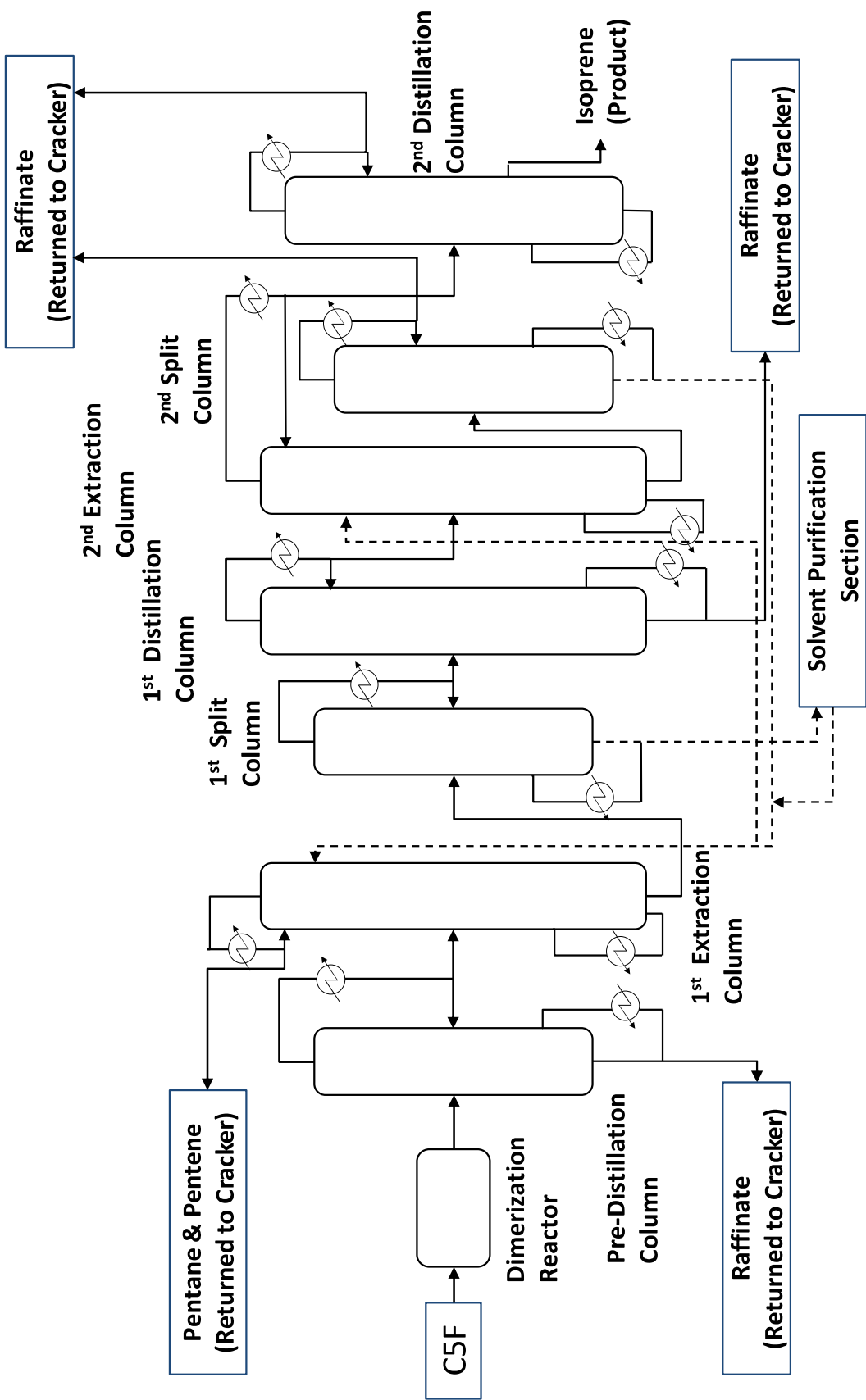


Fig. 1-1 Schematic drawing of GPI process (break line stands for solvent circulation line).



抽出蒸留による IPM の製造法は他の製造プロセスに比べ、製造費の面で圧倒的なコスト競争力を持つが<sup>3)</sup>、原料中の IPM 濃度が比較的到低く、残りの成分はエチレンセンターに返却され代替ナフサや燃料として処理されてきた。C<sub>5</sub>F の代表的な組成を Table 1-1 に、主要成分の沸点を Table 1-2 にそれぞれ示す<sup>4)</sup>。

Table1-1 Typical composition of C<sub>5</sub>F from ethylene cracker

Components	Content (wt. %)
C <sub>4</sub> Compounds	3.0
Pentanes	36.5
Pentenes	17.0
Isoprene	15.0
Pentadienes (Pips)	10.0
Cyclopentadiene and Dicyclopentadiene	15.0
C <sub>6</sub> Compounds	3.0
Acetylenes & Alenes	0.5

Table 1-2 Boiling point of main components of C<sub>5</sub>F

Components	Boiling Point (°C)
2-methyl-Butane	27.9
1-Pentene	30.0
2-methyl-1-Butene	31.2
Isoprene	34.1
n-Pentane	36.1
trans-2-Pentene	36.4
cis-2-Pentene	37.0
2-methyl-2-Butene	38.6
Cyclopentadiene	41.0
trans-1,3-Pentadiene	42.3
cis-1,3-Pentadiene	44.1

この問題を解決するために、C<sub>5</sub>F 中に含まれる Pips や DCPD の誘導体の開発が進められてきた<sup>5-13)</sup>。開発された誘導体の需要増大と共に、抽出蒸留による IPM の製造プロセスにも改良が加えられ、現在では当該プロセスから Pips と DCPD も工業的に生産されている。

抽出蒸留プロセスによって生産される Pips の純度は概ね 55~65 wt. % である。Pips の純度を向上させるためには、不純物であるアミレン類や、シクロペンタン（以下 CPA）、シクロペンテン（以下 CPE）等の C<sub>5</sub> 環状化合物を除去しなければならない。しかし、これらの不純物と Pips の沸点が近接しているため、蒸留精製には巨大な蒸留塔と莫大なエネルギーが必要となり、経済的に見合わないのが実情である。そのため、Pips の用途の大半（全体の用途の 90 %）が石油樹脂の原料である。石油樹脂製造時には、不純物であるアミレン類やシクロペンテンが分子量調整剤として機能することも、Pips の石油樹脂への適用を大きく拡大したことの要因である。

一方 DCPD は、低純度品（75 wt. %）、通常品（85 wt. %）、高純度品（92~95 wt. %）、超高純度品（99 wt. %）の 4 つのグレードで流通しており、グレード毎に用途が大きく異なる。低純度品及び通常品は不飽和ポリエステル、石油樹脂（水添石油樹脂を含む）の原料として使用され、DCPD 用途の 69 %（2015 年度で、437,000 t/y）を占める。高純度品はエチリデンノルボルネンの原料、エチレン・プロピレンゴム（EPDM）の加硫促進剤及び特殊化学品の原料として使用され、全体の用途の 22 %（2015 年度で、139,000 t/y）を占める。

これに対して、超高純度品の用途は全体の 9 % に過ぎず、シクロオレフィンポリマー（COP）、シクロオレフィンコポリマー（COC）、Poly-DCPD 及び Reaction Injection Molding（RIM）の原料として使用される。

C<sub>5</sub> ケミカルの用途を概観すると、ポリマー原料としての用途が圧倒的に多い。これは、IPM を抽出蒸留法で生産すると、濃度見合いで DCPD や Pips も併産されてしまうため、ある程度の使用量を見込める用途が優先的に開発されてきた経緯があるものと思われる。

例外的なのは、クラレが展開している IPM を原料としたファインケミカル製品群である。クラレは合成香料である Linalool、Ionone、Citral 等をはじめとした、Fine Chemical 製品を幅広く展開している。クラレは元々二段法であった Prins 反応による製造法を一段法に改良し IPM を生産している。この製造法は IPM のみを生産するプロセスであり、需給に合わせた生産調整が可能であることから、IPM を出発原料としたファインケミカル事業を実現することができたものと思われる。

ファインケミカルの原料には、極めて高い純度が求められるのが一般的である。Pips をファインケミカルの原料として活用する場合、前述した様に蒸留による純度の向上は非常に困難である。また Pips を経済的に合成的手法で生産する技術の実用化事例は今のところ見当たらず、高純度 Pips を経済的に入手する方法は無いのが現状である。

これに対して、DCPDは純度90%以上の製品を蒸留により生産することが可能である。DCPDは熱をかけることにより、容易に開重合してCPDを生成する。CPDを選択水素化することによりCPEを得ることができる。CPEは有機合成において環状C<sub>5</sub>ユニットを導入する際に非常に有用な化合物であり、シクロペンタノール（以下CPL）やシクロペンタノン（以下CPN）といったアルコールやケトンにも容易に変換することができる。また、アルコールとの付加反応により容易にエーテルを合成することもできる。

CPNは全世界で26000 t/y生産されており（2015年度）、ジャスミン香気の主成分であるメチルジヒドロジャスモネート（以下MDJ）の原料や電子材料向けの溶剤として幅広く利用されている<sup>14)</sup>。

一方、シクロペンチルメチルエーテル（以下CPME）は主として精密有機合成用の溶剤として開発された、全く新しいタイプのエーテルである<sup>15-16)</sup>。DCPDを出発原料としたCPN及びCPMEの製造ルートをFig. 1-2に示す。

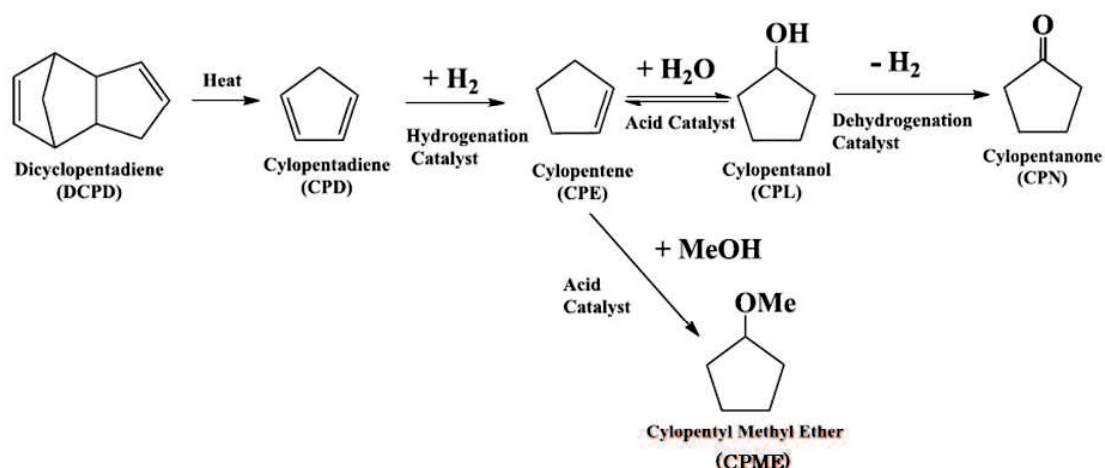


Fig. 1-2 Production scheme of CPN and CPME from DCPD

これは従来のDCPDの用途とは全く異なった、高付加価値単一化合物の製造ルートである。

Fig. 1-2に示されたCPNとCPMEは、今まで別法によるバッチワイズプロセスにより生産されてきた。しかしながら近年の需要増（数千 t/y）に伴い、より効率的なプロセスによる能力増強が求められている。Fig. 1-2に示されたそれぞれの反応パスをすべて連続プロセスに置き換えることができれば、主要機器の小型化や付帯設備類の大幅削減により初期の設備投資額を大幅に減額できると同時に、現場における作業付加が大幅に低減され、プロセスの安全性が飛躍的に向上する。特にCPDの選択水素化による

CPE の製造において気相連続反応を採用することができれば、CPD を液体で保持する必要がなくなる。このことは、CPD の発熱を伴う多量化反応 (Diels-Alder 反応) の危険性をプロセスから抜本的に排除することを意味し、プロセスの安全性の飛躍的な向上につながる。

### 1.3 本研究の目的

本研究は、前項の Fig. 1-2 に示した一連の製造工程の実用化に向けた、触媒の選定と工業化に必要な触媒寿命の検証及び触媒の活性低下要因の解明を目的としている。

オレフィンの選択水素化やアルコールの脱水素に用いられる触媒に関する研究については、既に多数の報告がなされている (報告例については各章の参考文献を参照されたい)。しかしながら、触媒寿命に関する研究例は殆どなされていないのが現状である。触媒劣化に関わる成書はいくつかあるものの<sup>17)</sup>、具体的な数値データが記載されていないことが多い。これは、プロセスの工業化に必要な触媒寿命の検討が主として民間企業でなされており、得られた技術的な知見が企業秘密に属する情報として扱われることによる。また、例えばオレフィンの選択水素化であっても、使用する原料や目標とする生産量等の条件により、着目しなければならない触媒劣化要因が多岐にわたっているのが実態である。このことは、ターゲットとする反応ごとに触媒劣化要因の検討を行い、劣化対策を立案・実行することが、プロセスの工業化に不可欠であることを意味している。

そこで本研究では、CPD の選択水素化による CPE の製造、CPE とメタノールの付加反応による CPME の製造及び CPL の脱水素による CPN の製造の個々の反応に使用される固体触媒の劣化要因または性能変動要因の解明を目的として、ベンチスケール反応器を使用した触媒性能評価を含めた種々の手法を用いて、触媒劣化要因に関わる検討を詳細に行った。

第 2 章では、CPD の気相選択水素化による CPE 製造プロセスの工業化において、長期安定運転の実現に向けた基礎的な知見を得ることを目的として、当該気相水素化反応に用いられる触媒の活性低下要因の解明を行った。本章では、実機へのスケールアップを想定した単管ベンチリアクターを使用して、Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の活性低下挙動を詳細に検討した。検討に当たっては、工業的に使用可能な DCPD を出発原料として、工業的に採用可能な熱分解法を採用した。また、Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の劣化に着目して、実機での運転で想定される触媒劣化の要因解明を目的とした検討を行った。さらに得られた知見に基づいて触媒劣化機構について考察した。

第 3 章では、強酸性イオン交換樹脂を触媒とした CPE と MeOH の連続気相付加反応による CPME の製造法開発を目的として、触媒寿命に関する検討を行った。連続運転において活性低下が認められた使用済み触媒に堆積した物質の解析、反応前後の微量不純物の挙動の解析等により劣化要因物質を特定した。また、反応管内部を可視化した

反応器による加速劣化実験等を行い、触媒劣化のメカニズムについて考察した。

第4章では、CPNの工業的製造法の開発を目的として、Cu系触媒を用いたCPLの脱水素反応の詳細検討を行った。触媒の一次評価において高い性能を示したCu<sub>1.12</sub>Zn触媒の活性化法の検討と、その結果で得られた知見に基づいて活性化した触媒の連続運転による触媒寿命試験を行った。触媒寿命試験によって得られた反応初期の活性変動について、モデル実験等による詳細検討と触媒のキャラクタリゼーションを行い、触媒性能が定常状態に至るメカニズムについて考察した。また、得られた知見を基にベンチスケールの反応器を用いたスケールアップの検討を行った。

## 参考文献

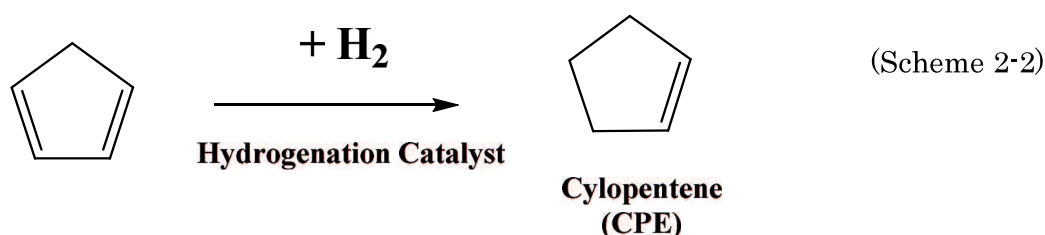
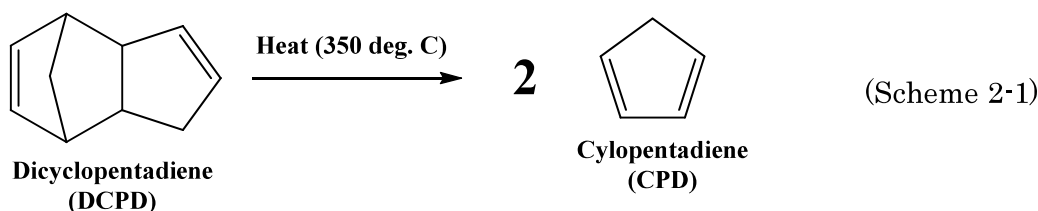
- 1) IHS Chemical, C<sub>5</sub> Value Chain Study: From Cracker to Key C<sub>5</sub> Derivative Applications for Isoprene, DCPD and Piperylene (2015)
- 2) The Japan Petroleum Institute, "Petrochemical Processes," Kodansha Ltd., Tokyo (2001), p81.
- 3) Elkin M. L., A Private Economics Program No. 28 A-1, Isoprene, Stanford Research Institute (1971), p4-5
- 4) Takao S., Process Handbook Vol. 1, B, 73/12, The Japan Petroleum Institute (1973)
- 5) Zeon Corporation, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP1975-21088(1975)
- 6) Zeon Corporation, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP1999-171913(1999)
- 7) Kolon Industry, Jpn. Kouhyou Tokkyo Koho JP2018-526482(2018)
- 8) Hitachi Kasei, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP1979-19440(1979)
- 9) Toho Sekiyu Jushi, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP1981-106912(1981)
- 10) Zeon Corporation, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP2015-19547(2015)
- 11) Zeon Corporation, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP2001-48924(2001)
- 12) Zeon Corporation, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP2001-213944(2001)
- 13) 日立化成 有機合成化学 第28巻 第12号 p1280 (1970)
- 14) QYR Chemical & Material Research Center, "Global Cyclopentanone Industry 2016 Market Reserarch Report" p1-22 (2016)
- 15) 有機合成化学協会・日本プロセス化学会編 企業研究者たちの感動の瞬間  
ーモノづくりに賭ける夢と情熱ー p189, 化学同人 (2017)
- 16) Miki H., *Petrotech*, 41, 9, p701 (2018)
- 17) 例えば 村上雄一 監修 最新・触媒の劣化原因解明と防止対策 技術情報協会 (2006)

## 第2章 Pd系水素化用触媒の初期活性変化と触媒物性の相関に

### 関する研究

#### 2.1 はじめに

シクロペンテン (CPE) は、シクロペンタノン、シクロペンチルメチルエーテルの原料や、合成香料等の中間原料として幅広く利用されている<sup>1)4)</sup>。CPEの製造法としては、主たるエチレン製造プロセスであるナフサクラッカーから副生するC<sub>5</sub>留分の精密蒸留で製造する方法や、シクロペンタジエン (CPD) の選択水素化による製造法等が挙げられる<sup>4)33)</sup>。C<sub>5</sub>留分からの精密蒸留は、C<sub>5</sub>留分中のCPEの濃度が低く、プロセス処理量が多いことが問題となっている。また、C<sub>5</sub>留分は他の化学原料 (イソブレン等) の原料となっていることから、複数の製品の需給バランスの変動に対応した生産量の調整が難しいことも課題となっている。これらの問題を解決するために、CPDの選択水素化によるCPEの製造法が種々検討されてきた<sup>4),7-35)</sup>。CPDの選択水素化による製造法では、ジシクロペンタジエン (DCPD) を熱分解して、CPDを得たのちに、選択水素化によってCPEを製造する方法が主流である (Scheme 2-1, Scheme 2-2)。



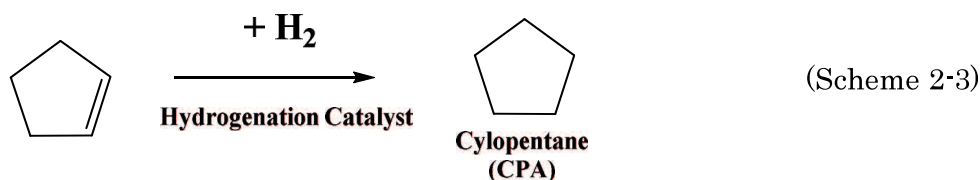
選択水素化については、液相バッチ法、気相連続法等様々な手法が検討されてきた。現在、商業生産に用いられている選択水素化法は液相バッチ法であるが<sup>4)</sup>、このプロセスは液状のCPDを大量に保持する工程を含む。CPDは、ある温度に達すると発熱を伴う多量反応 (Diels-Alder 反応) が急速に進行し暴走反応につながる可能性がある。そのため安全確保を目的として、生産設備には非常に複雑なインターロックシステムが導入されている。また、原料転化率を高く保つためにNi系の触媒が用いられているが、

単純に触媒のみで反応を行うと、必要以上に水素化が進行し、シクロペンタン（CPA）が大量に生成してしまう。そこで CPE への高い選択率を実現するために、液相バッチプロセスでは触媒とは別に添加剤が用いられる。

これに対して、気相連続法は熱分解で得られた CPD を冷却・液化することなく、そのままガス状で選択水素化工程に導入する。このことは、大量の CPD を液体で保持する工程をプロセスから根本的に排除できることを意味している。従って、気相連続法の実用化は、前述の多量化反応に関わる問題を解決することにもつながり、プロセスの安全面からみても非常に重要な意味を持つ。また、同等の能力増強を行う場合、気相連続法は液相バッチ法と比較して、反応器がコンパクトであり、且つ付帯設備（安全確保に必要な設備類を含む）が少ないため、投資額を大幅に低減することができる。

気相連続法に使用する水素化触媒については、Ni 系、Pd 系等の金属触媒に関する特許が数多く報告されているが<sup>7,9~17)</sup>、実用化には至っていない。これは、工業生産に必要な長時間運転に耐えうる触媒寿命を担保できないことによる。従来報告例の中には、触媒寿命について言及されているものもあるが<sup>9)</sup>、実用面では課題が残る実験方法が採用されている。例えば、原料として使用される CPD は DCPD をバッチ式の液相解重合で、調製されている。具体的には、高沸点の炭化水素中で DCPD を熱分解し、生成した気体の CPD を冷却して、液体で回収する方法である。この方法で CPD を調製すると、高沸点不純物は熱分解の媒体である高沸点炭化水素中に残留することから、反応原料としての CPD には含まれない。それ故この方法では、実用運転で問題となる原料中の不純物に起因する触媒劣化を正確に評価できない。更に連続運転中に CPD に対する水素等量比を 1.5~2.13 に、反応温度（熱媒温度）を 130℃~190℃にそれぞれ上昇させている。このことは、一定運転条件では転化率と選択率を維持できないことを示している。特に CPD に対する水素等量比を経時的に上昇させることは、原材料費の大幅な上昇に直結することから、工業生産にとっては致命的な欠陥となる。

一方、原材料費を低く抑えるためには、選択率を高く保つ必要がある。高い選択率を維持するためには、転化率が低い領域で運転を行い、過剰な水素化（Scheme 2-3）を抑制するのが一般的である。



しかしながら、未反応の CPD が製品 CPE 中に残留すると、CPE を原料とした下流側のプロセスに悪影響を及ぼす。従って、低転化率で運転を行う場合には、未反応 CPD を製品 CPE から除去しなければならないが、CPD、CPE、CPA の沸点が近接してお



り (CPD:42.5°C、CPE:44.2°C、CPA:49.3°C)<sup>35)</sup>、CPE を蒸留精製するためには、高段数の蒸留塔を使用した低負荷運転が必要となる。このことは、工業生産を行う上で設備投資、変動費の両面において非常に不利な要因となる。これらのことから、実用触媒には特に高転化率を維持することが要求されるが、高転化率を同一運転条件で長時間維持したという報告例は無い。また、CPD 水素化触媒の寿命検討についての報告も数例あるが<sup>19),21-22),24)</sup>、いずれも 1 g 前後の触媒量で、且つ多量の希釈剤を含んだ原料を使った条件で検討されている。これらの反応条件は工業生産で想定される運転条件から大きく乖離しており、実用的な知見とは言い難い。

CPD の選択水素化による CPE の生成反応は発熱反応 ( $\Delta_r H^\circ = -23.1 \text{ kcal/mol}$ )<sup>36)</sup>である。従って、CPD の気相選択水素化による CPE 製造プロセスを工業化する際には、反応場における著しい温度上昇を抑制するために、多管式熱交換型反応器が使用される。一般的には反応管長は少なくとも 1 m 以上で設計されるが、触媒の劣化は反応管入口から出口に向かって進行することが多い<sup>34)</sup>。この様な形で劣化が進行する場合、反応管内最高温度 (Hot Spot) の移動を劣化挙動の指標とすることが多いが、Hot Spot が移動している間は、触媒の活性低下が反応器の出口組成に反映されないことがある。プロセスを実用化するためには、これらの挙動を詳細に検討し、反応器設計に知見を反映させると共に、工業運転における操作標準にも知見を織り込んでおくことが不可欠となる。

本研究は、CPD の気相選択水素化による CPE 製造プロセスの工業化において、長期安定運転の実現に向けた基礎的な知見を得ることを目的として、当該気相水素化反応に用いられる触媒の活性低下要因の解明を行った。本研究では、実機へのスケールアップを想定した、単管ベンチリアクターを使用して、Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の活性低下挙動を詳細に検討した。検討に当たっては、工業的に使用可能な DCPD を出発原料として、工業的に採用可能な熱分解法を採用した。また、Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の劣化に着目して、実機での運転で想定される触媒劣化の要因解明を目的とした検討を行った。さらに得られた知見に基づいて触媒劣化機構について考察した。

## 2.2 実験

### 2.2.1 ベンチリアクターを用いた触媒の性能評価

触媒の性能評価はベンチスケールの固定床流通型反応装置を用いて行った。触媒は日揮化学 (現日揮触媒化成) 製 N1162AZ (0.5 wt.% Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3 mm $\phi$  × 3 mmh ペレット) を使用した。反応装置の概略フローを Fig. 2-1 に、標準的な試験条件を Table 2-1 にそれぞれ示す。

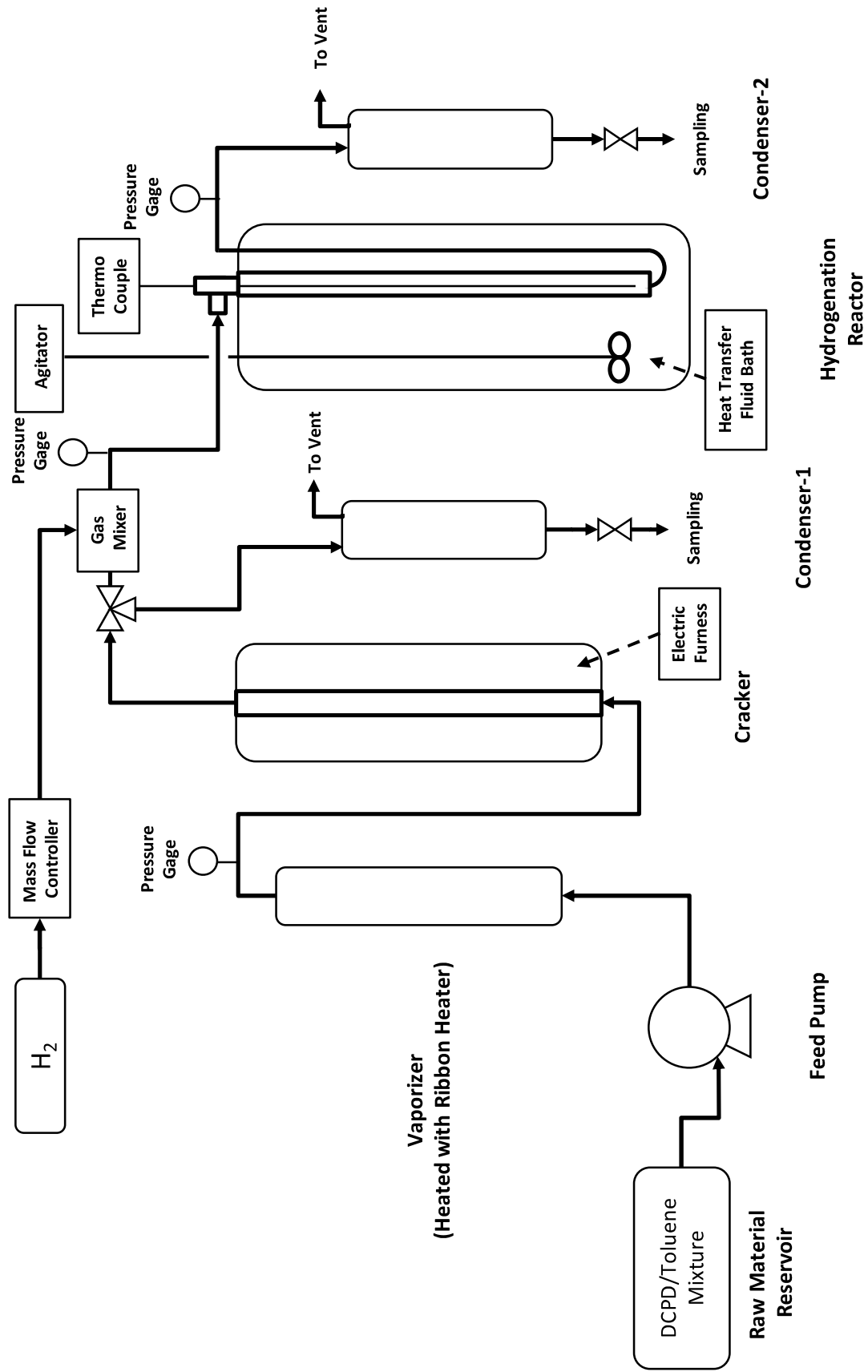


Fig. 2-1 Schematic drawing of bench scale reactor

Table 2-1 Standard reaction conditions in a bench scale experiment

Feed Content	CPD/Toluene/H <sub>2</sub> =1/0.36/1.1 by mol (DCPD/Toluene=2/1 by wt.)
Bed Length	1500 mm
Tube Inner Diameter	23 mm
Amount of Catalyst	0.6 L
GHSV	688 hr <sup>-1</sup>
Outlet Pressure	0.0 MPaG
HTF Temperature	130 °C

DCPD とトルエンを 2:1 の重量比で混合したものを、ポンプで気化器に導入する。気化器で気化された DCPD とトルエンの混合物は熱分解炉に導入され、DCPD は CPD に熱分解される。熱分解炉より排出される CPD とトルエンの混合ガスはガスマキサーで水素と混合され、水素化反応器に導入される。水素化反応器から排出されたガスは Condenser-2 で凝縮される。この凝縮液を採取し、ガスクロマトグラフィーによる組成分析を行った。また、単位時間当たりの原料供給量と、反応液凝縮量を実測し、重量基準での物質収支を確認した。また、熱分解工程における DCPD の分解率測定は、分解炉出口に設置した三方弁で流路を切り換え、生成物を Condenser-1 で回収し、得られた凝縮液のガスクロマトグラフィーによる組成分析により行った。

反応成績は以下の計算式で算出した。

$$\text{DCPD 分解率 (mol\%)} = \frac{\text{CPD 分解炉出口流量(mol/min)}/2}{\text{DCPD の供給量 (mol/min)}} \times 100 \quad (2-1)$$

$$\text{CPD 転化率(mol\%)} = \frac{(\text{CPD 供給量(mol/min)} - \text{CPD 出口流量(mol/min)})}{\text{CPD 供給量(mol/min)}} \times 100 \quad (2-2)$$

$$\text{CPE 収率(mol\%)} = \frac{\text{CPE 水素化反応器出口流量(mol/min)}}{\text{CPD 供給量(mol/min)}} \times 100 \quad (2-3)$$

$$\text{CPE 選択率(mol.\%)} = \frac{\text{CPE 収率(mol\%)}}{\text{CPD 転化率(mol\%)}} \times 100 \quad (2-4)$$

$$\text{相対活性(-)} = \frac{\text{測定時の CPD 転化率(mol.\%)}}{\text{反応開始時の CPD 転化率(mol\%)}} \quad (2-5)$$

$$\text{相対選択率(-)} = \frac{\text{測定時の CPE 選択率(mol.\%)}}{\text{反応開始時の CPE 選択率(mol\%)}} \quad (2-6)$$

DCPD 工程は、分解温度を 350°Cに固定し、常に分解率 98%以上で運転を行った。また、サンプリング時における物質収支は常に 98%以上であった。更に反応管には熱電対保護管を設置し、熱電対を反応管の軸方向に移動させながら、反応管内の温度分布を測定し、触媒劣化の指標とした。

## 2.2.2 原料中の不純物の同定と定量

反応原料である DCPD は、通常グレードの DCPD-1 と高純度グレードの up-DCPD、更に DCPD の分解・再二量化によって製造された HDCP の 3 種類を使用して実験を行った。使用した DCPD の純度を Table 2-2 に示す。

Table 2-2 Purity of DCPD-1 and up-DCPD

Product Name	Supplier	Purity (GC %)	Sulfur Content (wt.ppm)
DCPD-1	Zeon Corp.	95.0	3.0
up-DCPD	Zeon Corp.	99.0	0.6
HDCP	MARUZEN PETROCHEMICAL CO., LTD	99.7	n.d.

それぞれの原料に含まれる不純物は GC-MASS によって同定を行った。また原料中の硫黄含有量は、化学発光硫黄検出器(SCD)を備えたガスクロマトグラフィーを使用して測定した。

## 2.2.3 触媒の物性測定

触媒の物性測定は、比表面積測定 (SSA)、金属比表面積測定 (MSSA)、細孔容積測定、触媒中の炭素含有量測定、触媒中の硫黄含有量測定を行った。比表面積は Flowsorb (Shimadzu) を使用して、BET-1 点法により測定した。金属比表面積は、BELCAT (MicrotrackBEL) を使用して、CO パルス吸着法により測定した。細孔容積は Autopore (Micromeritics) を使用して、水銀圧入法により測定した。炭素及び硫黄含有量は CS メーター (LECO) によって測定を行った。触媒の EXAFS 測定は、R-XAS LooPER (Rigaku) を使用して行った。

## 2.2.4 触媒劣化促進試験

触媒の性能評価はラボスケールの固定床流通型反応装置を用いて行った。0.5 wt. % Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (日揮化学製 N1162AZ 3 mm $\phi$ ×3 mmh pellet) を使用した。反応装置の概略フローを Fig. 2-2 に、劣化促進試験条件を Table 2-3 にそれぞれ示す。

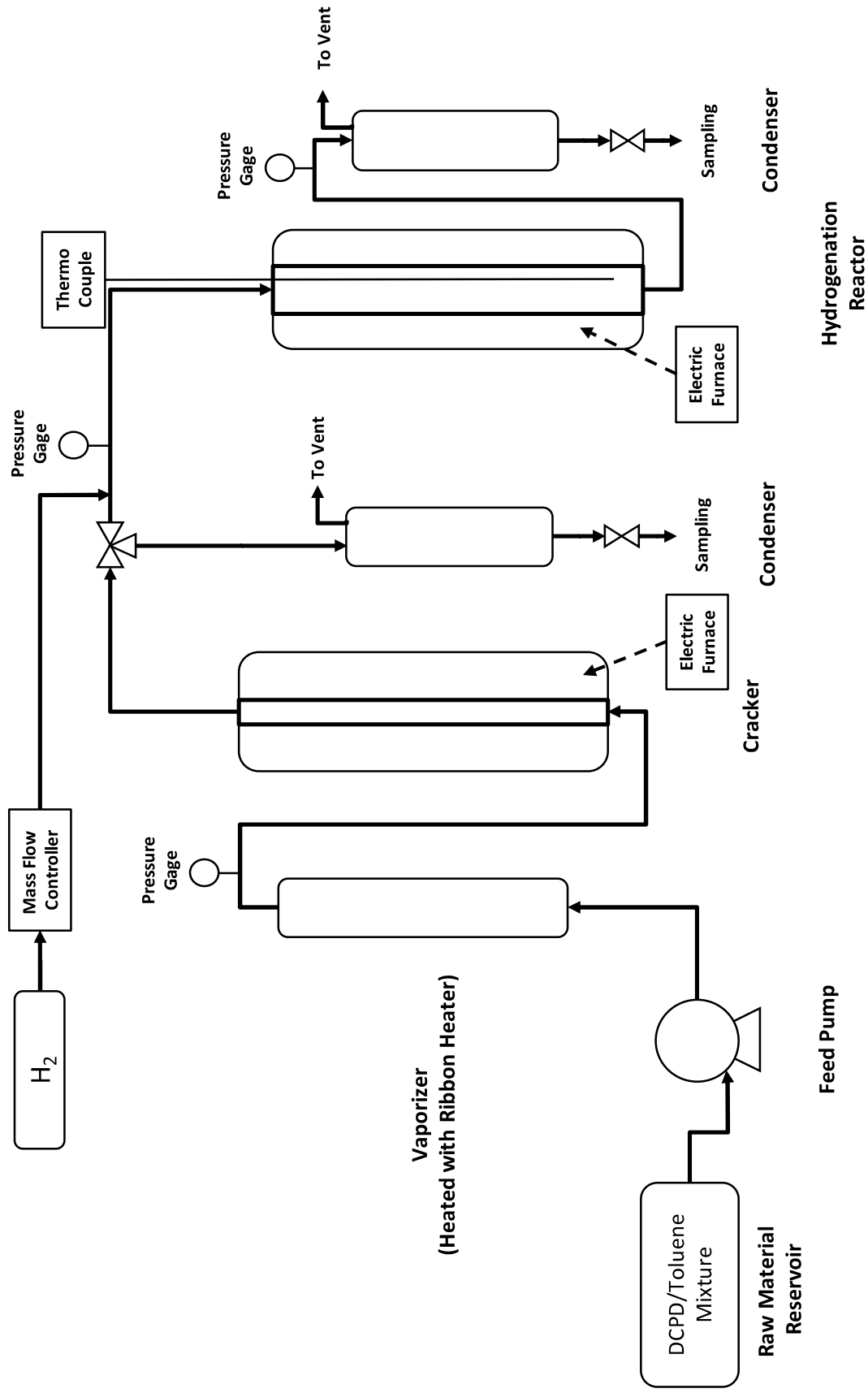


Fig. 2-2 Schematic drawing of lab. scale reactor

Table 2-3 Reaction conditions in accelerated life test using lab. scale reactor

Feed Content	CPD/Toluene/H <sub>2</sub> =1/0.36/1.1 by mol (DCPD/Toluene=2/1 by wt.)
Bed Length	150 mm
Tube Inner Diameter	17.5 mm
Amount of Catalyst	0.03 L
GHSV	3154 hr <sup>-1</sup>
Outlet Pressure	0.0 MPaG
HTF Temperature	140 °C

DCPD とトルエンを 2:1 の重量比で混合したものを、ポンプで気化器に導入する。気化器で気化された DCPD とトルエンの混合物は熱分解炉に導入され、DCPD は CPD に熱分解される。熱分解炉より排出される CPD とトルエンの混合ガスはガスミキサーで水素と混合され、水添反応器に導入される。水添反応器から排出されたガスは condenser-2 で凝縮される。この凝縮液を採取し、ガスクロマトグラフィーによる組成分析を行った。また、単位時間当たりの原料供給量と、反応液凝縮量を実測し、重量基準での物質収支を確認した。また、熱分解工程における DCPD の分解率測定は、分解炉出口に設置した三方弁で流路を切り換え、生成物を condenser-1 で回収し、得られた凝縮液のガスクロマトグラフィーによる組成分析により行った。反応成績は 2.2.1 記載の式(2-1)~(2-6)の計算式で算出した。

### 2.2.5 使用済み触媒の再生処理

使用済み触媒の再生は以下の二つの方法で行った。一つ目は含硫黄化合物による被毒からの回復を目的とした触媒洗浄による再生処理である。具体的には文献記載<sup>37)</sup>のアルカリ洗浄法を実施した。二つ目は、空気中での焼成による、炭素分の燃焼除去である。具体的には触媒 100 g を、マッフル炉を使用して、空気存在下 500°C で 3 時間焼成した。

### 2.2.6 DCPD-1 の脱硫処理

日揮触媒化学（現日揮触媒化成）製 N632HN (SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3 mmφ×3 mm h ペレット) を吸着剤として DCPD-1 の脱硫処理を行い、反応原料とした。脱硫操作は固定床型連続流通装置を用いて行った。脱硫装置の概略フローを Fig. 2-3 に、脱硫操作条件を Table 2-4 にそれぞれ示す。

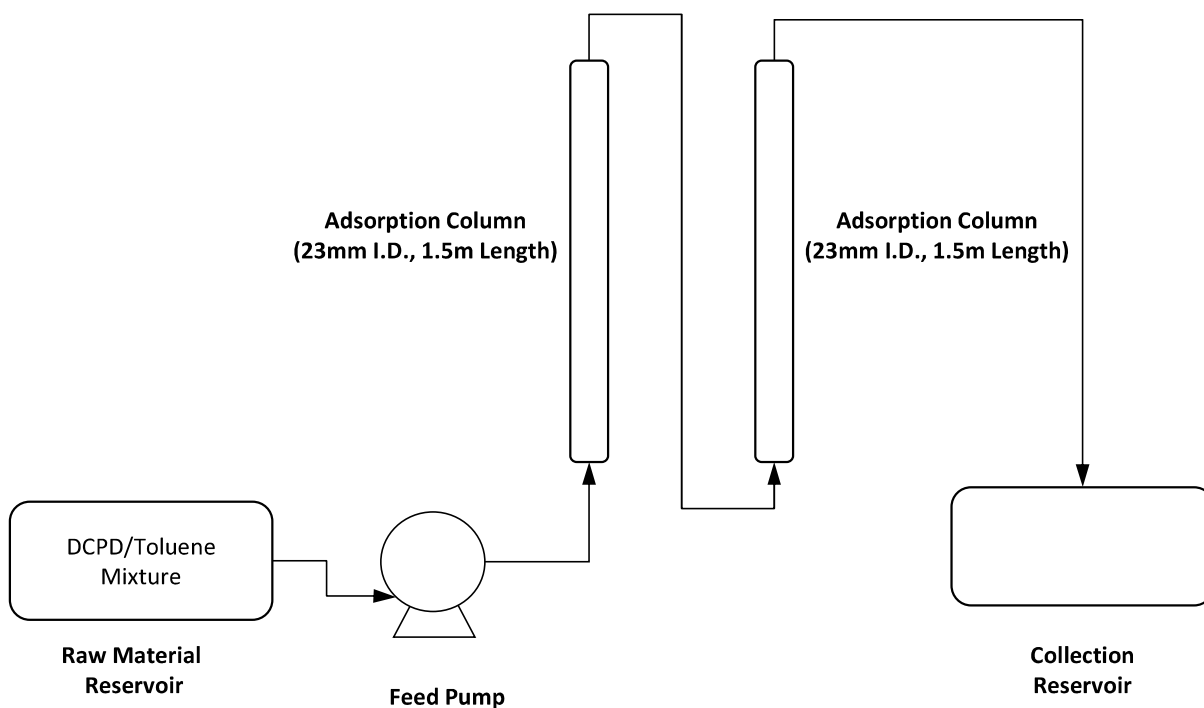


Fig. 2-3 Schematic drawing of treatment system for DCPD-1 desulfurization

Table 2-4 Operation conditions in desulfurization of DCPD-1

Feed Content	DCPD/Toluene=2/1 by wt.
Bed Length	1500 mm
Tube Inner Diameter	23 mm
Number of Tubes	2
Amount of Adsorbent	450 g
WHSV	4.3 hr <sup>-1</sup>
Temperature	Room Temperature (15~25°C)

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 DCPD-1 を原料としたベンチリアクターによる性能経時変化の検討

触媒劣化の基本的な挙動を確認するために、DCPD-1 を原料として、ベンチリアクターによる 100 時間連続運転を行った。もし、触媒性能低下が反応開始時から進行し、その挙動が反応器出口組成に反映されるならば、相対活性と相対選択率が反応開始直後から低下すると共に、Hot Spot の位置も反応器出口側に経時的に移動していくことが予想される。相対活性と相対選択率の経時変化を Fig. 2-4 に、触媒層の温度分布の経時変化を Fig. 2-5 にそれぞれ示す。

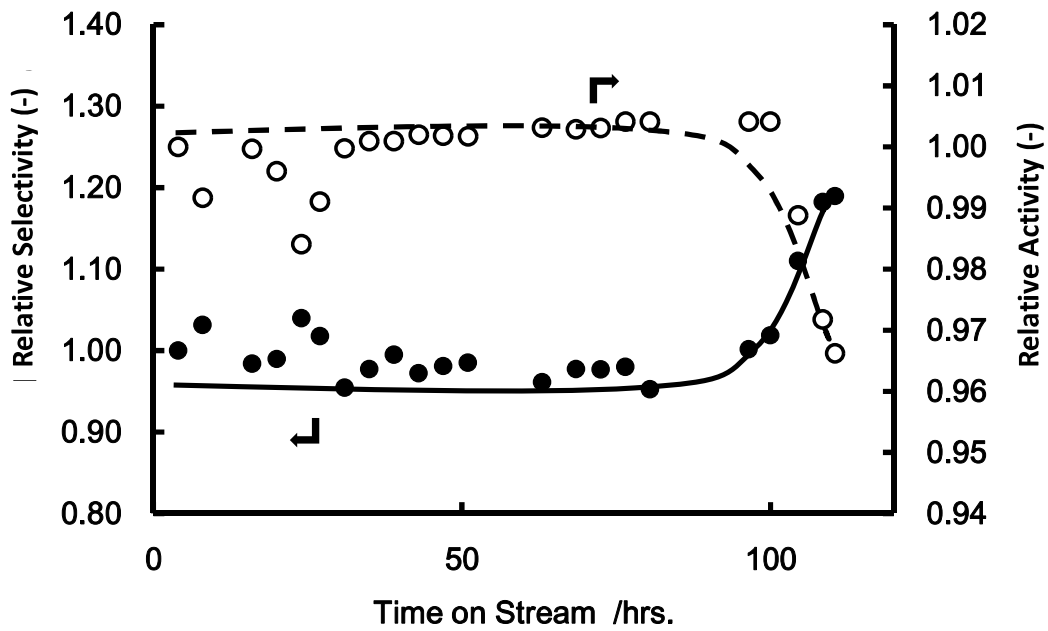


Fig. 2-4 Change of relative catalytic activity (solid line) and relative selectivity (break line) in the case of using DCPD-1 as feed stock

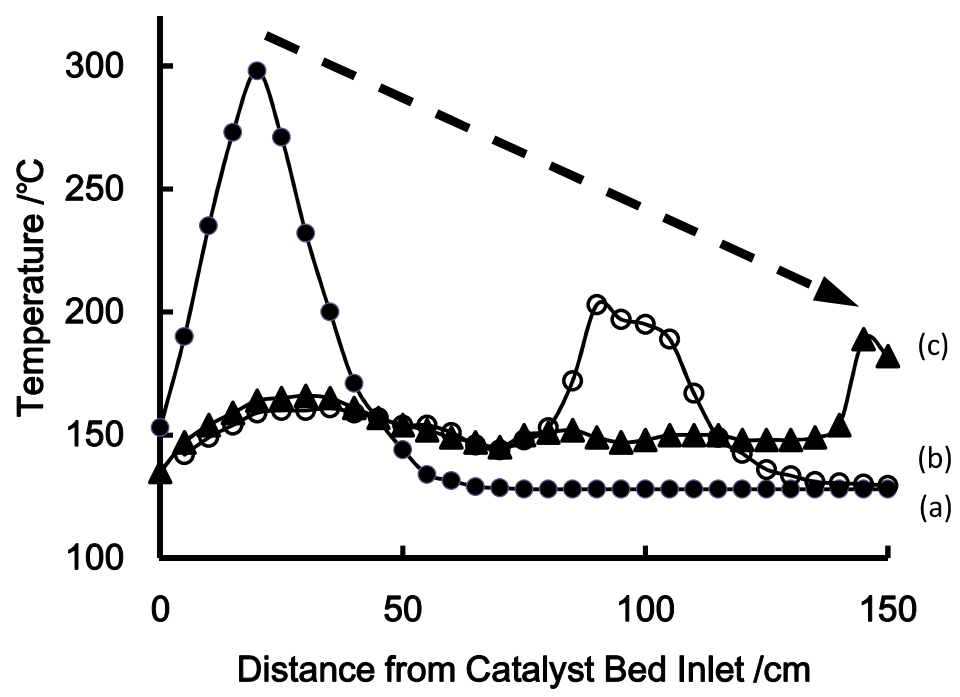


Fig. 2-5 Temperature profiles of reactor in the case of using DCPD-1 as feed stock at (a) T.O.S. = 4 hrs., (b) T.O.S. = 59 hrs. and (c) T.O.S. = 100 hrs.



相対活性と相対選択率の経時変化を見ると、運転経過時間(Time on stream T.O.S.)が 100 時間に達するまでは、相対活性と相対選択率は共に、ほぼ 1 前後で推移している。これに対して、触媒層温度分布の経時変化を見ると、Hot Spot の位置が、触媒層出口側に向かって経時的に移動していることが判る。Hot Spot は T.O.S.が 100 時間に達した段階で触媒層出口に到達した。その後 T.O.S.が 110 時間の段階では、顕著な Hot Spot が見られなくなった。T.O.S.が 100 時間を超えた段階で、相対活性は 0.97 まで急激に低下し、相対選択率は 1.19 まで急激に上昇した。これらの現象から、触媒の活性低下が反応管入口側から経時的に進行しているにも関わらず、Hot Spot が消失するまでは反応器出口組成に顕著な変化が無く、Hot Spot の消失に伴い急激に触媒活性の低下と選択率の上昇が起こることが明らかになった。従って、本反応における触媒劣化を評価するためには、反応成績のみではなく、運転中の反応管内の温度分布プロファイルを観測する必要があることが示唆された。

一方、Hot Spot の消失した、T.O.S.が 110 時間の段階における相対活性は 0.97 であった。このことは触媒活性が完全には失われてはいないことを示唆している。これらの事実は、触媒の特性が反応管入口から反応管出口に向かって経時的に変化するものの、触媒としての機能が完全には失われていないことを示している。

### 2.3.2 Hot Spot 消失後の触媒性能の検討

前項で述べた通り、Hot Spot の消失に伴い触媒の特性は変化するものの、触媒能が完全に失われる訳ではない。そこで Hot Spot が消失した触媒（以下 Spt. Cat.）を一旦拔出して、混合したのち再充填し、300 時間の連続運転を行った。初期の反応成績を前項の検討と合わせるために初期の反応条件は熱媒温度を 140℃とした以外は、Table 1 記載の反応条件とした。原料は DCPD-1 を使用した。触媒性能の変化をより詳細に検討するために、熱媒温度と H<sub>2</sub>/CPD 比を変化させながら運転を行った。相対活性と相対選択率の経時変化を Fig. 2-6 に、触媒層の温度分布の経時変化を Fig. 2-7 にそれぞれ示す。

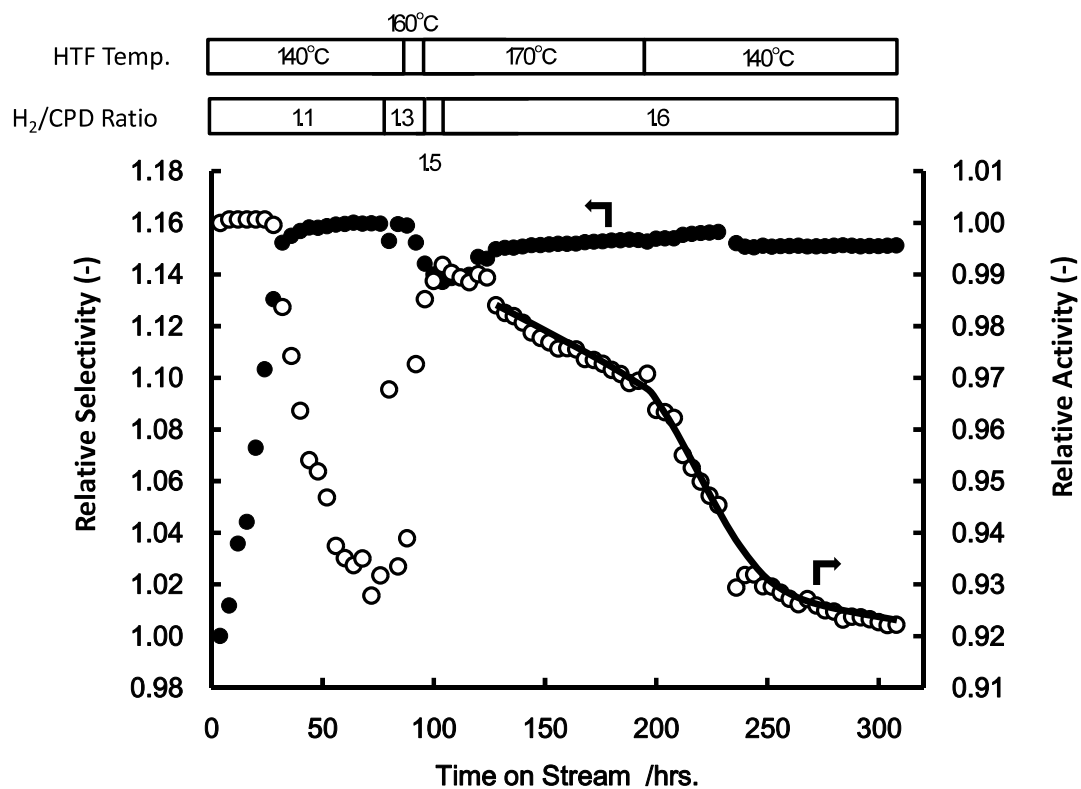
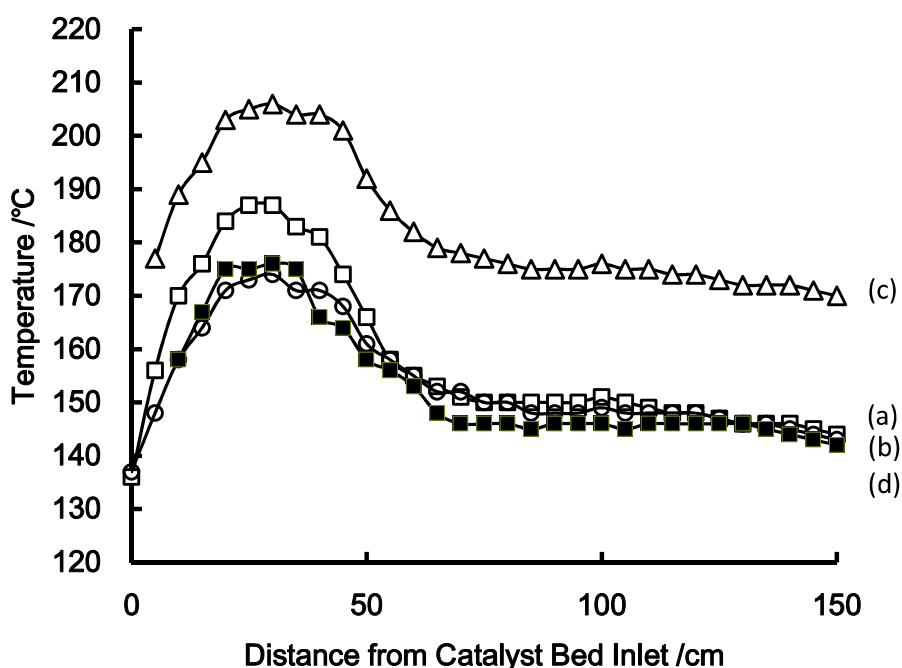


Fig. 2-6 Change of relative catalytic activity (open circle) and relative selectivity (solid circle) accompanied with the variation of HTF temperature and H<sub>2</sub>/CPD shown as bar graphs in performance test



**Fig. 2-7** Temperature profiles of reactor in the case of spent catalyst performance test at (a) T.O.S. = 20 hrs. , (b) T.O.S. = 52 hrs. , (c) T.O.S. = 100 hrs. and (d) T.O.S. = 300 hrs.

相対活性と相対選択率の挙動をみると、相対選択率は T.O.S.が 30 時間の段階まで上昇し、その後はほぼ一定の値をとっているのに対し、相対活性は T.O.S.が 30~76 時間の間に急激に低下している。その後、熱媒温度と  $H_2/CPD$  比の調整により、0.99 程度まで回復するものの、T.O.S.が 125 時間前後の段階から急激に低下しはじめ、運転終了時までその傾向は変わらなかった。このとき、相対選択率の顕著な低下が認められなかったことから、T.O.S.が 125 時間以降の運転では、主反応に有効な活性点の単純な減少が起こっていることが示唆された。また、76 時間以降の運転では、 $H_2/CPD$  比と熱媒温度の両方を上昇させることで、相対活性が 0.99 前後まで回復しているが、T.O.S.が 150 時間以降の運転では、熱媒温度を低下させたにも関わらず、相対活性の低下曲線に顕著な不連続点が認められない。熱媒温度が  $170^\circ C$  のときの対数平均反応管内温度は  $187^\circ C$ 、熱媒温度を  $140^\circ C$  に下げた際の対数平均反応管内温度は  $157^\circ C$  であった。もしこの運転が反応律速領域であるならば、対数平均反応管内温度が  $30^\circ C$  低下すれば、熱媒温度変更後に急激な相対活性の低下が起こることになる。しかしながら、今回の実験では熱媒温度を下げても、急激な相対活性の低下が認められなかった。これらのことから、この実験は反応律速領域ではなく、拡散律速領域で運転されていると考えられる(相対活性は 0.97 から 0.92 に低下しているが、反応律速であれば、相対活性はもっと急激に低下すると考えられる)。一方、相対選択率は、ほぼ一定に保たれている。これらの

現象から、触媒表面上の有効活性点密度が経時的に緩やかに減少し、反応基質である CPD や反応剤である水素が有効活性点に到達する確率が、相対的に低下していると考えられる。

一方、温度分布の経時変化を見ると、新品触媒の連続運転時の挙動と異なり、温度分布そのものの顕著な変化は認められない。このことは、触媒の活性低下（有効活性点数の減少）が触媒層全体で進行していることを示唆している。この現象と相対活性及び相対選択率の経時変化の挙動と考え合わせると、触媒層全体で何等かの原因による有効活性点数の経時的な減少が起こっているものと考えられる。この挙動は、相対活性と相対選択率の変化が連動する T.O.S.が 110 時間までの挙動と明らかに異なっている。

選択水素化に使用される Pd 系触媒として、リンドラー触媒が広く知られている。この触媒は、アセチレン類を選択水素化して、オレフィンへ変換する際に広く用いられる。リンドラー触媒は 5 %Pd/CaCO<sub>3</sub> 触媒に、部分被毒物質として Pb を添加することによって、アルケンの水素化を抑制する様に設計されている。

一連の検討結果では、Hot Spot の消失前後で触媒活性変動のメカニズムが大きく変化していることが示唆された。相対活性と相対選択率の変動の挙動を考えると、Hot Spot 消失までは、反応器入口から出口に向かって、オレフィンの水素化サイトが経時的に被毒され、オレフィンの水素化サイトが著しく減少したと考えることができる。一方、Hot Spot 消失後は、相対選択率が殆ど変化せず、相対活性のみが経時的に低下していることから、主反応の活性サイトが、経時的に減少していると考えられる。従って、Hot Spot 消失前の運転では、リンドラー触媒製造時の、Pb による選択的被毒と同様の現象により、副反応を促進する活性サイトが選択的に被毒されている可能性が示唆された。

### 2.3.3 up-DCPD を使用した触媒性能の経時変化の検討

Table 2-2 に示した通り、工業的に入手可能な DCPD は複数種あり、それぞれ純度が異なる。触媒性能の経時変化への、DCPD 純度の影響を確認するために、up-DCPD を原料として、ベンチリアクターによる連続運転を行った。反応条件は、熱媒温度を 140°C とした以外は、Table 2-1 記載の条件とした。相対活性と相対選択率の経時変化を Fig. 2-8 に、Hot Spot 位置の経時変化を Fig. 2-9 に示す。

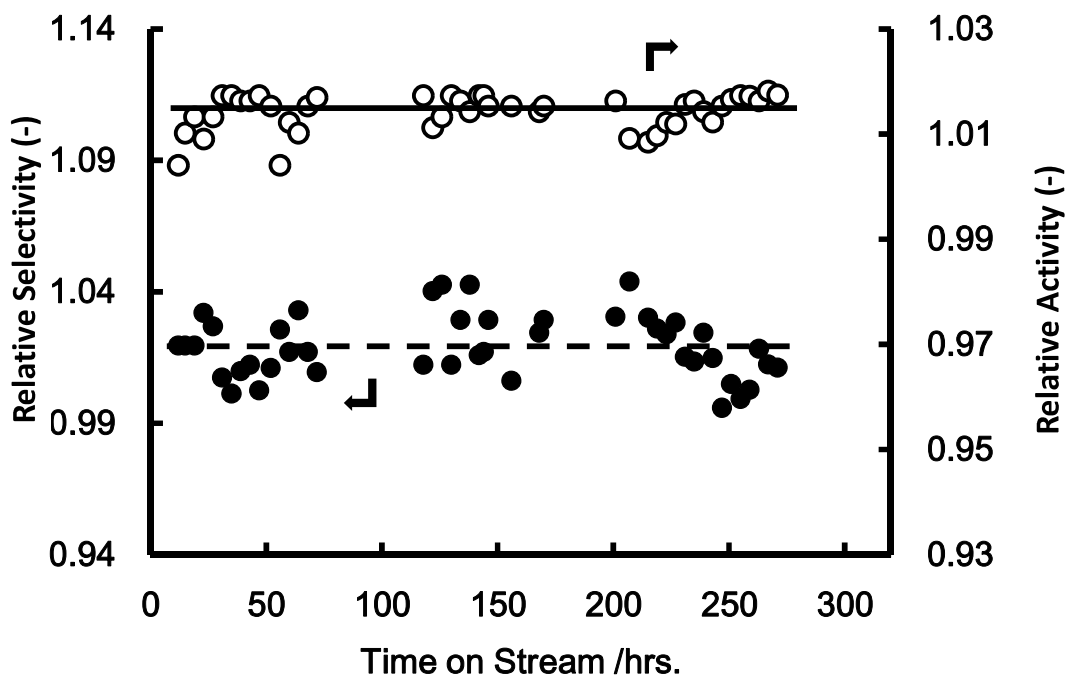


Fig. 2-8 Change of relative catalytic activity (solid line) and relative selectivity (break line) in the case of using up-DCPD as feed stock

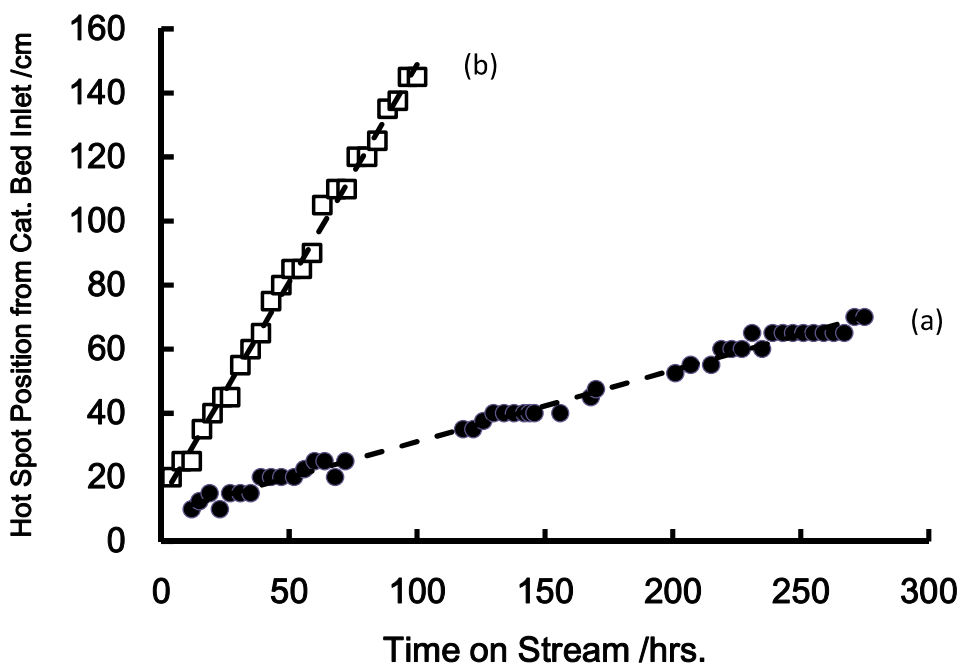


Fig. 2-9 Hot spot position from the inlet of catalyst bed as a function of time when (a) up-DCPD and (b) DCPD-1 are applied as feed stock

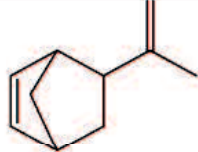
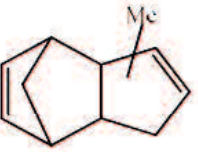
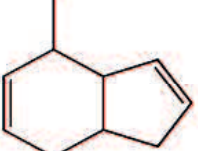
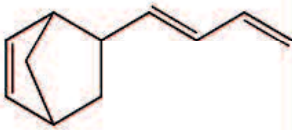
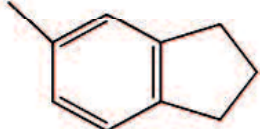
相対活性と相対選択率の経時変化を見ると、相対選択率に若干のバラツキが認められるものの、顕著な相対活性低下は認められなかった。また、Hot Spot 位置の移動速度も DCPD-1 を原料とした場合と比較して約 1/6 となっている (DCPD-1 使用時の移動速度は 1.36 cm/h、up-DCPD 使用時の移動速度は 0.22 cm/h)。これらのことから、原料中の不純物が触媒性能の経時変化に影響を与えていることが示唆された。

DCPD は、エチレンクラッカーで生成する C<sub>5</sub> 留分(C<sub>5</sub>F)からの蒸留回収 (CPD の二量化工程を含む) で製造されている<sup>38)</sup>。純度は、蒸留回収工程の運転条件により決まり、不純物の種類は原料の C<sub>5</sub>F の組成によって決まる。従って、CPD の選択水素化における、原料の差による性能変化の挙動差の原因を解明するためには、Table 2-2 記載の二種類の DCPD 中に含まれる不純物の詳細解析をそれぞれ行い、その結果に基づいて触媒性能変動要因を解明する必要がある。前項でも述べた通り、DCPD-1 を用いた Hot Spot 消失前の運転では、オレフィンの水素化サイトのみが経時的に減少している可能性があることから、原料中の不純物が、オレフィンの水素化サイトを被毒する機能をもっているか否かを詳細に検討し、異なる触媒劣化のメカニズムを明らかにしていく必要がある。

#### 2.3.4 原料中の不純物の比較

Pd 系触媒の活性低下はシンタリングによる分散度の減少、ケイ素化合物、硫黄化合物、ハロゲン、重金属による被毒等で進行する<sup>36)</sup>。本検討における触媒性能変化の原料による差は、反応温度や H<sub>2</sub>/CPD 比の運転条件がほぼ同一であることからシンタリングによるものとは考えにくい。また、エチレンクラッカーにおいて、C<sub>5</sub>F を回収するまでの工程を考えた場合、重金属やハロゲン、ケイ素化合物が混入することが無いことから<sup>39)</sup>、DCPD にこれらの化合物が混入して、触媒を被毒するとは考えにくい。そこで Table 2-2 記載の DCPD-1 と up-DCPD について、主な不純物と硫黄含有量を測定した。結果を Table 2-5 に示す。

Table 2-5 Impurities in DCPD-1 and up-DCPD

No.	Impurity Formula	Content (GC %)	
		DCPD-1	up-DCPD
1		2.50	0.60
2		0.60	n.d.
3		0.50	0.10
4		0.10	n.d.
5		0.20	n.d.
Sulfur Content (wt.ppm)		3.0	0.6
Purity (GC %)		95.0	99.0

この結果を見ると、DCPD-1 中にはノルボルネン骨格やジオレフィン側鎖を持つ化合物(No.1、No.2、No.4)が、up-DCPD に比べて多く含まれている。また、DCPD-1 中の硫黄含有量は、up-DCPD の6倍である。これらの結果から、原料の違いによる Hot Spot 移動速度の差は、ヨークの蓄積又は含硫黄化合物による被毒の速度差による可能性が示唆された。

ヨークの蓄積は、炭化水素の分解による直接的な蓄積や<sup>40)</sup>、触媒表面の酸点によるカルボカチオン生成を経由する不純物の多量化による蓄積によって進行するが<sup>41)</sup>、本検討での運転条件を考慮すると、炭化水素の分解による直接的なヨーク蓄積は考えにくい。

一方、カルボカチオン経由のコーク蓄積は、固体酸触媒を用いた反応で起こりやすい現象であるが、本検討で使用している触媒の担体が固体酸として機能する $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ であることから、カルボカチオン経由のコーク蓄積は十分考えられる。

含硫黄化合物による劣化については、硫化パラジウムの生成による永久被毒と、含硫黄化合物の触媒表面への強吸着の二つのパスが考えられる。後者の機構で活性低下しているのであれば、空気雰囲気下での焼成処理により活性が回復する可能性がある。

### 2.3.5 DCPD-1 を原料とした使用済み触媒の状態に関する検討

前項までで述べた通り、DCPD-1 を原料としたベンチリアクターによる検討では、一旦 Hot Spot が消失した触媒を抜出して混合し、再充填して 300 時間の連続運転を行った。再充填後の運転では、未使用触媒を使用した運転初期と同様に反応管内に温度分布が観測されており、300 時間後もプロファイルの顕著な変化は認められなかった。これは触媒が完全に失活しておらず、積分管型の反応形態になっていることによる。一方、触媒の劣化は、劣化要因によっては温度によって進行速度が大きく異なる。そこで、再充填後の温度の違いによる劣化度合いの違いを確認することを目的として、DCPD-1 を原料として通算 418 時間の連続運転を行った触媒（以下 DCPD-1-Spt.）を、触媒層を 5 分割して抜出し、触媒の物性測定を行った。運転終了時の温度分布と触媒の抜き出し位置を Fig. 2-10 に、物性測定の結果を Table 2-6 にそれぞれ示す。



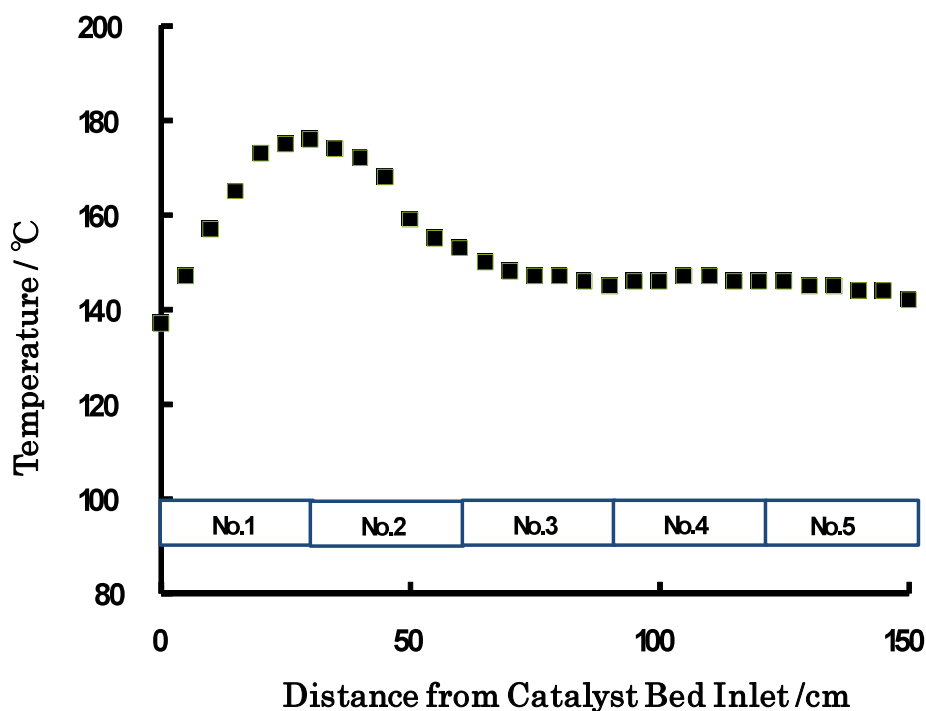


Fig. 2-10 Final temperature distribution of reactor in long run test using DCPD-1 as feed stock with sampling position of DCPD-1-Spt.

Table 2-6 Results of characterization for DCPD-1-Spt.

Sample	Pore Volume (ml/g)	Carbon Content (wt. %)	Sulfur Content (wt. %)	S.S.A (m <sup>2</sup> /g)	Metal S.S.A (m <sup>2</sup> /g-Pd)
No.1	0.25	9.40	0.020	95	59
No.2	0.24	7.80	0.030	95	61
Spt. Cat. No.3	0.26	8.17	0.040	98	62
No.4	0.27	7.96	0.040	88	60
No.5	0.28	7.18	0.040	102	63
Average	0.26	8.10	0.034	96	61
Virgin Cat.	0.40	0.18	n.d.	127	288

物性測定の結果をみると、若干のバラツキはあるものの、各層の測定結果に顕著な差が認められない。従って、DCPD-1-Spt.は各層が万遍なく状態変化を起こしていると考えられる。特に温度負荷が高かったと考えられる No.2 の部分の測定結果と他の部分の測定結果に顕著な差が認められないことから、少なくとも再充填後の運転では温度による状態変化速度の差は無かったと考えられる。また、再充填後に 300 時間の運転を

行っているにも関わらず、各層の炭素含有量と硫黄含有量に顕著な差が認められないことから、炭素分及び硫黄分の含有量はほぼ飽和値に達していると考えられる。

Table 2-2 に示した通り、DCPD-1 中には硫黄が 3 ppm 含まれている。一方、DCPD-1 Spt.の通算運転時間は 418 時間である。418 時間の運転で触媒層に供給された全硫黄量を計算すると、0.63 g (0.020 mol)となる。ここで充填された触媒量と Table 2-6 で示した硫黄含有量の平均値から触媒層に含まれる硫黄量を概算すると、0.19 g (0.006 mol)となる。これらのことから、供給された硫黄分の約 30 %が触媒層に残留していると考えられることができる。ここで、Pd 原子に硫黄原子が 1:1 の原子比で直接吸着して被毒されるケースを想定し、硫化パラジウム(PdS と仮定)の生成量を被毒の進行度合いの指標として考察を進める。触媒層に残留した硫黄が全て PdS に変換されたと仮定すると、生成した PdS の量は 0.83 g (0.006 mol)と計算される。これに対して触媒層に含まれる Pd が全て PdS になったとすると、3.67 g (0.027 mol)の PdS が生成する。従って、触媒層に含まれる硫黄が全て PdS に変換されていた場合、最大でも触媒層に含まれる Pd の 22.6 %しか PdS に変換されないことになる。これらのことから触媒中に含まれる全ての Pd が硫化物に変換され永久被毒された訳では無いと考えるのが妥当である。このことは反応終了時における相対活性が約 0.92 であったことから裏付けられる。

一方、炭素分及び硫黄分が顕著に触媒層に残留していること、比表面積、金属比表面積及び細孔容積がいずれも減少していることから考えて、劣化した触媒では吸着物による細孔閉塞が起こっており、これが触媒活性低下の直接的な要因になっていると考えられる。

### 2.3.6 触媒の状態変化の課程に関する検討

DCPD-1-Spt.は前項で述べた通り、通算 418 時間の連続運転を行った後の触媒であり、運転初期における触媒の状態変化が完結したものである。これに対して、up-DCPD を原料とした連続運転では、運転時間が 275 時間においても Hot Spot は消失していない。従って、up-DCPD を原料とした連続運転後の触媒（以下 up-DCPD-Spt.）は状態変化の途上にある触媒であると考えられる。そこで触媒の状態変化の課程を解明することを目的として、up-DCPD-Spt.を、触媒層を 5 分割して抜き出し、触媒の物性測定を行った。運転終了時の温度分布と触媒の抜き出し位置を Fig. 2-11 に、物性測定の結果を Table 2-7 にそれぞれ示す。

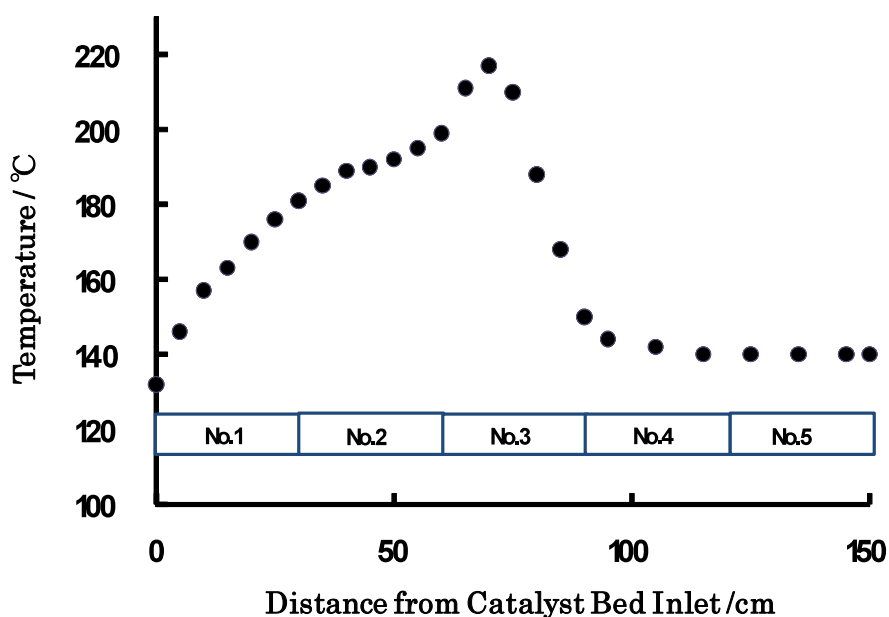


Fig. 2-11 Final temperature distribution of reactor in long run test using up-DCPD as feed stock with sampling position of up-DCPD-Spt.

Table 2-7 Results of characterization for up-DCPD-Spt.

Sample	Pore Volume (ml/g)	Carbon Content (wt. %)	Sulfur Content (wt.%)	S.S.A (m <sup>2</sup> /g)	Metal S.S.A (m <sup>2</sup> /g-Pd)
No.1	0.26	16.95	0.044	70	124
No.2	0.32	8.41	0.043	109	197
Spt. Cat. No.3	0.32	9.52	0.001	99	236
No.4	0.31	11.04	0.001	108	242
No.5	0.34	8.49	0.001	116	248
Average	0.31	10.88	0.018	100	209
Virgin Cat.	0.40	0.18	n.d.	127	288

物性測定の結果をみると、Hot Spot より反応管入口側に近い部分 (No.1) は、硫黄分の含有量が高く、比表面積、細孔容積及び金属比表面積の減少が顕著である。これに対して、炭素分の含有量は全てのサンプルで 8 wt. %以上の値を示しており、Table 6 に示した DCPD-1-Spt. の炭素含有量の平均値とほぼ一致している。また、DCPD-1-Spt.(No. 1~No. 5 の混合物)の EXAFS 測定では、Pd-S 結合に由来するスペクトルが検出された。これらのことから、触媒層の入口側から含硫黄化合物が選択的に吸着し、徐々に細孔閉塞と金属比表面積の減少が進行していると同時に、わずかではあるものの、Pd の硫化が進行しているものと結論付けた。

### 2.3.7 触媒の再生処理

前項の検討で明らかになった通り、使用済み触媒中の Pd は一部硫化物に変換されている可能性があるものの、金属 Pd が相当量残っていることが示唆された。また、Pd と硫黄の物質収支の概算結果から、生成した硫化物が PdS であると仮定すると、最大でも触媒中に存在する Pd の約 23 %しか PdS に変換されていない可能性が示唆された。しかしながら、一連の物性測定は PdS そのものを定量し得るものではない。また、使用済み触媒（特に DCPD-1-Spt.）の金属比表面積が著しく減少していることから、Pd のシンタリングによる活性低下も否定できない。更に炭素含有量が著しく増大し、且つ細孔容積が減少していることから、細孔閉塞による活性低下が起こっている可能性もある。これらの劣化要因の中で、含硫黄化合物が直接的な被毒物質となり得る活性低下要因は、Pd の硫化物生成と、含硫黄化合物による細孔閉塞である。

含硫黄化合物による細孔閉塞や活性点被覆が活性低下の主要因であるならば、空気中での高温焼成で主として炭素分を除去することにより触媒活性は回復することになる。これに対して、Pd 硫化物の生成や Pd のシンタリングが活性低下の主要因であるならば、空気中の高温焼成による活性回復は見込めない。

PdS は融点が 950°C であり、硝酸にのみ溶解することから<sup>42)</sup>、触媒層で生成した PdS は、アルカリ洗浄処理では除去できないと考えられる。

一方、反応中にシンタリングが進行して金属表面積が低下しているのであれば、DCPD-1-Spt.には Pd 粒子が存在していると考えられる。Volter らは、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒上の Pt のシンタリング及び再分散の機構について詳細な検討を行っており<sup>43)</sup>、一旦結晶として凝集した Pt は塩素等の錯形成成分が存在しないと再分散が進行しないとしている。また、Yasui らは、エチレンからの酢酸ビニル合成における Pd 触媒の凝集挙動について検討を行い<sup>44)</sup>、Pd の凝集は酢酸パラジウムの生成を経由するとしている。いずれの検討例でも、凝集または再分散が進行する際には、錯体を経由していることから、空気中での高温処理やアルカリ洗浄により、反応中に凝集した Pd が錯体を形成するとは考えにくい。

そこで、DCPD-1-Spt.の 5 つのサンプルを全て混合し、実験項に記載した洗浄処理 (Regeneration A)、焼成処理 (Regeneration B) を使用済み触媒に対してそれぞれ行った。また二つの再生処理の相乗効果の有無を確認するために、使用済み触媒を洗浄処理した後に、焼成処理を行った (Regeneration C)。それぞれの再生処理触媒の物性測定結果を Table 2-8 に示す。

Table 2-8 Results of characterization for DCPD-1-Spt. after regeneration

Sample	Pore Volume (ml/g)	Carbon Content (wt. %)	Sulfur Content (wt.%)	S.S.A (m <sup>2</sup> /g)	Metal S.S.A (m <sup>2</sup> /g-Pd)
No Regeneration (DCPD-1-Spt.)	0.26	8.10	0.034	96	61
Regeneration A	0.30	6.49	0.016	100	182
Regeneration B	0.38	0.07	0.035	117	200
Regeneration C	0.40	0.04	0.006	125	208
Virgin Cat.	0.40	0.18	n.d.	127	288

Regeneration A 触媒（洗浄処理）では硫黄含有量がほぼ半減し、金属比表面積が未使用触媒の 63 %程度まで回復しているのに対し、炭素含有量は 20 %程度しか減少していない。一方、Regeneration B 触媒（焼成処理）では、炭素含有量が未使用触媒のレベルまで減少し、比表面積が未使用触媒の 92 %、金属表面積が未使用触媒の 69 %まで回復しているのに対し、硫黄含有量の低減は認められない。更に Regeneration C 触媒（洗浄処理+焼成処理）では、いずれの測定項目でも物性の顕著な回復効果が認められた。

前述した通り、触媒の劣化要因としては、硫化パラジウムの生成による永久被毒、シタリングによる活性低下、細孔閉塞による活性低下の 3 つが考えられる。これらの劣化要因の中で、PdS の生成による永久被毒については、アルカリ洗浄処理 (Regeneration A) 及びアルカリ洗浄処理と焼成処理の二段処理 (Regeneration C) による硫黄含有量の大幅な低下から、主たる活性低下要因では無いと考えられる。次にシタリングによる活性低下についてであるが、いずれの再生処理でも金属比表面積が回復していることから主要因とは考えにくい。

一方、焼成処理 (Regeneration B) 及びアルカリ洗浄処理と焼成処理の二段処理 (Regeneration C) により、炭素含有量が未使用触媒と同等のレベルまで低減している。従って、これらの再生触媒の活性評価を行い、活性が未使用品と同等レベルまで回復していたならば、活性低下の主たる要因は炭素堆積による細孔閉塞であると考えられることができる。

### 2.3.8 再生触媒の活性評価

前項に記載した再生触媒の性能評価を 2.2.4 記載の方法で行った。再生触媒の性能評価に先立ち、未使用品触媒の性能評価を行い、初期 CPD 転化率を相対活性=1、初期 CPE 選択率を相対選択率=1 と定義し、それぞれの再生触媒の相対活性、相対選択率評価の指標とした。性能評価によって得られた、未使用品触媒に対する再生触媒の性能指標を Table 2-9 に示す。

Table 2-9 Comparison of performance index among the regenerated catalysts

	Relative Activity (-)	Relative Selectivity (-)
No Regeneration (DCPD-1-Spt.)	0.83	1.16
Regeneration A	1.01	0.94
Regeneration B	1.01	0.96
Regeneration C	1.02	0.96
Virgin Cat.	1.00	1.00

これらの結果を見ると、いずれの再生触媒も相対活性が未使用品のレベルまで回復し、相対選択率が若干低下していることが判る。これらの結果とキャラクタリゼーションの結果を基に相対活性と相対選択率の関係をプロットしたものを Fig. 2-12 に、炭素含有量と相対活性の関係をプロットしたものを Fig. 2-13 にそれぞれ示す。

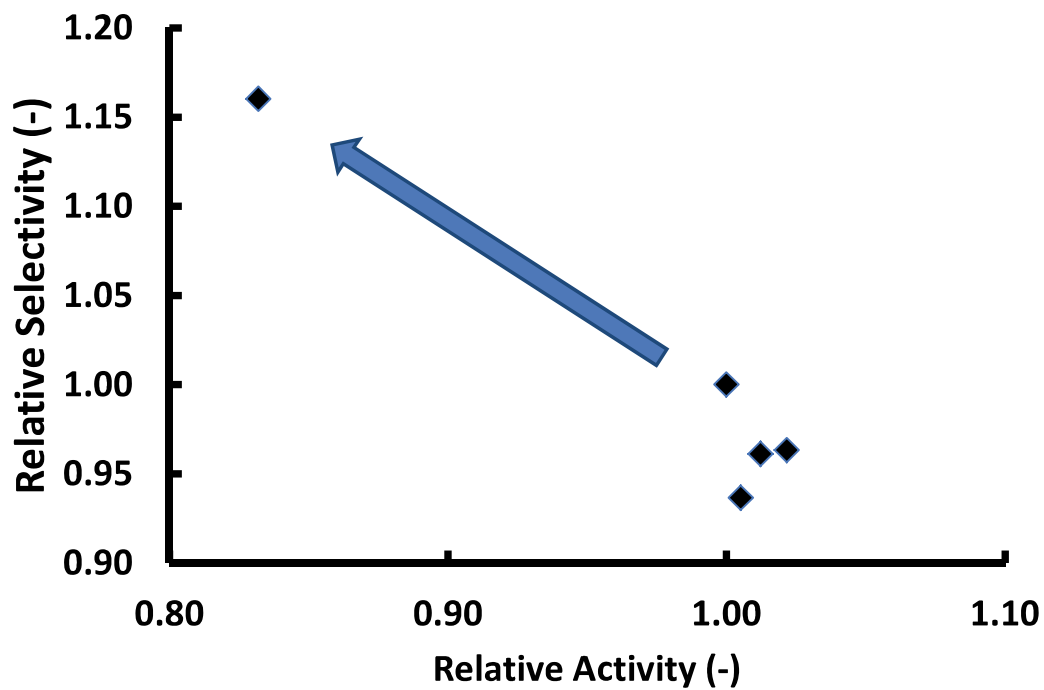


Fig. 2-12 Relationship between relative activity and relative selectivity in performance test of regenerated catalysts

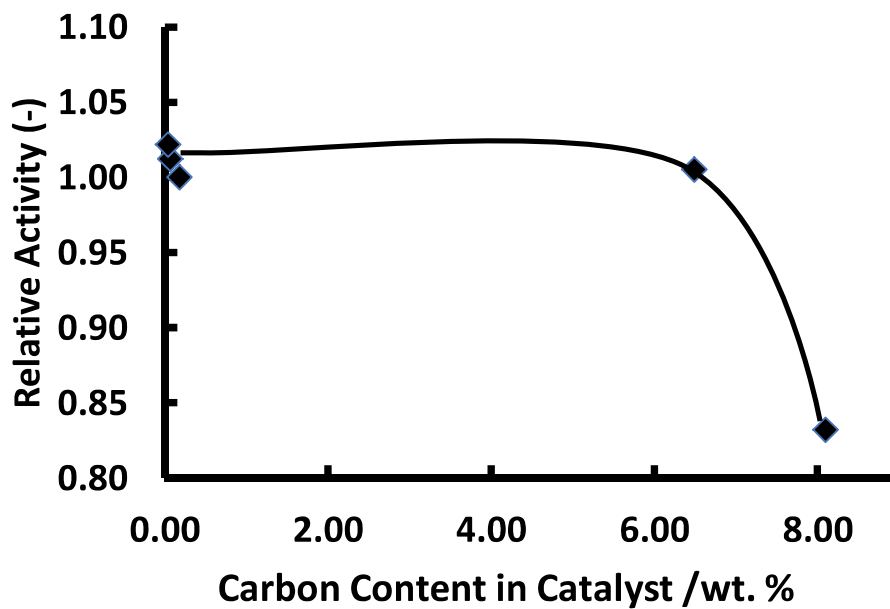


Fig. 2-13 Relationship between carbon content and relative activity of regenerated catalysts

相対活性と相対選択率の関係を見ると、相対活性の低下に伴い相対選択率が上昇していると考えられる。同様の傾向は、2.3.1 に記載した連続運転における反応成績の経時変化でも確認されている。選択率低下の主要因は CPE の水素化による CPA の生成であることから、相対活性の低下に伴い、過水添に寄与する活性サイトが相対的に減少していると考えられる。

一方、炭素含有量と相対活性の関係をみると、炭素含有量が 6 %～8 % の領域で、急激に相対活性が低下している。もし触媒上への炭素の蓄積が触媒表面上で万遍なく一律に起こっているのであれば、このような不連続な活性低下が起こるとは考えにくい。また、2.3.1 に記載した Hot Spot の挙動と活性低下の挙動が、必ずしも一致していないという事実を考え合わせると、触媒表面上への炭素蓄積の機構が連続運転中のある段階で大きく変化していると考えられることができる。

DCPD-1 を原料とした連続運転時における Hot Spot 移動速度(1.36 cm/h)と、up-DCPD を原料とした連続運転時における Hot Spot 移動速度(0.224 cm/h)を比べると 6 倍程度 DCPD-1 を原料とした連続運転時の移動速度の方が速い。また、DCPD-1 中の硫黄濃度(3.0 wt. ppm)は、up-DCPD 中の硫黄濃度(0.6 wt. ppm)の 5 倍であり、その比率は、Hot Spot 移動速度の比と概ね一致する。更に、DCPD-1-Spt.中の硫黄濃度の平均値(0.034 wt. %)は、up-DCPD-Spt.の Hot Spot が通過した部分のサンプル(No.1, No.2)の硫黄濃度の平均値(0.0435 wt. %)と概ね一致している。これらのことから、初期の炭素蓄積には原料中に含まれる含硫黄化合物が寄与していると考えられる。もし原料中の含硫黄化合物が一定の構造を持つ有機化合物であり、反応初期にそれらの化合物が優先的に触媒表面上に蓄積されるのであれば、使用済み触媒及び再生触媒の炭素濃度と硫黄濃度の間に関係があると考えられる。そこで、使用済み触媒及び再生触媒の中で焼成処理を行っていないものについて、炭素濃度と硫黄濃度の関係をプロットした。焼成処理を施した触媒を除外したのは、含硫黄化合物由来の炭素分も焼成処理により消失している可能性があることによる。結果を Fig. 2-14 に示す。



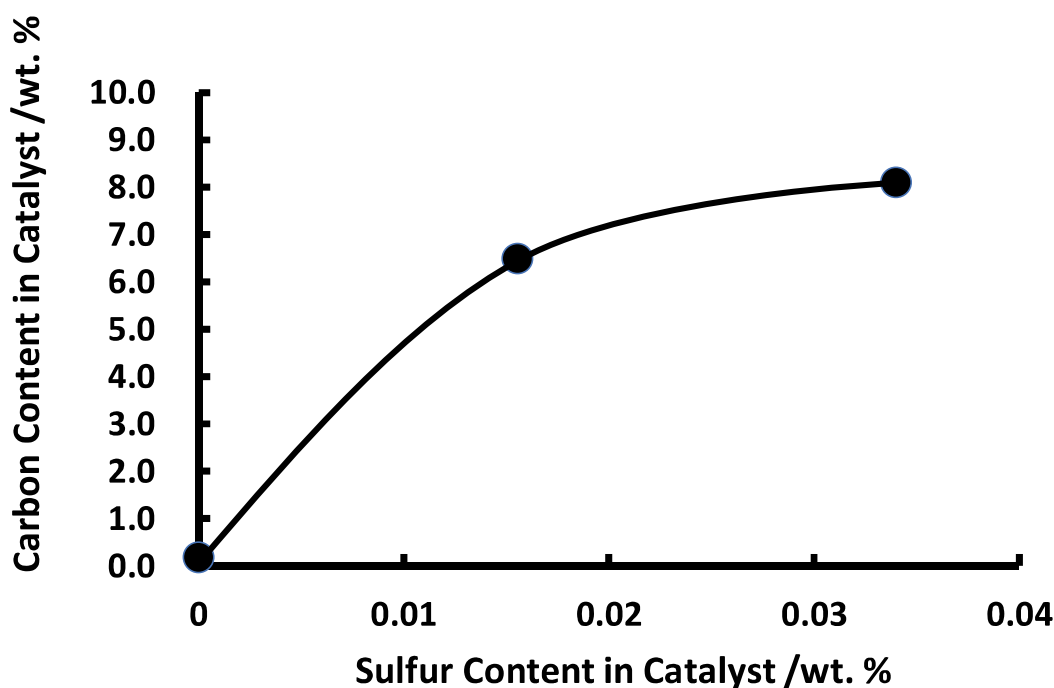


Fig. 2-14 Relationship between Sulfur Content and Carbon Content of Regenerated Catalysts (Including Spt. Catalyst and Virgin Catalyst)

この結果をみると、硫黄濃度が 0.016 wt. %程度の領域（炭素濃度が 6.5 wt. %程度の領域）から硫黄濃度に対する炭素濃度の比が減少している。このことは逆に言えば硫黄濃度が 0.016 wt. %の領域から、硫黄が炭素よりも選択的に触媒上に堆積しやすくなると考えられる。

2.3.1に記載した通り、DCPD-1を原料として100時間運転を行った際には、Hot Spotが消失するまで触媒性能に大きな変化は認められなかった。一方、この運転に使用した触媒を抜出再充填を行って更に運転を継続すると、相対選択率に顕著な変化は認められず、相対活性のみが低下した。この事実を考え合わせると Hot Spot の移動に現れる触媒性能変化は、触媒への含硫黄化合物の初期の堆積によるものであり、その後の相対活性の低下は主反応に寄与する活性サイトへの含硫黄化合物の選択的な堆積によって起こっていると考えられる。

次に、再生触媒の性能経時変化を確認した。性能経時変化の評価は Fig. 2-2 に記載した反応装置を用い、Table 2-3 に記載した反応条件で行った。相対活性及び相対選択率の基準値は、前述の一次評価と同様に、未使用品触媒の初期 CPD 転化率を相対活性=1、初期 CPE 選択率を相対選択率=1 と定義した。相対活性の経時変化を Fig. 2-15 に、相対選択率の経時変化を Fig. 2-16 にそれぞれ示す。

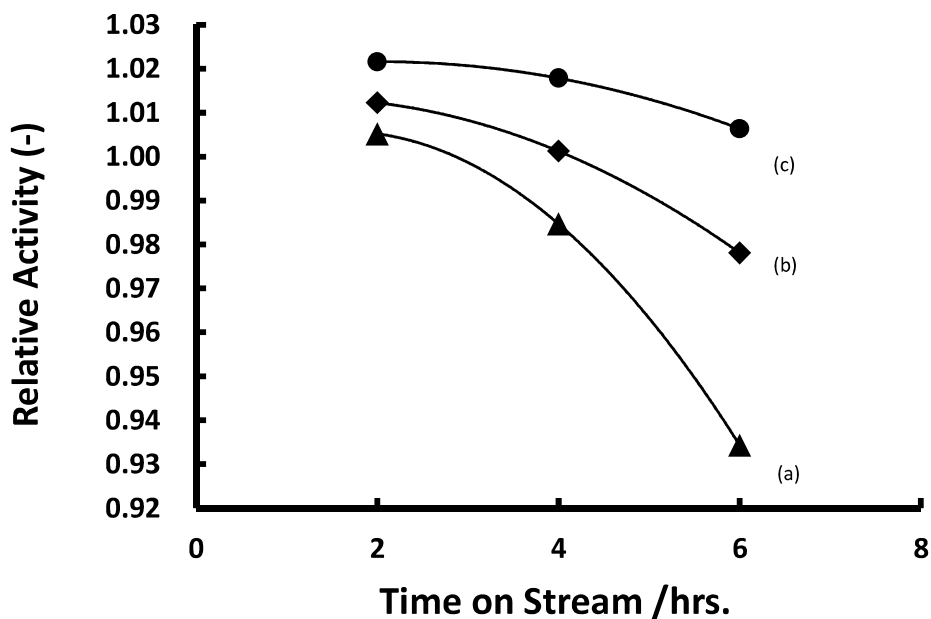


Fig. 2-15 Time change of relative catalytic activity of selective hydrogenation of CPD to CPE over regenerated catalysts ((a): Regeneration A, (b): Regeneration B, (c): Regeneration C)

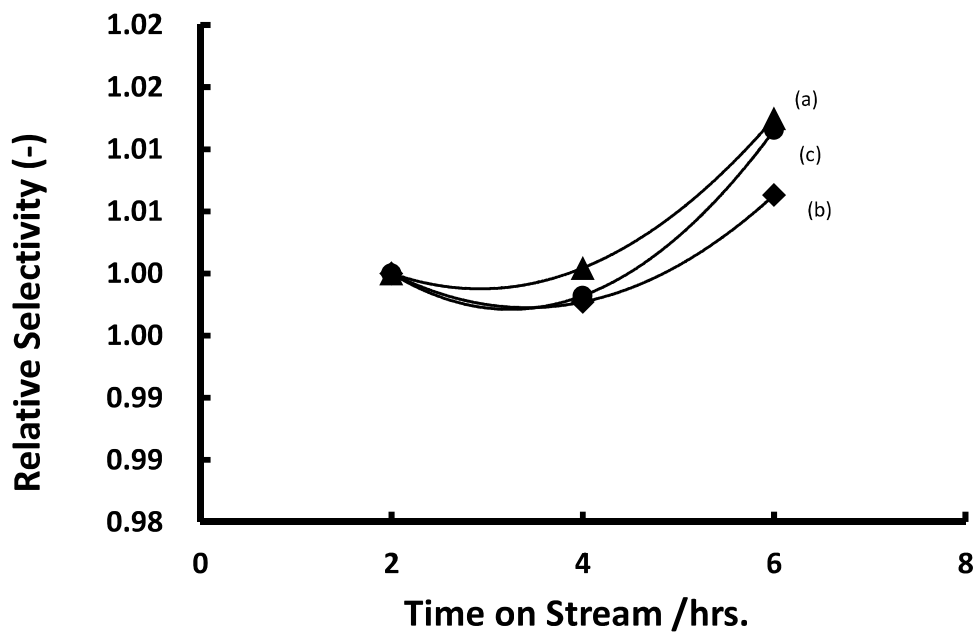


Fig. 2-16 Time change of relative selectivity of selective hydrogenation of CPD to CPE on regenerated catalysts ((a): Regeneration A, (b): Regeneration B, (c): Regeneration C)

相対活性低下速度の序列は再生処理 A（洗浄処理）＞再生処理 B（焼成）＞再生処理 C（洗浄＋焼成）となった。特に再生処理 A を施した触媒の活性低下速度は、他の再生触媒より大きい。これに対して相対選択率に大きな差は認められなかったが、再生処理 A を施した触媒の相対選択率が僅かに高い値で推移した。再生処理 C を施した触媒と再生処理 B を施した触媒は、共に炭素含有量が新品触媒のレベルまで低減されているのに対し、再生処理 B の触媒の硫黄含有量は、未処理の使用済み触媒と同等のレベルである。

一方、再生処理 A を施した触媒の硫黄含有量は、使用済み触媒の半分程度まで低減されているにも関わらず、相対活性の低下速度が大きいことから、触媒中の硫黄含有量と触媒活性に直接的な関係があるとは考えにくく、むしろ炭素含有量と触媒活性に直接的な関係があると考えられる。更に、再生処理 C を施した触媒では炭素含有量と硫黄含有量が共に大幅に低減していることから、触媒上に堆積したある一定の硫黄／炭素比を持った含硫黄化合物が、洗浄処理と焼成処理によって除去された可能性がある。また細孔容積、比表面積、金属比表面積を見ると、その回復度は再生処理 C（洗浄＋焼成）＞再生処理 B（焼成）＞再生処理 A（洗浄処理）となっている。

これらのことから、活性低下の要因となる含硫黄化合物の触媒上への堆積により、細孔容積、比表面積、金属比表面積が低下し、活性サイトが含硫黄化合物によって覆われることにより触媒活性の低下が進行することが示唆された。また、活性低下を起こした触媒中の含硫黄化合物は、洗浄処理と焼成処理によって除去することが可能であり、触媒活性も未使用触媒レベルまでの回復が可能であることが明らかとなった。

### 2.3.9 HDCP を用いた触媒寿命の検証

前項までの検討で、触媒の被毒物質がある一定の硫黄／炭素比を持った含硫黄化合物である可能性が示唆された。含硫黄化合物が触媒活性低下の直接的な原因であるか否かを検証するために、含硫黄化合物を含まない（1 ppb 未満）HDCP を原料として使用した寿命試験を行った。触媒寿命の検証は Fig. 2-2 に記載した反応装置を用い、Table 2-3 に記載した反応条件で行った。相対活性と相対選択率の経時変化を Fig. 2-17 に、Hot Spot の位置の経時変化を Fig. 2-18 にそれぞれ示す。

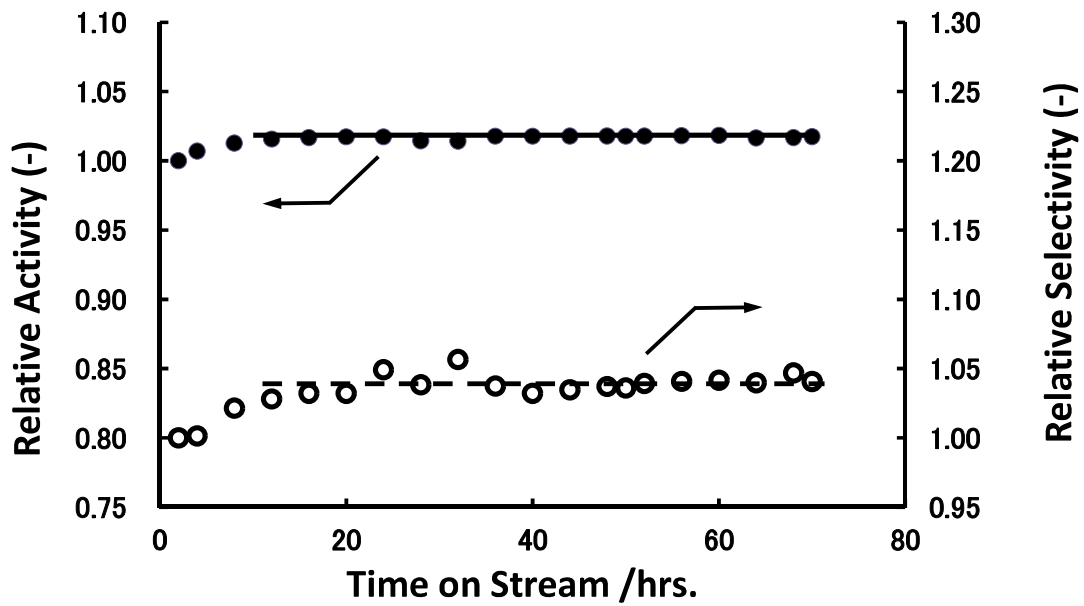


Fig. 2-17 Time change of relative catalytic activity (solid line) and relative selectivity (break line) in the case of using HDCP as feed stock under accelerated life test condition

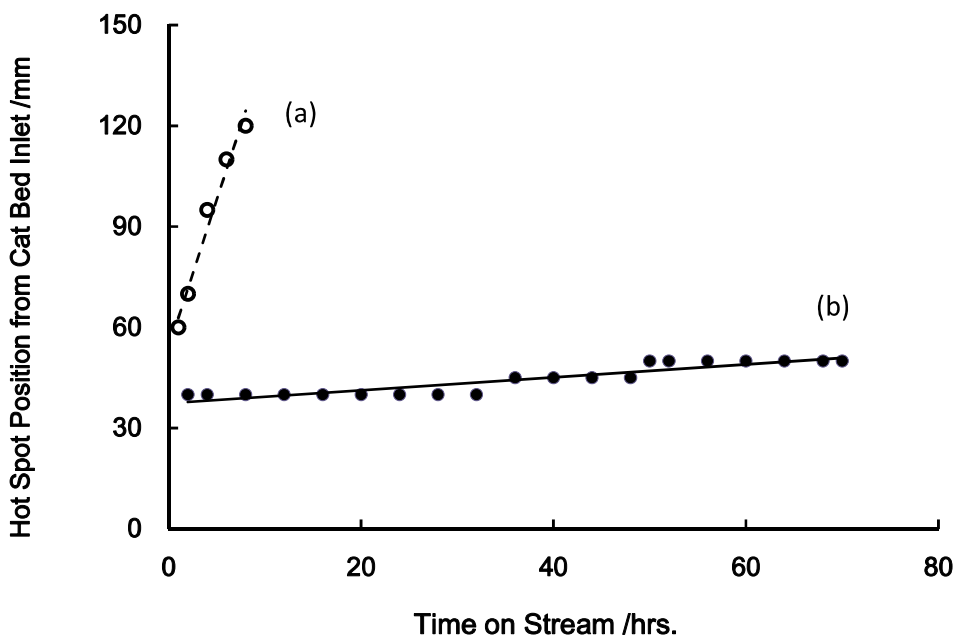


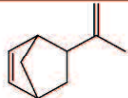
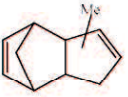
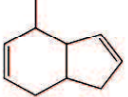
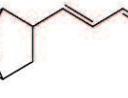
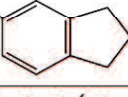
Fig. 2-18 Hot spot position from the inlet of catalyst bed as a function of time when (a) DCPD-1 and (b) HDCP are applied as feed stock under accelerated life test condition

70 時間の加速寿命試験において、誘導期と思われる T.O.S.=8 hrs.以降は、相対活性並びに相対選択率共にほぼ一定値を示した。また、Hot Spot の位置は 70 時間の運転で 10 mm (触媒層全長の 6.7 %) しか移動していない (DCPD-1 を原料とした場合には、8 時間で 60 mm 移動している)。これらの結果から、含硫黄化合物を除去することにより、触媒活性が維持されると共に、Hot Spot の移動速度を大幅に低減できることが実証された。

### 2.3.10 DS-DCPD-1 を用いた触媒寿命の検証

前項の検討で、含硫黄化合物を 1ppb 未満まで低減した HDCP を原料とすることにより、触媒活性の低下を抑制できることが明らかになった。Table 2-10 に各原料の主たる不純物と硫黄濃度を、DS-DCPD-1 の測定結果と併せて示す。

Table 2-10 Differences of impurities and purity among used DCPDs as feed stocks

No.	Impurity Formula	Content (GC %)			
		DCPD-1	up-DCPD	HDCP	DS-DCPD-1
1		2.50	0.60	0.07	2.00
2		0.60	n.d.	n.d.	0.70
3		0.50	0.10	0.05	0.40
4		0.10	n.d.	n.d.	0.07
5		0.20	n.d.	n.d.	n.d.
Sulfur Content (wt.ppm)		3.0	0.6	n.d.	n.d.
Purity (GC %)		95.0	99.0	99.7	96.0

これらの測定結果をみると、HDCP は主たるジオレフィン系不純物も up-DCPD に比べて No.1 の化合物が約 88 %、No.3 の化合物が約 50 %、それぞれ低減されており、純度も 99.7 %に達している。これらのことから、HDCP を原料とした試験結果のみでは、活性低下の主要因が含硫黄化合物とジオレフィン系不純物のどちらであるのかが不明確である。

一方、DS-DCPD-1 の測定結果を見ると、ジオレフィン系不純物濃度は No.5 の化合物を除いて、ほぼ DCPD-1 と同等となっているのに対し、硫黄濃度は HDCP と同様に

検出限界以下となっている。もし DS-DCPD-1 を原料として用いても、活性低下が起こらなければ、活性低下の主要因が含硫黄化合物であることが明らかとなる。そこで、DS-DCPD-1 を原料として、寿命試験を行った。触媒寿命の検証は Fig. 2-2 に記載した反応装置を用い、Table 2-3 に記載した反応条件で行った。相対活性と相対選択率の経時変化を Fig. 2-19 に、Hot Spot の位置の経時変化を、原料として DCPD-1、HDCP を使用した際の結果と併せて Fig. 2-20 にそれぞれ示す。

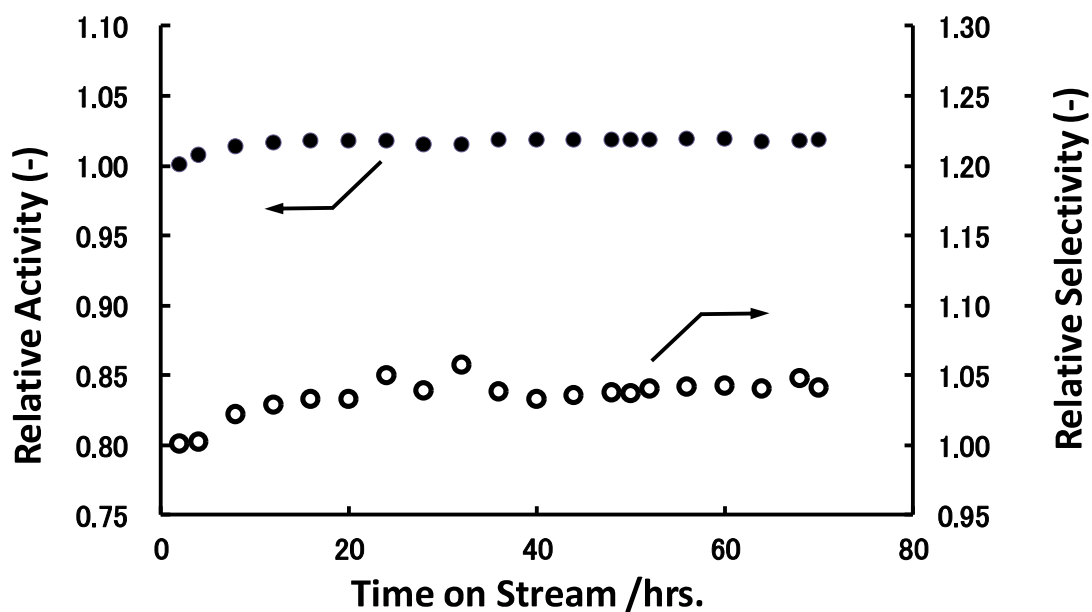


Fig. 2-19 Time change of relative catalytic activity (solid line) and relative selectivity (break line) in the case of using DS-DCPD-1 as feed stock under accelerated life test condition

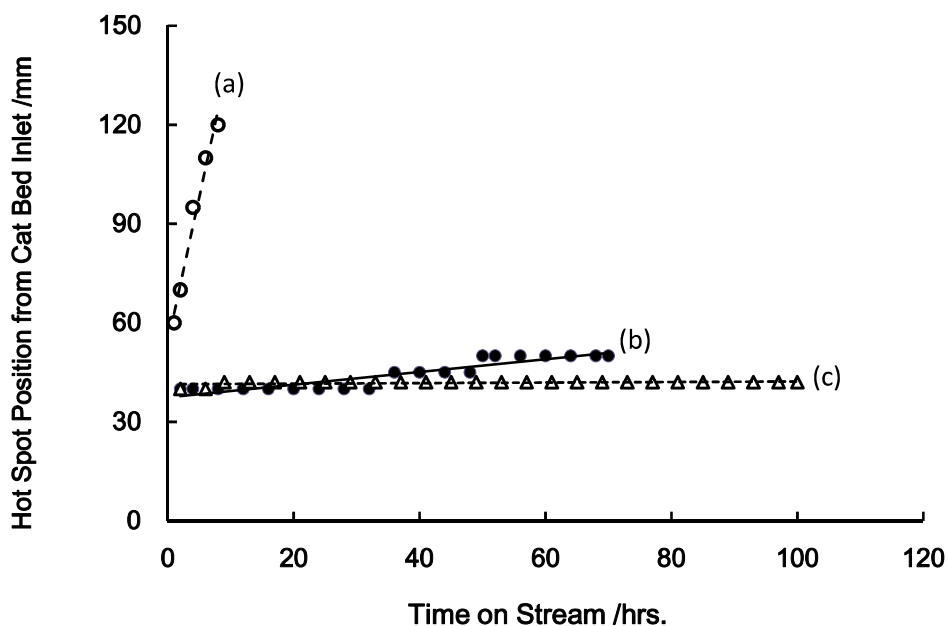


Fig. 2-20 Hot spot position from the inlet of catalyst bed as a function of time when (a) DCPD-1, (b) HDCP and (c) DS-DCPD-1 are applied as feed stock under accelerated life test condition

100 時間の連続運転において相対活性及び相対選択率のいずれも、ほぼ一定値を示し、顕著な触媒性能の変動は認められなかった。また Hot Spot の位置は 100 時間の運転で殆ど移動していない。それぞれの原料中のジオレフィン系不純物濃度、硫黄濃度、加速寿命試験時の Hot Spot 移動速度を Table 2-11 に、硫黄濃度と Hot Spot 移動速度の相関を Fig. 2-21 にそれぞれ示す。

Table 2-11 Difference of diolefin impurity content, sulfur content and rate of Hot Spot position change in accelerated life test among 4 grades of DCPDs used as feed stock.

Feed Stock	Organic Impurity Content(GC %)	Sulfur Content (wt. ppm)	Rate of Hot Spot Position Change (mm/hr)
HDCP	0.1	0	0.2
up-DCPD	0.7	0.6	1.4
DCPD-1	3.9	3	8.8
DS-DCPD-1	3.2	0	0

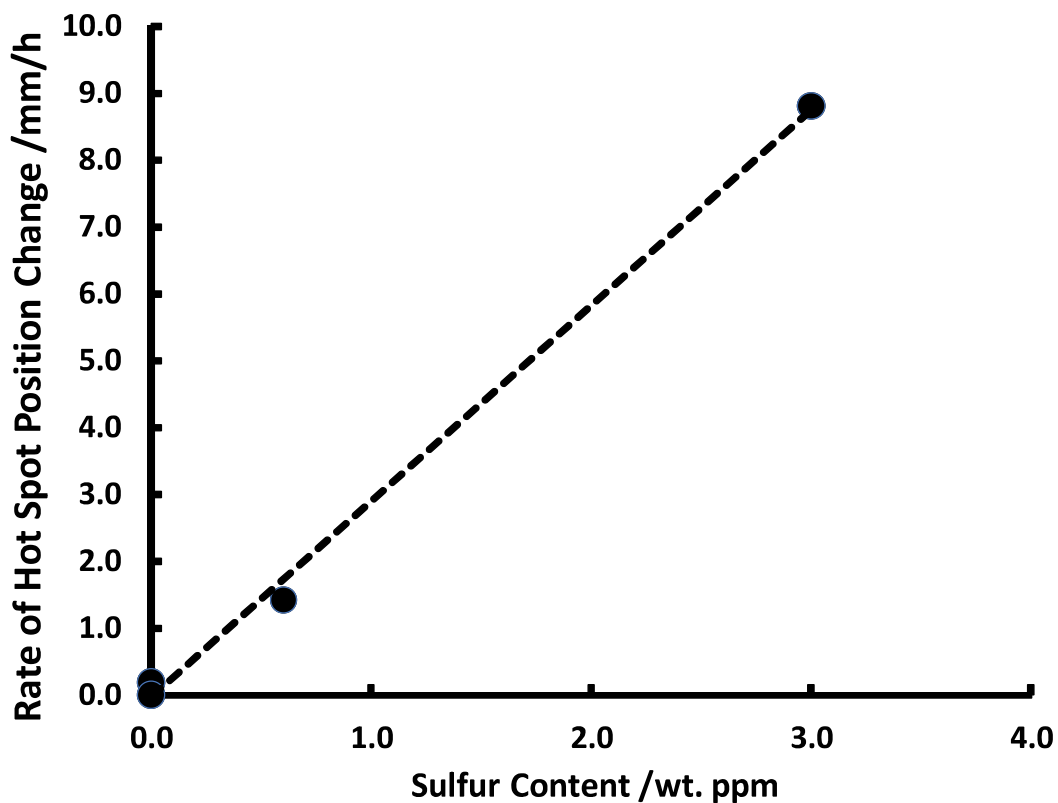


Fig. 2-21 Relationship between sulfur content in feed stocks and rate of hot spot position change in accelerated life test.

これらの結果をみると、硫黄濃度と Hot Spot 移動速度の間に直線的な相関関係があることが判る。

### 2.3.11 活性低下課程及び再生処理における触媒状態変化に関する考察

前項までの検討結果から、触媒活性低下の主要因が含硫黄化合物であることが明らかとなった。一方、Hot Spot が消失した触媒を再充填して運転を行うと、反応管内の温度分布が大きく変化しないにも関わらず、主反応に対する触媒活性が経時的に低下することが明らかになっている。そこで、一連の検討結果を踏まえ経時的な活性低下と触媒再生処理の機構について考察した。検討結果により示唆された触媒劣化と触媒再生機構の概念図を Fig. 2-22～Fig. 2-25 に示す。



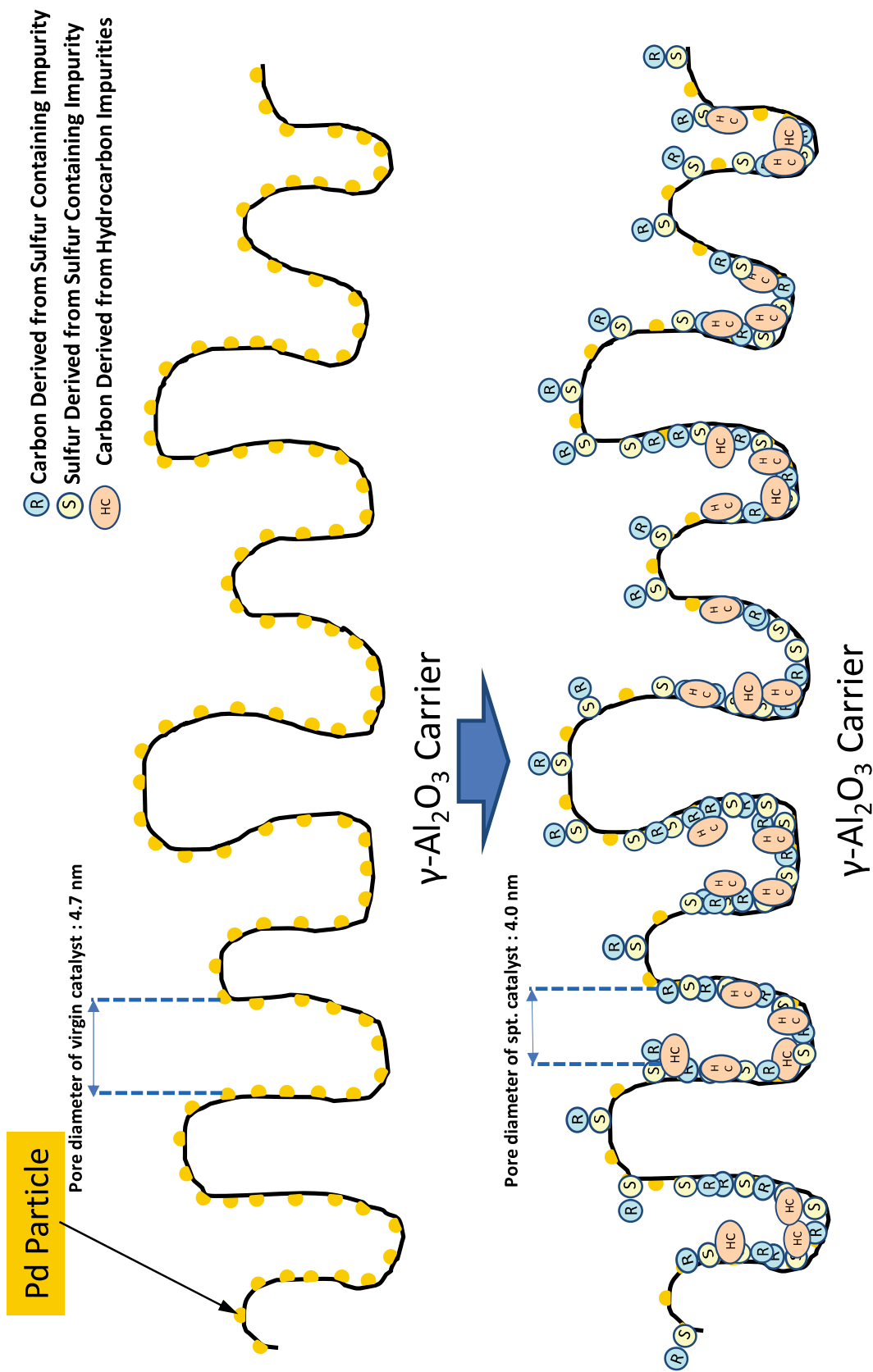


Fig. 2-22 Schematic image of virgin catalyst and DCPD-1 Spt. Pore volume had been reduced to 65 % of virgin catalyst's pore volume because of sulfur containing impurities and hydrocarbon impurities. Metal S.S.A had been reduced to 21 % of virgin catalyst's metal S.S.A. S.S.A. had been reduced to 75 % of virgin catalyst's S.S.A.

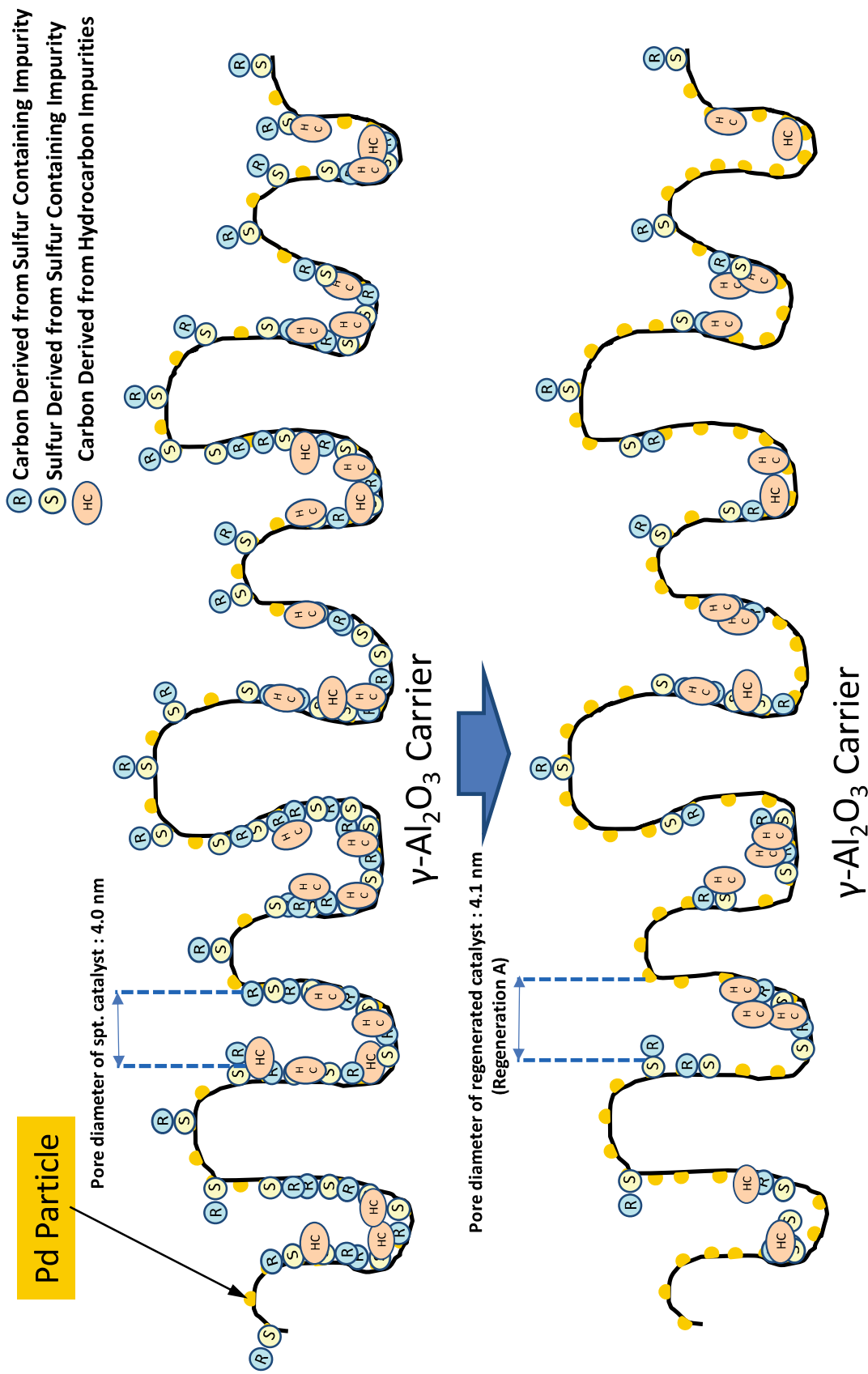


Fig. 2-23 Schematic image of DCPD-1-Spt. after regeneration A. 20 % of piled carbon and 54 % of piled sulfur were removed. Pore volume was recovered to 76 % of virgin catalyst's pore volume. Metal S.S.A was recovered to 63 % of virgin catalyst's metal S.S.A. S.S.A was recovered to 79 % of virgin catalyst's S.S.A.

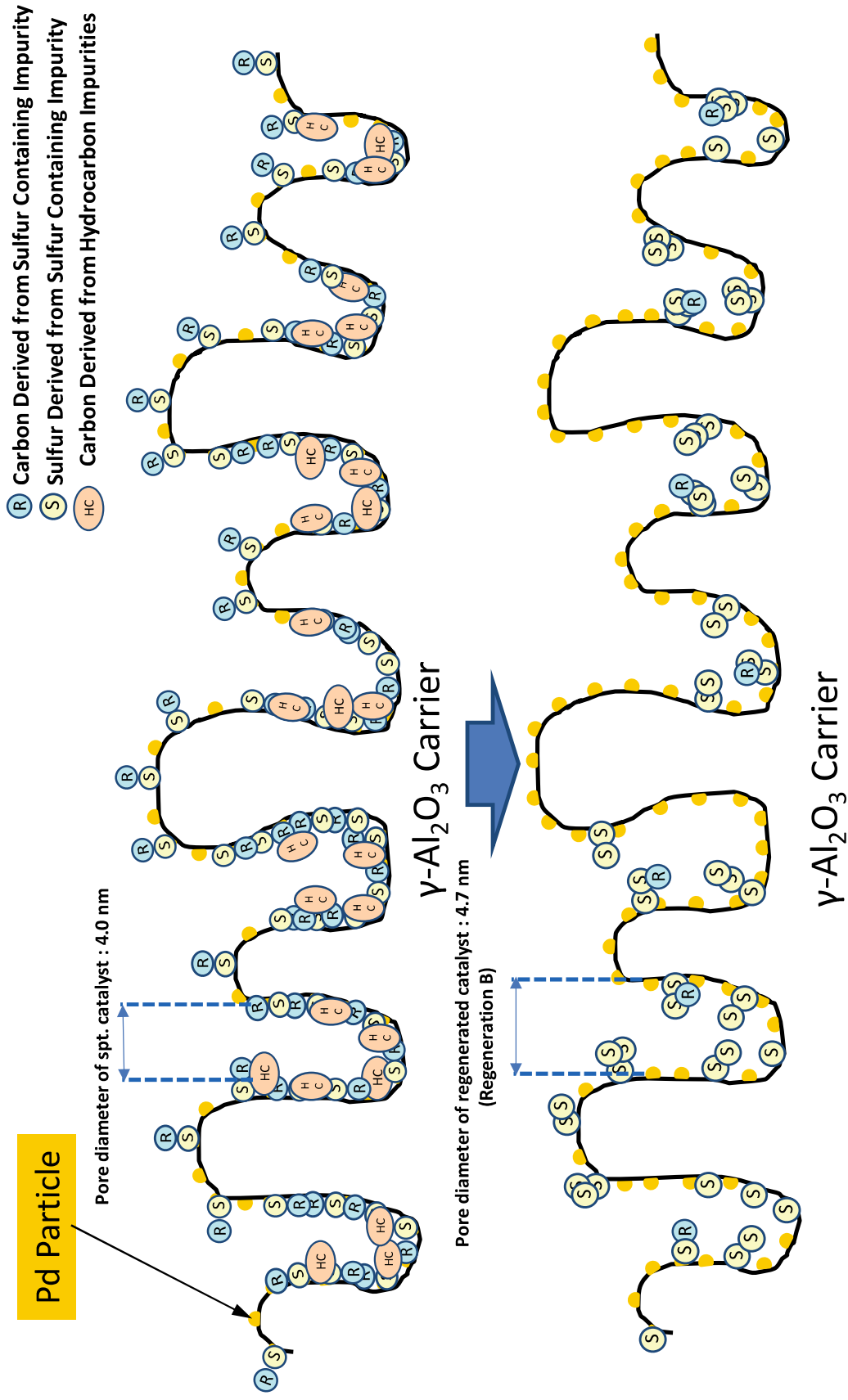


Fig. 2-24 Schematic image of DCPD-1-Spt. after regeneration B. 99.2 % of piled carbon were removed but piled sulfur were not removed. Pore volume was recovered to 96 % of virgin catalyst's pore volume. Metal S.S.A was recovered to 69 % of virgin catalyst's metal S.S.A. S.S.A was recovered to 92 % of virgin catalyst's S.S.A.

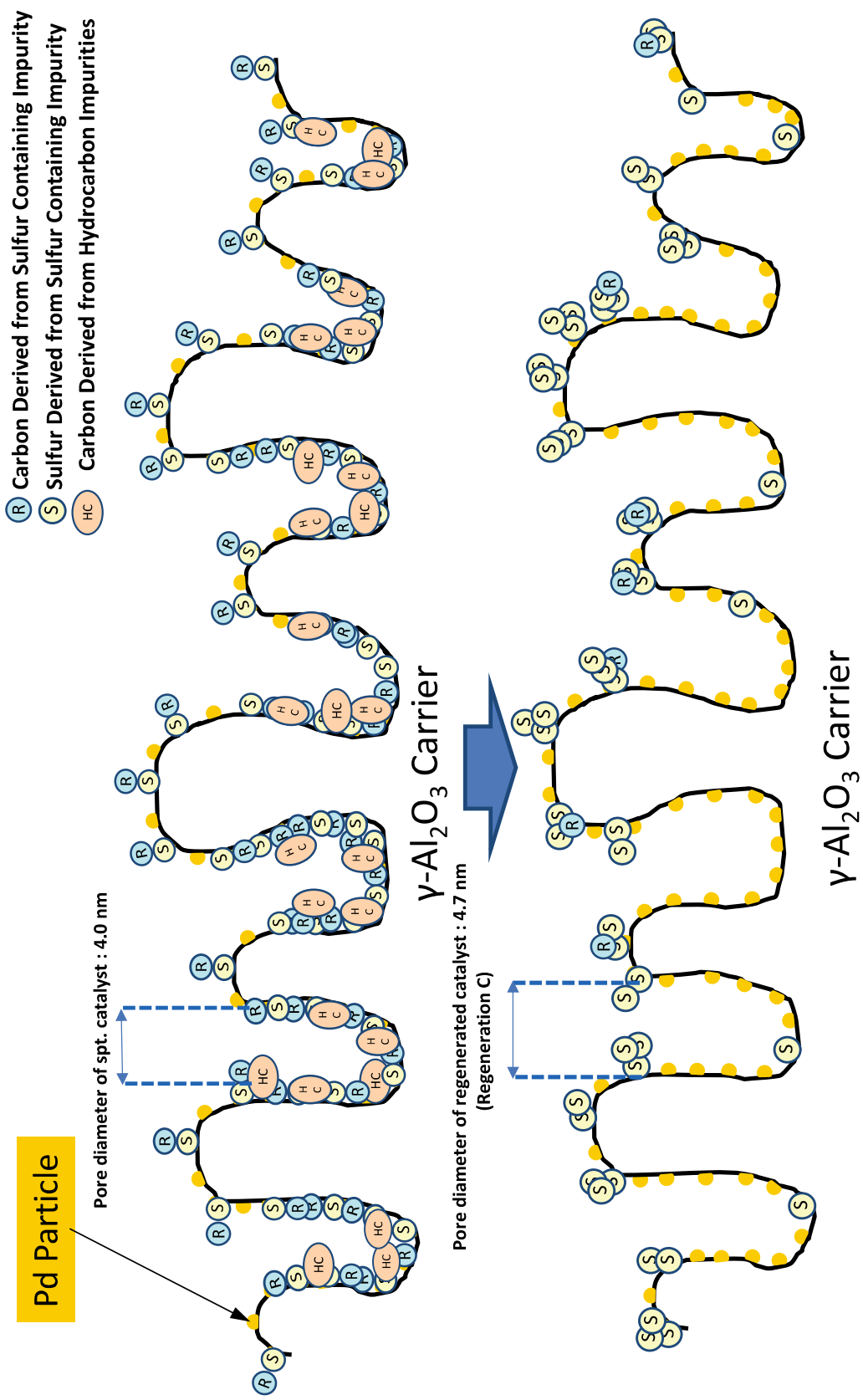


Fig. 2-25 Schematic image of DCPD-1-Spt. after regeneration C. 99 % of piled carbon and 81 % of piled sulfur were removed. Pore volume was recovered to 100 % of virgin catalyst's pore volume. Metal S.S.A was recovered to 72 % of virgin catalyst's metal S.S.A. S.S.A was recovered to 98% of virgin catalyst's S.S.A.

図中に示した、二種類の炭素種（含硫黄化合物由来のものと、炭化水素系不純物由来のもの）の比率については、Fig. 2-14 に示した硫黄と炭素の触媒上への堆積比率をモル基準に換算して求め、図中に反映させた。

未使用の触媒は多孔性が高く、且つ Pd が高分散した状態にある（金属比表面積：288 m<sup>2</sup>/g-Pd、比表面積：127 m<sup>2</sup>/g、細孔容積：0.40 ml/g）。DCPD-1 を原料として長時間運転を行うと、金属比表面積、比表面積、細孔容積が大幅に低下する（金属比表面積は未使用品の 21 %、比表面積は未使用品の 75 %、細孔容積は未使用品の 65 %にそれぞれ低下）。炭素含有量及び硫黄含有量の測定結果から、これらの現象は炭素分と硫黄分の触媒上への堆積に起因するものと考えられる。ここで、HDCP を原料とした加速寿命試験及び DS-DCPD-1 を原料とした加速寿命試験の結果から、CPD 自体及び Table 2-10 に記載した No. 1～No. 4 のジオレフィン系不純物の触媒上への堆積は考えられない。

一方で、Table 2-7 に示した up-DCPD-Spt. のキャラクターゼーションの結果を見ると、硫黄分の堆積量と炭素分の堆積量の比が Hot Spot の前後で異なっており、Fig. 2-14 に示した触媒に含まれる硫黄濃度と炭素濃度の関係から、触媒上に含硫黄化合物のみが堆積している訳ではないことが示唆される。これらのことから触媒の活性低下は、主として含硫黄化合物の触媒上への吸着により進行し、且つ他の有機化合物の触媒上への堆積も進行して、活性点が被覆されていくと推察される。

次に、再生処理 A の機構(Fig. 2-23)についてであるが、炭素分及び硫黄分の堆積により金属比表面積、比表面積、細孔容積が大幅に低下した触媒は、Table 2-8 に示した通り再生処理 A を行うことにより、堆積した炭素分の 20 %、硫黄分の 54 %が除去されている。これに伴い再生処理 A を行った触媒は、未使用触媒に対して金属比表面積が 63 %、比表面積が 79 %、細孔容積が 76 %までそれぞれ回復している。しかしながら、前述した通り再生処理 A のみでは触媒活性は未使用触媒のレベルまで回復していない。

これに対して、再生処理 B 及び再生処理 C を施した触媒は、前述した通り、相対活性が未使用触媒のレベルまで回復している。ここで、再生処理 B 及び C の機構について考察する(Fig. 2-24, Fig. 2-25)。

Table 2-8 に示した通り再生処理 B を行うことにより、堆積した炭素分の 99%が除去されているのに対し、硫黄分は殆ど除去されていない。これに伴い再生処理 B を行った触媒は、未使用触媒に対して金属比表面積が 69 %、比表面積が 92 %、細孔容積が 96 %までそれぞれ回復している。更に再生処理 C を行った触媒は Table 2-9 に示した通り、堆積した炭素分の 99 %、硫黄分の 81 %が除去されている。これに伴い再生処理 C を行った触媒は、未使用触媒に対して金属比表面積が 72 %、比表面積が 98 %、細孔容積が 100 %までそれぞれ回復している。これらの挙動は Fig. 2-23, Fig. 2-24 に示した通り、細孔内に堆積した大量の炭素分が除去されることにより、細孔内の表面に分散した Pd が再度露出したことを意味していると考えられる。

更に Table 2-7 に示した通り、Hot Spot の前後では金属表面積が著しく異なる一方で、細孔容積と比表面積が金属比表面積ほど大きく変わらない。これらのことから、触媒活性低下は主として細孔内に分散した表面 Pd 粒子への含硫黄化合物の硫黄分と炭素分両方の吸着により引き起こされ、活性低下の直接的な要因は含硫黄化合物の炭化水素部分による活性点の被覆であると考えられる。選択率については 2.3.1 で述べた通り、Hot Spot の消失後に上昇することから含硫黄化合物による細孔内 Pd への吸着は、主として過剰な水素化を促進する活性サイトの減少に寄与していると考えられる。しかし更に運転を継続すると主反応に寄与する活性サイトへの被毒が進行する。これらのことから工業生産に耐えうる触媒は、過剰な水素化を促進する活性サイトを触媒製造の段階で可能な限り減少させると共に、含硫黄化合物の吸着を抑制できる様な設計（担体の酸強度・比表面積の制御や第 2 成分の添加等）を行うことが肝要であると考えられる。

## 2.4 結論

Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を使用した、CPDの選択水素化反応について、ベンチスケールの反応器を用いて、触媒の経時変化に関する検討を行った。DCPD-1を原料とした連続運転における、反応管内温度分布の測定により、反応成績の変化が無くとも触媒の性能変化が起こっていることが示唆された。また、Hot Spot消失の後に、反応成績が変化することが確認された。Hot Spotが消失した使用済み触媒を混合・再充填して反応を行うと、H<sub>2</sub>/CPD比や熱媒温度の制御により相対活性が回復するものの、主反応に寄与する有効活性点の減少により、相対活性が低下することが明らかになった。

一方、高純度グレードのup-DCPDを原料とした連続運転の結果から、原料の純度によりHot Spotの移動速度が大きく異なることが明らかとなった。それぞれの原料中の不純物の解析結果から、触媒活性の変動がオレフィン不純物、もしくは含硫黄化合物の被毒によって、活性低下が起こっていることが示唆された。工業生産に耐えうるプロセスを構築するためには、触媒被毒物質と触媒劣化のメカニズムを解明し、対策をとらなければならないことが明らかになった。また、使用済み触媒のキャラクタリゼーション、再生処理を行った触媒の性能評価やキャラクタリゼーションによる活性低下要因の検討を行った。触媒の再生処理は洗浄処理と焼成処理を行い、焼成処理による炭素分の除去が活性回復に有効であることが明らかになった。これらの検討の結果から、触媒の活性低下は主として細孔内に分散した表面Pd粒子への含硫黄化合物の吸着により引き起こされ、活性低下の直接的な要因は含硫黄化合物の炭化水素部分による活性点の被覆であることが示唆された。このことを検証するために、HDCP及びDS-DCPD-1を原料として加速寿命試験を行ったところ、いずれの試験においても顕著な性能低下は認められず、Hot Spotの移動も大幅に抑制されることが、本研究によって明らかとなった。これらの結果から、工業生産に耐えうる触媒は過剰な水素化を促進する活性サイトを触媒製造の段階で可能な限り減少させると共に、含硫黄化合物の吸着を抑制できる様な設計（担体の酸強度・比表面積の制御や第2成分の添加等）を行うことが肝要であることが示唆された。

## 参考文献

- 1) "Cyclopentene (Cas 142-29-0) Market Research Report", BAC Report, (2016), p58
- 2) Zeon Corporation, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP2006-206536(2006)
- 3) Zeon Corporation, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP2006-282558(2006)
- 4) Kikuchi T., Sato H., Kondo K., Nitta M., Miki H., ".5th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology" (PI-226)
- 5) BASF, U. S. Pat., 6153804(2000)
- 6) Lassau Christian, Dang Vu Quang, Hellin Michel, *Hydrocarbon Processing*, **52**, (8) 105 (1979)
- 7) Zeon Corporation, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP2000-053597(2000)
- 8) Zeon Corporation, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP2004-175685(2004)
- 9) Bayer, Jpn. Kokoku Tokkyo Koho, JP1981-81001292(1981)
- 10) Kaneka Corporation, Jpn. Kokoku Tokkyo Koho, JP1977-33627(1977)
- 11) Tonen Corporation, Jpn. Kokoku Tokkyo Koho, JP1993-13703(1993)
- 12) Shell, U. S. Pat., 2360555(1944)
- 13) Du Pont, U. S. Pat., 2584531(1952)
- 14) Esso Research and Engineering Company, U. S. Pat., 2793238(1957)
- 15) Ruhrchemie, U. S. Pat., 2887517(1959)
- 16) Uniroyal Inc., U. S. Pat. 3408415(1968)
- 17) British Petroleum Company Ltd., G. B. Pat. 919702(1959)
- 18) Song Y., Lin X., Guan Y., Wu G., *Speciality Petrochemicals*, **26**, 18 (2009)
- 19) Wang W.-J., Li H.-X., Deng J.-F., *Appl. Catal. A*, **203**, 293 (2000)
- 20) Liu C., Xu Y., Liao S., Yu D., *J. Mol. Catal. A*, **157**, 253 (2000)
- 21) Wang W.-J., Li H.-X., Deng J.-F., *J. Chem. Tech. Biotech.* **75** 147-151 (2000)
- 22) Wang W.-J., Li H.-X., Xie S.-H., Li Y.-J., Deng J.-F., *Appl. Catal. A*, **184**, 33 (1999)
- 23) Wang W.-J., Qiao M.-H., Li H.-X., Deng J.-F., *J. Chem. Tech. Biotech.*, **72**, 280 (1998)
- 24) Wang W.-J., Qiao M.-H., Li H.-X., Dai W.-L., Deng J.-F., *Appl. Catal. A*, **168**, 151 (1998)
- 25) Wang W.-J., Qiao M.-H., Li H., Deng J.-F., *Appl. Catal. A*, **166** L243 (1998)
- 26) Wang W.-J., Qiao M.-H., Yang J., Xie S.-H., Deng J.-F., *Appl. Catal. A*, **163**, 101 (1997)
- 27) Fígoli N.S., Barberis J.P., L'Argentière P.C., *J. Chem. Tech. Biotech.*, **67**, 72 (1996)



- 28) Hirai Hidefumi, Komatsuzaki Shigeru, Toshima Naoki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 488 (1984)
- 29) Černeny L., Vopatová J., Ruzička V., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **19**, 223 (1982)
- 30) Gagarin S.G., Makar'yev S.S., *Krichko A.A., Petroleum Chemistry: U.S.S.R.*, **22**, (4), 189-198 (1982)
- 31) Gryaznov V.M., Ermilova M.M., Gogua L.D., Orekhova N.V., Morozova L.S., *Bull. Academy Sci. USSR Division of Chem. Sci.*, **30**, 672 (1981)
- 32) Makar'ev S.S., Zhuzhikova G.A., *Solid Fuel Chem.*, **13**, 88 (1979)
- 33) Ermilova M.M., Basov N.L., Smirnov V.S., Rummyantsev A.N., Gryaznov V.M., *Bull. Academy of Sci. USSR Division of Chem. Sci.*, **28**, 1633 (1980)
- 34) H.S. Weng, G.Engenberger, J.B.Butt, *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 1341 (1975)
- 35) John A.D. (Editor), *Langes Handbook of Chemistry (13th Ed.)*, McGraw-Hill Book Company (1972) p7-254
- 36) John A.D. (Editor), *Langes Handbook of Chemistry (13th Ed.)*, McGraw-Hill Book Company, (1972) p9-76
- 37) Asahi Kasei Corporation, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP1987-65751(1987)
- 38) The Japan Petroleum Institute, "Petrochemical Processes," Kodansha Ltd., Tokyo (2001), p81
- 39) The Japan Petroleum Institute, "Petrochemical Processes," Kodansha Ltd., Tokyo (2001), p27
- 40) Howard F. Rase, "Handbook of Commercial Catalyst (Heterogeneous Catalyst)", CRC Press, (2000), p308
- 41) Guisnet M. and Magnoux P., *Appl. Catal.*, **54**, p1(1989)
- 42) John A.D. (Editor), *Langes Handbook of Chemistry (13th Ed.)*, McGraw-Hill Book Company (1972) p4-86
- 43) Lietz G., Lieske H., Hanke W., Volter J., *Journal of Catalysis*, **81**, 17 (1983)
- 44) Nakamura S., Yau T., *Journal of Catalysis*, **23**, 315(1971)



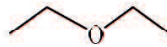
### 第3章 付加反応用触媒の劣化要因の研究

#### 3.1 はじめに

エーテル系化合物は、重合反応や精密合成反応用の溶剤や塗料の剥離剤、合成反応用の中間体、ガソリンのオクタン価向上剤等に使用されている。特にジエチルエーテルやテトラヒドロフラン（以下 THF）は、重合用及び精密合成用の溶剤、抽出溶剤等に幅広く使用されている。ジエチルエーテルは特に Grignard 反応等の禁水系の合成反応の溶剤や抽出溶剤として、THF は種々のポリマーの溶剤や、精密有機合成の溶剤として幅広く使用されている<sup>1)2)</sup>。しかし、これらの溶剤は物性的に問題を抱えている。ジエチルエーテルは沸点や引火点が低く、取り扱い時に危険を伴う。特に大学での学生実験に使用する場合には非常な注意を要する。また、THF は水との相溶性が極めて高く抽出溶剤としては使えない上、過酸化物が生成しやすい。

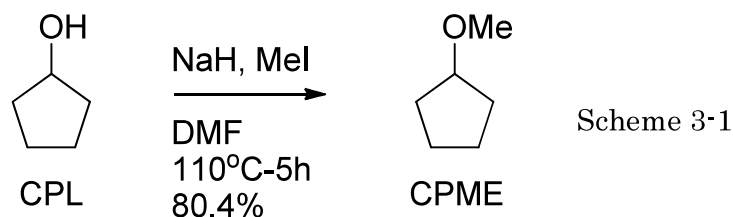
これらの問題を解決するために開発された Cyclopentyl Methyl Ether（以下 CPME）は、精密有機合成の反応溶剤や抽出溶剤として使用される、全く新しいタイプのエーテルである。CPME は、THF などと異なり水との分離や、水からの回収が極めて容易であり、蒸発潜熱が小さく、過酸化物を生成しにくいといった省エネ・安全性に優れた特性を持っており、環境にも優しい溶剤である。CPME と他の汎用エーテルの物性の比較を Table 3-1 に示す<sup>3)</sup>。

Table 3-1 Comparison of physical properties of CPME and other ethers

Ethers	Cyclopentyl Methyl Ether (CPME)	Tetrahydrofuran (THF)	Diethyl Ether
Chemical Structure			
Density (20°C) [g·cm <sup>-3</sup> ]	0.86	0.89	0.71
Vapor Specific Gravity (Air=1) [-]	3.45	2.49	2.56
Boiling Point [°C]	106	65	34.6
Heat of Vaporization (at Boiling Point) [kJ·kg <sup>-1</sup> ]	289.7	410.7	360.5
Solubility in Water (23°C) [g·100g <sup>-1</sup> ]	1.1	∞	6.5
Water Solubility in Ether (23°C) [g·100g <sup>-1</sup> ]	0.3	∞	1.2
Flash Point [°C]	-1	-14.5	-45

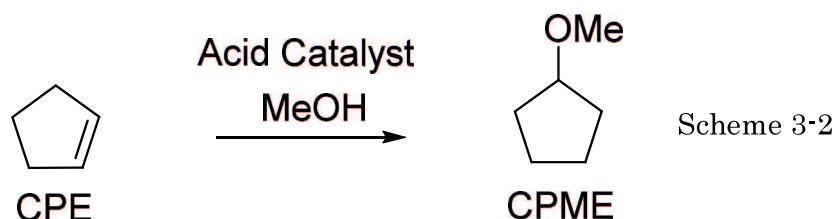
CPME は、従来使用されてきた汎用エーテルの特性を併せ持ち、且つ安全に取り扱う

ことができることから、アルキル化、シリル化、有機金属反応、Grignard 反応、光学選択反応、還元反応、重合等の反応溶媒として幅広く使用されている<sup>4-10</sup>。CPME は従来 Cyclopentanol (以下 CPL) を出発原料とした合成法により製造されていた (Scheme 3-1)。



この反応の原料である CPL は、5 員環のケトンである Cyclopentanone を水素化して製造されるため高価である。また、反応停止後の反応混合物を水洗し、副生した NaI を除去しなければならないが、等モル反応であることから生成する CPME と等モル量の NaI を廃棄物として処理しなければならないが、環境の面から考えると適切な方法とは言い難い。また、この反応はバッチ法で実施されるが、大量生産を行うためには、大規模な反応釜の導入が必要であり、且つ反応以外の工程に関わる付帯設備も多い。更に予め決めた生産能力を需要が上回った場合に、能力増強が困難になることがある。これは、本体となる反応器以外の付帯設備も含めた機器類を一揃い設置する必要があることによる。これらの理由から、Scheme 3-1 の反応による CPME の製造は経済的には成立しにくい方法であった。

そこで著者らは、大量生産に耐えうる製造法開発を目的として、Scheme 3-2 に示す、Cyclopentene (以下 CPE) を出発原料とした、メタノール (以下 MeOH) の付加反応による製造法を考案した<sup>11)</sup>。



この方法は、原材料として CPE、MeOH と酸触媒のみを使用すればよい。反応自体も極めてシンプルであることから、固体酸触媒が適用できれば、プロセスを連続化が可能となり、反応器の規模をバッチ法に比べて大幅に小さくすることができる。

固体酸触媒としては、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等の酸化物系触媒、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  等の複合酸化物系触媒、プロトン型 ZSM-5 等のゼオライト系触媒、強酸性イオン交換樹脂等が知られているが、その中でも酸強度や酸密度の点で強酸性イオン交換樹脂は優れた固体酸である。強酸性

イオン交換樹脂は、純水の製造、エステル類の製造、エーテル類の製造等に幅広く利用されているが<sup>12)-19)</sup>、これらのプロセスはいずれも液相で運転が行われている。液相での運転の場合、充填層の乱れを防止する観点から、原料負荷（原料の流量）が比較的小さい領域で運転を行うのが一般的である。これに対して、強酸性イオン交換樹脂を気相反応に適用することができれば、触媒層の圧力損失が大幅に低減できることから、触媒に対する原料負荷を高くすることが可能となり、反応器をコンパクトにすることができる。イオン交換樹脂を触媒とした気相反応に関する研究は、反応速度解析等での気相反応の研究例<sup>20)</sup>はあるものの、実用化に寄与する研究例は無い。更に強酸性イオン交換樹脂を実用レベルで連続気相反応に適用した事例は無い。そこで著者らは、高効率のCPME 製造プロセスの開発を目的として、強酸性イオン交換樹脂の気相連続反応への適用を検討した。その結果、強酸性イオン交換樹脂が良好な触媒性能を示し、気相連続反応に十分適用可能であることを見出した<sup>21)</sup>。しかしながら、商業運転に耐えうるプロセスを開発するためには、触媒寿命が経済的に十分であるか否かを確認することが必要である。十分な触媒寿命が担保できなければ、触媒原単位の上昇や触媒交換におけるプラントのダウンタイムが発生し、プロセスの競争力を著しく低下させてしまう。そこで本研究では、イオン交換樹脂を触媒とした固定床気相連続反応によるCPME 合成反応での触媒安定性と劣化要因に関する検討を行った。

## 3.2 実験

### 3.2.1 触媒寿命試験

触媒の性能評価は、ラボスケールの固定床連続流通式反応装置を用いて行った。触媒は強酸性イオン交換樹脂（三菱化学製 RCP-160M）を使用した。反応条件を Table 3-2 に、反応装置の概略フローを Fig. 3-1 にそれぞれ示す。

Table 3-2 Reaction conditions of a life test using lab. scale reactor

Feed Content	CPE/MeOH = 1/0.63 by mol (CPE/MeOH = 1/0.30 by wt.)
Bed Length (Dry Base)	285 mm
Tube Inner Diameter	27.2 mm
GHSV	151 hr <sup>-1</sup>
Outlet Pressure	0.0 MPaG
HTF Temperature	90 °C

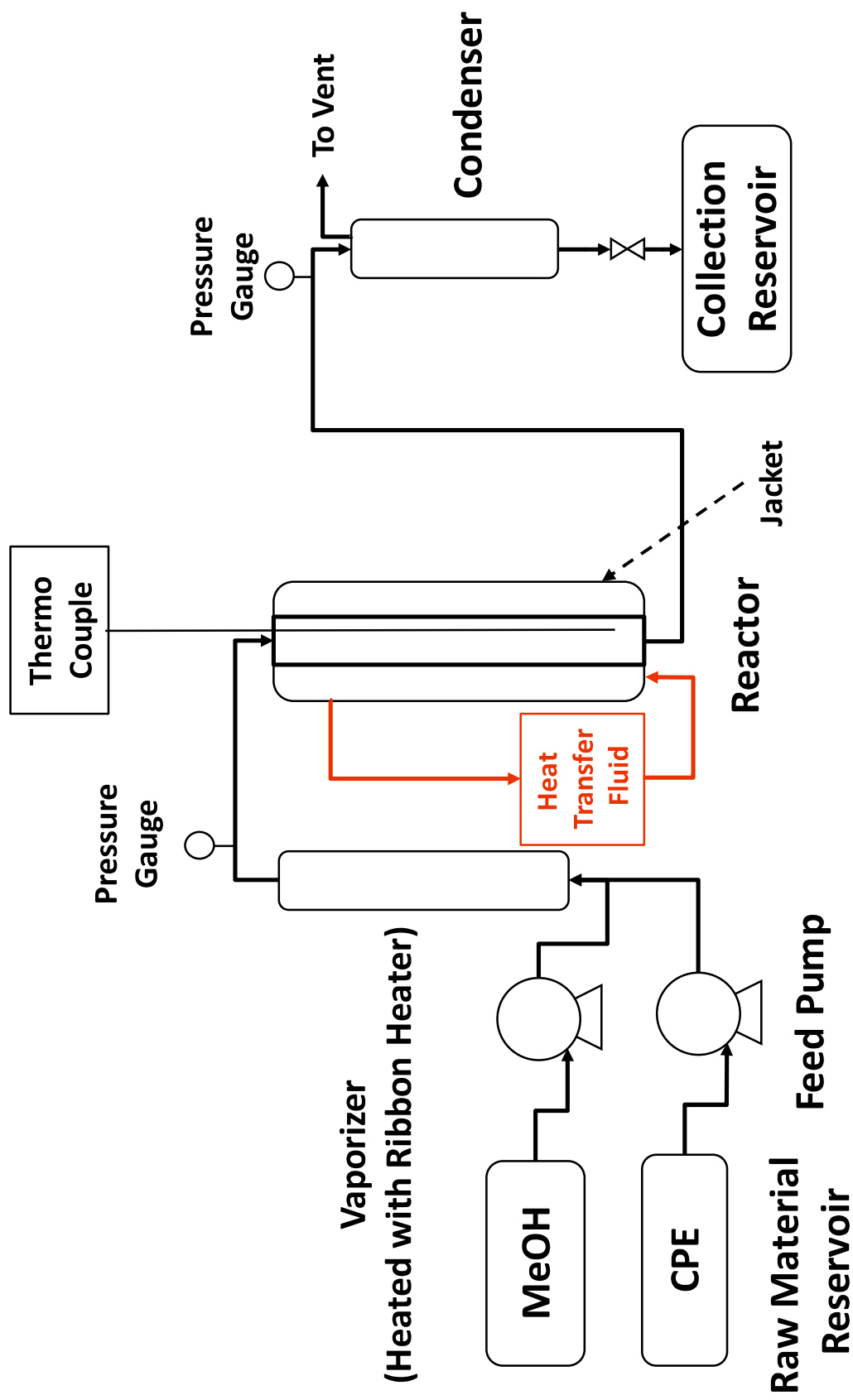


Fig. 3-1 Schematic drawing of lab. scale reactor for catalyst life test

触媒の充填及び前処理は文献記載の方法<sup>2)</sup>で行った。CPE と MeOH を、それぞれの Feed ポンプで所定量気化器に導入した。気化器で気化された CPE と MeOH の混合物は反応器に導入される。反応器から排出されたガスはコンデンサーで凝縮される。この凝縮液を採取し、ガスクロマトグラフィーによる組成分析を行った。また、単位時間当たりの原料供給量と、反応液凝縮量を実測し、重量基準での物質収支を確認した。また、反応成績は以下の計算式で算出した。

$$\text{CPE 転化率 (mol\%)} = \frac{(\text{CPE の供給量 (mol/min)} - \text{CPE 反応器出口流量(mol/min)})}{\text{CPE の供給量 (mol/min)}} \times 100 \quad (3-1)$$

$$\text{CPME 収率(mol\%)} = \frac{\text{CPME 反応器出口流量(mol/min)}}{\text{CPE 供給量(mol/min)}} \times 100 \quad (3-2)$$

$$\text{CPME 選択率(mol\%)} = \frac{\text{CPME 収率(mol\%)}}{\text{CPE 転化率(mol\%)}} \times 100 \quad (3-3)$$

$$\text{相対活性(一)} = \frac{\text{測定時の CPE 転化率(mol\%)}}{\text{反応開始時の CPE 転化率(mol\%)}} \quad (3-4)$$

$$\text{相対選択率(一)} = \frac{\text{測定時の CPME 選択率(mol\%)}}{\text{反応開始時の CPME 選択率(mol\%)}} \quad (3-5)$$

$$\text{相対収率(一)} = \frac{\text{測定時の CPME 収率(mol\%)}}{\text{反応開始時の CPME 収率(mol\%)}} \quad (3-6)$$

### 3.2.2 触媒堆積物の解析

劣化触媒に堆積した有機物は、シクロペンタン（以下 CPA）で溶解回収した。回収された溶液はロータリーエバポレーターを用いて濃縮し、Agilent Technologies 製 6890 GC/5973N MSD（GC-MS システム）及び FRONTIER LAB 製 PY-2020iD（熱分解ユニット）を使用して、熱分解 GC-MS 分析を行った。

### 3.2.3 触媒堆積物の再現実験

劣化触媒に堆積した有機物の生成を再現するために、原料の相状態を変化させて、触媒堆積物の生成に関する検討を行った。触媒には強酸性イオン交換樹脂（三菱化学製 RCP-160M）を使用し、固定床連続流通式反応装置を用いて行った。反応装置の概略フローを Fig. 3-2 に、反応条件を Table 3-3 にそれぞれ示す。

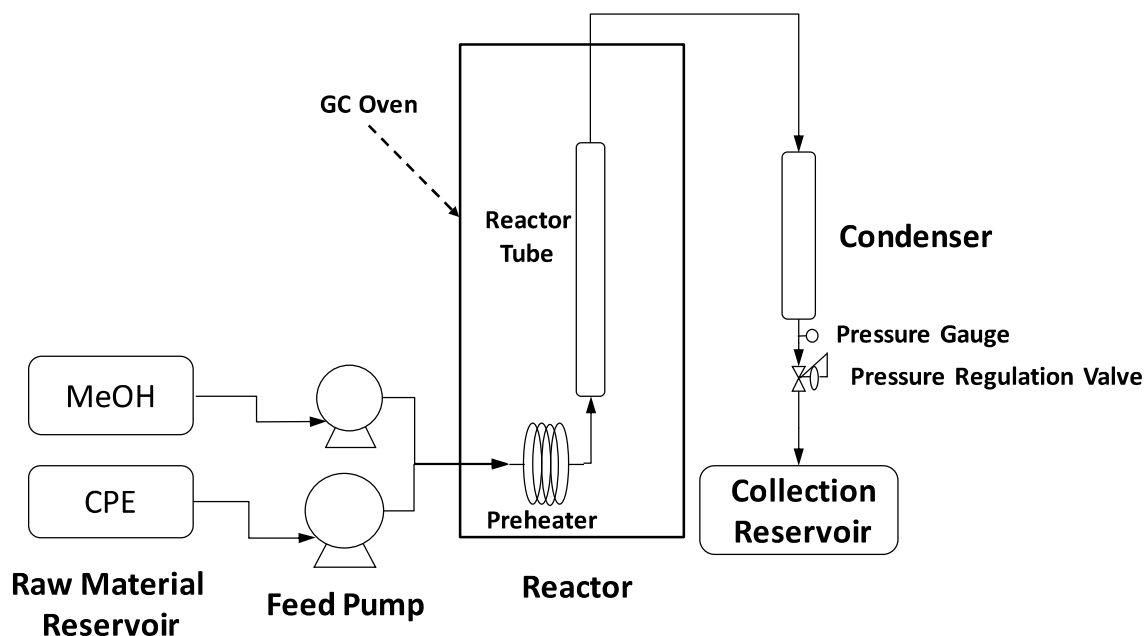


Fig. 3-2 Schematic drawing of reactor to reproduce the tar observed in life test

Table 3-3 Reaction conditions of a tar reproducing test

Feed Content	CPE/MeOH = 1/0.63 by mol (CPE/MeOH = 1/0.30 by wt.)
Bed Length (Dry Base)	180 mm
Tube Inner Diameter	21.4 mm
LHSV	0.65 hr <sup>-1</sup>
Outlet Pressure	0.0~0.3 MPaG
HTF Temperature	40~90 °C

### 3.2.4 加速劣化試験による触媒層の状態変化観察

触媒劣化の状況を目視で観察することを目的として、Fig. 3-3 に示す反応装置を使用して、触媒の加速劣化試験を行った。反応条件を Table 3-4 に示す。

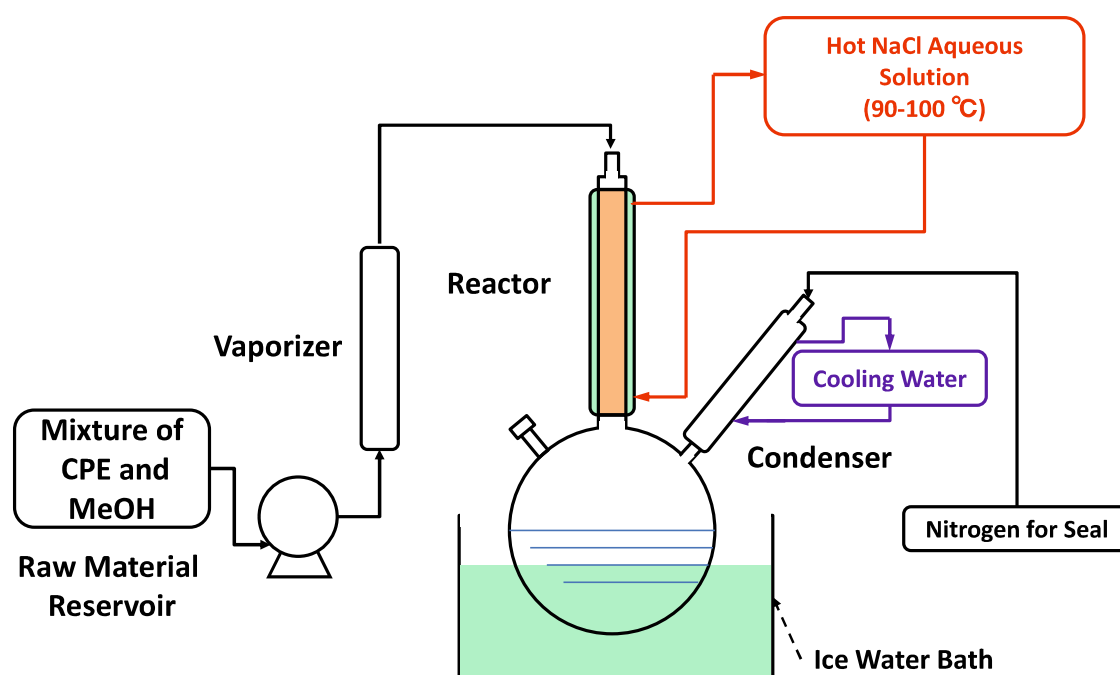


Fig. 3-3 Schematic drawing of lab. scale reactor for accelerated life test (inside of reactor was visualized)



Table 3-4 Reaction conditions in an accelerated life test using lab. scale reactor

Feed Content	CPE/MeOH = 1/0.63 by mol (CPE/MeOH = 1/0.30 by wt.)
Bed Length (Dry Base)	210 mm
Tube Inner Diameter	12.3 mm
GHSV	400 hr <sup>-1</sup>
Outlet Pressure	0.0 MPaG
HTF Temperature	90 °C

反応管はガラスの二重管とした。反応管内を可視化し、且つ熱媒の沸騰を防止するために、熱媒として食塩水を使用した。また、反応液は定期的に抜き出し、単位時間当たりの反応液生成量を実測すると同時に、原料の単位時間当たりの減少量を実測し、重量基準の物質収支を測定した。得られた反応液は GC で分析を行い、式 (3-1) ~ (3-6) の計算式を使用して、触媒性能に関わるパラメーターを計算した。また、原料に含まれる CPA が反応に不活性であることから、CPE 中の CPA 含有量を予め求め、CPA を内部標準物質として C<sub>5</sub> ジオレフィン (*IPM*、*CPD*、*Pips* の 3 化合物を C<sub>5</sub> ジオレフィン類と定義) の含有量を算出した。C<sub>5</sub> ジオレフィン流出率の計算には、以下の計算式を使用した。

$$\text{C5 ジオレフィン流出率(mol\%)} = \frac{\text{C5 ジオレフィンの流出量(mol/min)}}{\text{C5 ジオレフィンの供給量(mol/min)}} \times 100 \quad (3-7)$$

### 3.2.5 CPE 中の C<sub>5</sub> ジオレフィンの吸着除去<sup>22)</sup>

原料の CPE には微量の C<sub>5</sub> ジオレフィン類が含まれている。これらのジオレフィン類の影響を調べるために、CPE 中の C<sub>5</sub> ジオレフィンの吸着除去を行った。吸着剤は活性白土 (水沢化学 ガレオナイト No.212 1 mmφ Extrude) を使用し、固定床連続法で行った。運転条件を Table 3-5 に、除去装置の概略フローを Fig. 3-4 に示す。

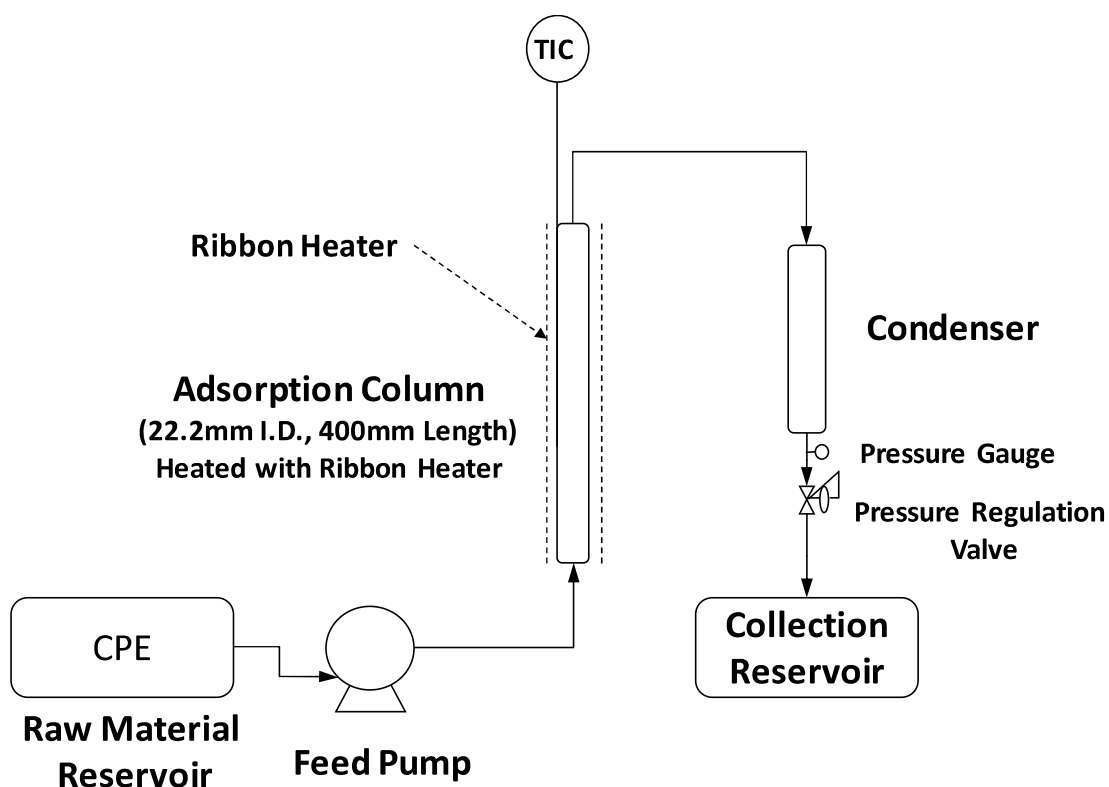


Fig. 3-4 Schematic drawing of treatment system for C<sub>5</sub> diolefins removal from CPE

Table 3-5 Operation condition of C<sub>5</sub> diolefins removal from CPE

Bed Length	400 mm
Tube Inner Diameter	22.2 mm
LHSV	2.9 hr <sup>-1</sup>
Outlet Pressure	0.1 MPaG
Operation Temperature	40 °C

原料 CPE はポンプで、40°Cに加温された吸着管に送液される。吸着管から排出された CPE は、冷却器で冷却され回収容器に回収される。回収された精製 CPE 中の C<sub>5</sub> ジオレフィン濃度は、ガスクロマトグラフィーにより測定した。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 第1回触媒寿命試験

3.1に記載した通り、イオン交換樹脂をCPEとMeOHの付加反応用触媒として、実プラントで使用するためには、長時間運転での触媒性能の安定性を担保しなければならない。そこで、3.2.1記載の相対活性と相対選択率を指標として、第1回触媒寿命試験を行った。反応条件はTable 3-2に記載したものを採用した。相対活性の経時変化をFig. 3-5に、相対選択率の経時変化をFig. 3-6にそれぞれ示す。

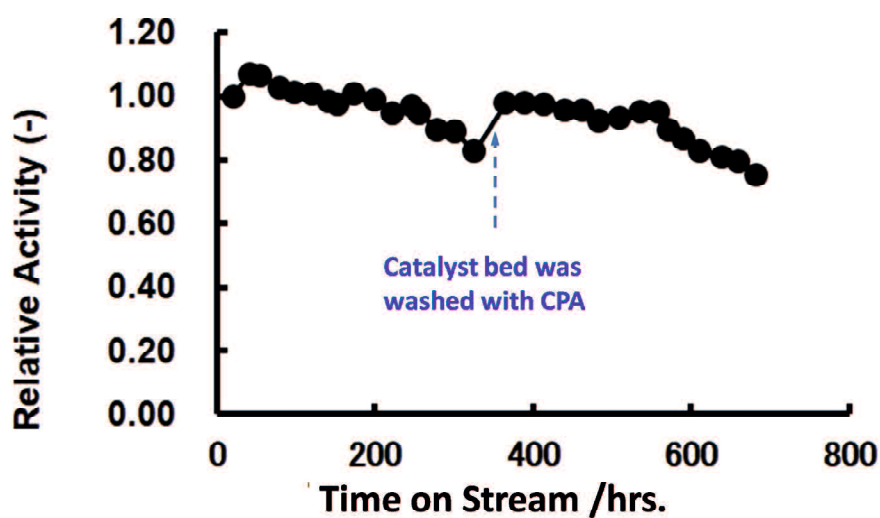


Fig. 3-5 Change of relative catalytic activity (relative conversion of CPE) in the first trial of life test

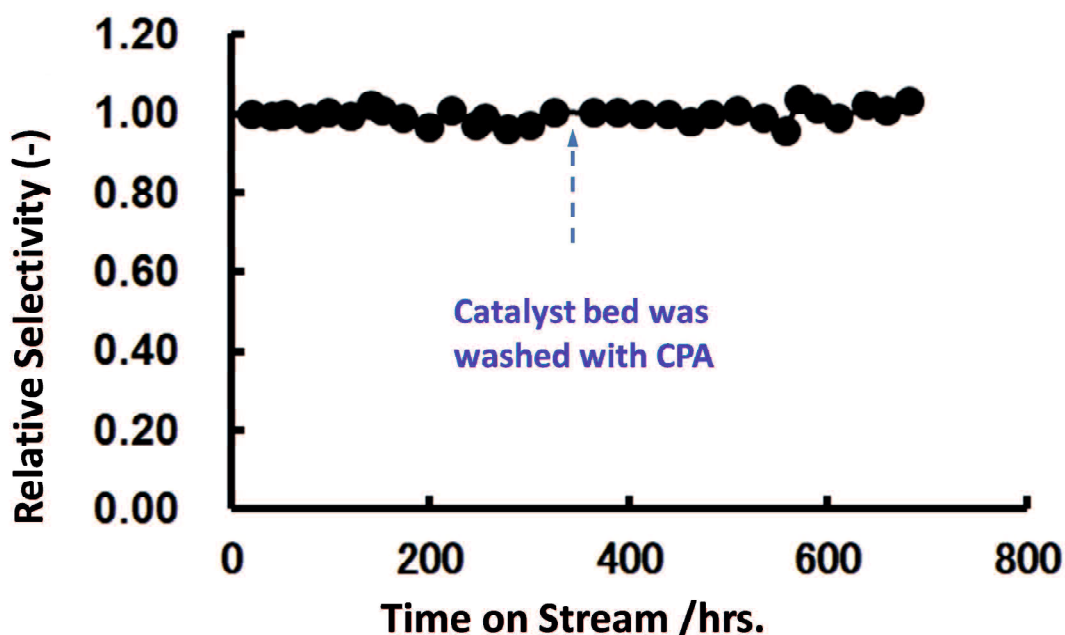


Fig. 3-6 Change of relative selectivity of CPME to CPE in the first trial of life test

これらの結果を見ると、相対選択率の顕著な低下は認められなかったのに対し、相対活性は、経時的に低下した。運転時間が約 380 時間に達したところで、一旦触媒層を CPA で洗浄したところ相対活性は回復したが、その後も相対活性は経時的に低下した。反応終了後に反応管を開放し、触媒を順次抜きだしたところ反応管入口付近の触媒は黒変し、且つ固着していることが確認された。また、触媒層の中央付近では、触媒表面に粘調な堆積物が付着されていることが確認された。反応初期と同様の状態を維持していたのは、出口付近の、長さにして 1/4 程度の部分にすぎなかった。

触媒への付着物を回収するために、着色した使用済み触媒を回収し CPA で洗浄したところ、黒褐色の液体が回収されると同時に、触媒の着色が薄くなった。このことから触媒の付着物は CPA に溶解することが明らかとなった。

使用済み触媒の付着物が CPA に溶解することと、寿命試験の途中で CPA により触媒を洗浄することにより触媒活性が回復したことを考え合わせると、CPA による触媒洗浄により回収されたタールが触媒被毒物質であると考えられる。そこで、得られた黒褐色の溶液を濃縮し、得られたタールを 3.2.2 記載の方法で分析した。その結果、CPE の二氯化物が微量検出されるものの、今回の条件では完全に分解しない高沸成分が多数検出された。これらの高沸成分は GC では十分な分離ができず、MASS による分子量の測定は不可能であった。

寿命試験における反応成績の経時変化をみると、相対選択率が一定であるのに対し、相対活性のみが低下していることから、触媒上の有効活性点が経時的に減少していると考えられる。CPAにより触媒層を洗浄することにより触媒活性が復元することと、CPAの洗浄によりタール分が回収されたことから、触媒の被毒物質は CPA により洗浄されたタールであり、このタールが触媒の有効活性点を被毒していると考えられる。

一方、反応に使用した CPE 中には C<sub>5</sub> ジオレフィンが約 0.03 GC%含まれているが、寿命試験では反応液からこれらの C<sub>5</sub> ジオレフィンは、寿命試験終了時にも検出されなかった。C<sub>5</sub> ジオレフィンはいずれも共役ジエンで重合反応を起こし易いことから、タール生成の要因物質が C<sub>5</sub> ジオレフィンであると推定した。

### 3.3.2 タール生成に関する検討

前項の検討で、触媒の活性低下要因はタールの生成であることが示唆された。また、発生したタールが CPA に可溶であることが確認された。そこで、タールが気相反応で生成するのか、それとも原料が液凝縮した際に生成するのかを明らかにするために、3.2.4 に記載した方法でタール生成の再現実験を行った。前項で述べた通り、タール生成の要因物質が C<sub>5</sub> ジオレフィンであると推定されたことから、原料に使用する CPE 中の C<sub>5</sub> ジオレフィンの濃度を、当該ジオレフィンの添加により 1.1 GC%に調整し、タール生成の促進を図った。実験は、低温から高温に条件を変化させ、且つ圧力を変化させて行った。実験条件の変更の手順を Fig. 3-7 に示す。

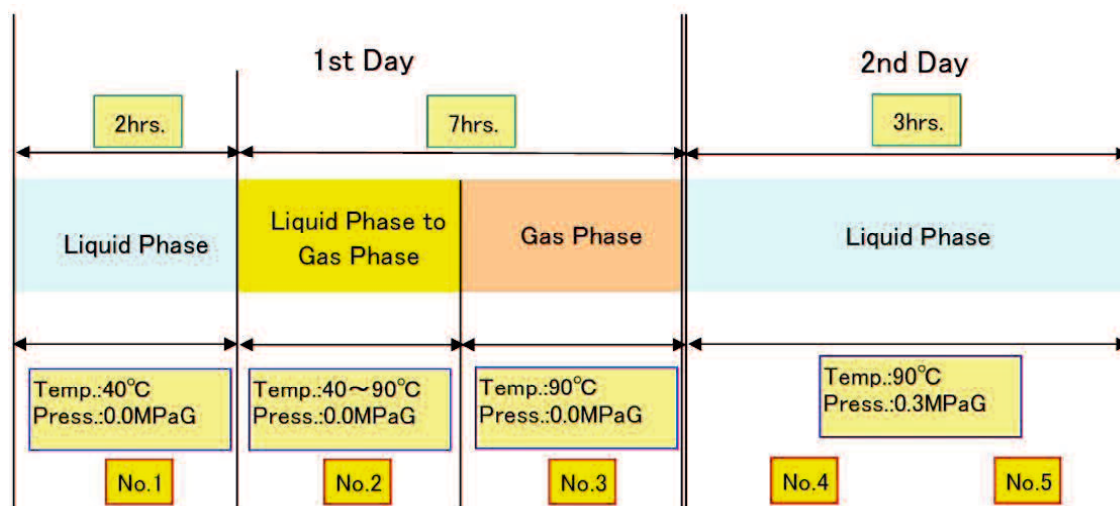


Fig. 3-7 Time table for changing operation condition in the tar reproducing test

実験は 2 日間にわたって行い、1 日目の実験終了時には触媒層を窒素で置換しながら温度を室温まで低下させたのちに、反応管入口及び出口を封止した。2 日目の実験開始時には、系内に窒素を流通させながら昇温し、所定の温度に達した段階で窒素流通を停止

し、原料の供給を開始した。タールの生成の有無は、反応液の着色の有無により確認した。もし低温（40℃）の液相運転でタールが生成するのであれば（No.1～No.2の運転領域）、CPAと極性や構造が近い未反応のCPEに溶解し、反応器出口から留出する（反応液が着色する）と考えられる。一方、高温（90℃）の液相運転領域（No.4～No.5の運転領域）でタールが生成するのであれば、この運転領域で回収される反応液は一様に着色することが予想される。90℃におけるCPEの蒸気圧は0.37 MPa、MeOHの蒸気圧は0.26 MPaである。従って、No.4とNo.5の運転条件下でCPEとMeOHは共に液体と考えることができる。もし、高温での気相反応領域（No.3の運転領域）のみでタールが生成されるのであれば、No.4の運転領域での反応液が著しく着色し、No.5の運転領域における反応液の着色は殆ど無くなると考えられる。一連の実験を行ったところ、No.4の運転領域で回収された反応液のみが著しく着色した。この結果からタールは気相反応領域で生成していることが示唆された。No.4の運転領域で回収された反応液を濃縮し、3.2.2記載の方法で熱分解GC-MS測定を行ったところ、3.3.1で行ったタールの分析結果とほぼ一致した。これらの結果から、触媒被毒の原因となるタールは気相反応で生成しているものと結論した。

### 3.3.3 タール生成と触媒活性低下に関する検討

前項で述べた通り、触媒被毒要因と考えられるタールは気相反応で生成することがほぼ明らかとなった。しかしながら、タールの生成量と触媒性能低下の相関に関する知見が得られていない。そこで、3.2.4記載の方法で反応を行い、触媒層の着色速度を目視で測定すると同時に触媒活性とC<sub>5</sub>ジオレフィン流出率の測定を行い、タール生成と触媒活性低下の相関に関する検討を行った。原料CPE中のC<sub>5</sub>ジオレフィン濃度は2.6 GC%に調整した。触媒層の着色領域の経時変化をFig. 3-8に、C<sub>5</sub>ジオレフィン流出率とCPME相対収率の経時変化をFig. 3-9にそれぞれ示す。

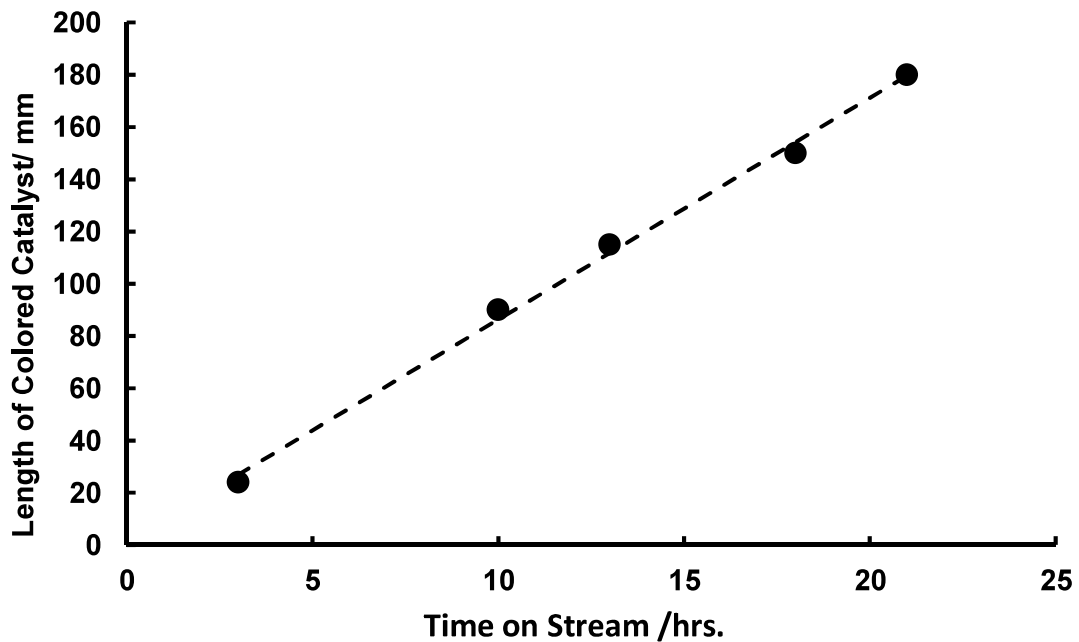


Fig. 3-8 Change of the length of colored catalyst area in accelerated life test

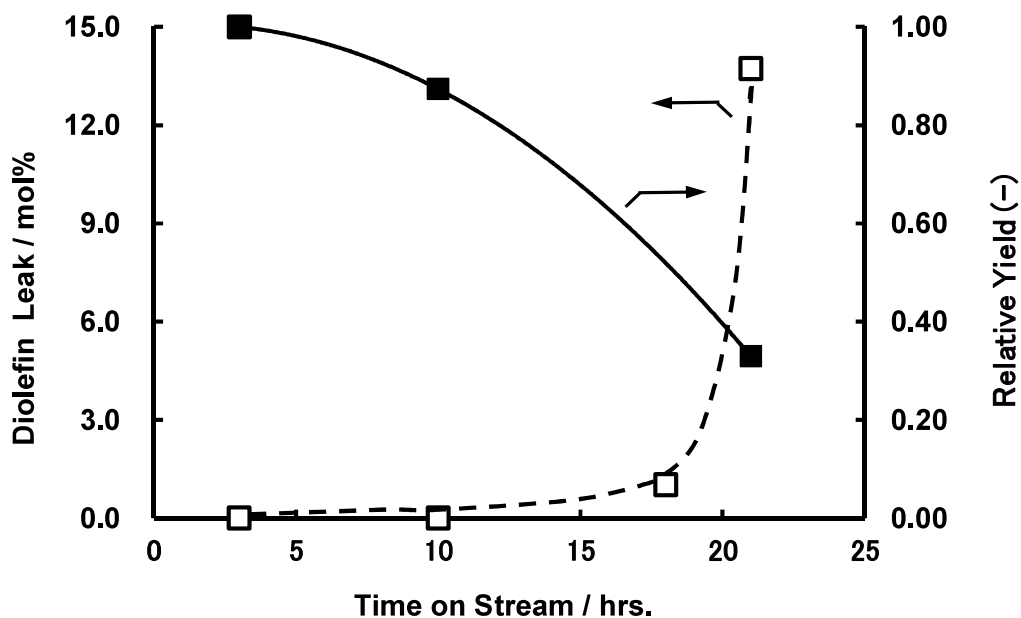


Fig. 3-9 Change of relative yield (solid line) and C<sub>5</sub> diolefins leak (break line) in accelerated life test

Fig. 3-8 に示した結果をみると、触媒層の着色領域の長さが運転時間の経過に伴い、直線的に拡大していることが判る。一方、Fig. 3-9 に示した結果をみると相対収率は運転時間の経過に伴い緩やかに低下しているのに対し、C<sub>5</sub> ジオレフィンの流出率は運転時間が 21 時間に達した段階（触媒層の 86 %が着色した段階）で急激に増大している。これらのことから、固体酸であるイオン交換樹脂上で C<sub>5</sub> ジオレフィンの重合が急速に進行し、重合物が触媒活性点を被毒することによって触媒活性が緩やかに低下していることが示唆された。また、着色領域（タールが触媒上に堆積した部分）が触媒層のほぼ全層に行きわたった段階で、C<sub>5</sub> ジオレフィンの重合速度が急激に低下し、未反応の C<sub>5</sub> ジオレフィンが反応管出口から流出したと考えられる。これらの結果から推定した触媒劣化機構の概念図を、Fig. 3-10 に示す。

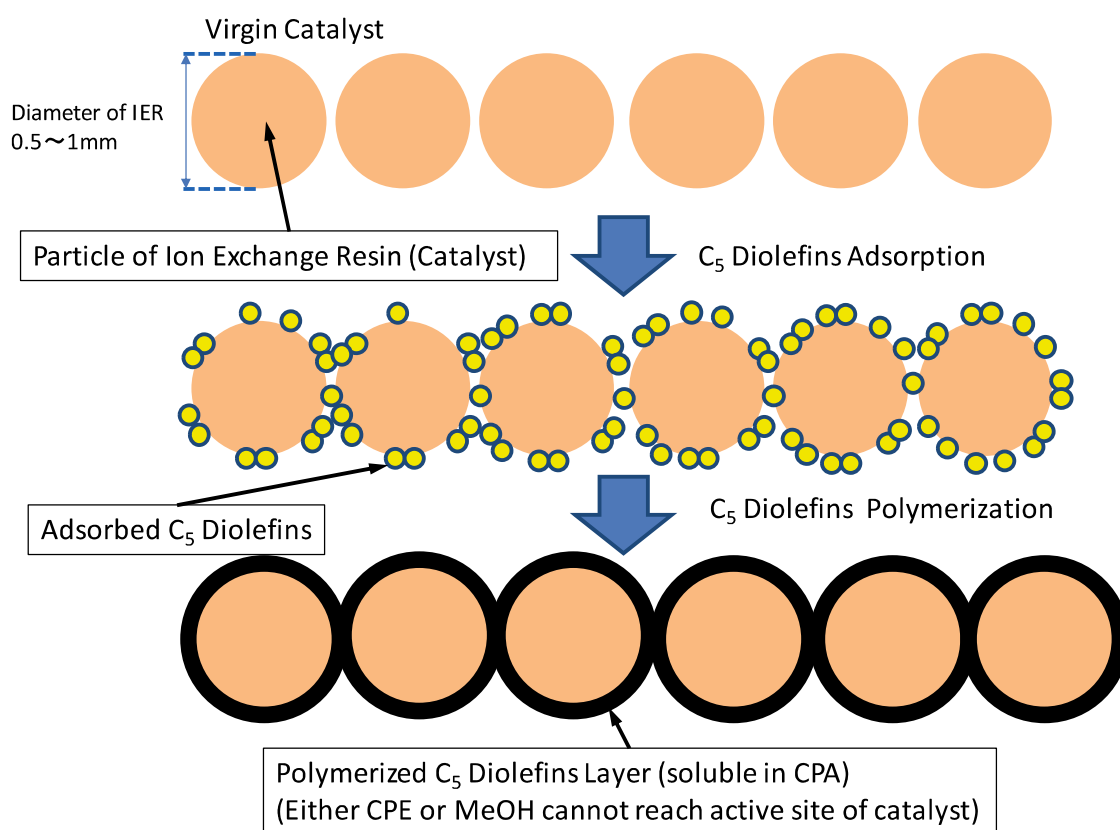


Fig. 3-10 Schematic drawing of catalyst deactivation mechanism with C<sub>5</sub> olefins polymerization

ジオレフィン類のカチオン重合による多量化はブレンステッド酸存在下でも進行することが知られている<sup>23)-24)</sup>。多量化が進行し触媒表面が C<sub>5</sub> ジオレフィンの多量化物で完全に被覆されてしまうと、反応基質である CPE と反応剤である MeOH のいずれも活性点である触媒表面上の酸点到達できなくなってしまう、主反応の進行が著しく阻



害される。C<sub>5</sub> ジオレフィン共役構造をとり、多量化反応の中間体が比較的安定であることから、触媒表面上での C<sub>5</sub> ジオレフィンの多量化は進行しやすいと考えられる。更に、C<sub>5</sub> ジオレフィン類が触媒表面上の酸点で多量化するならば、多量化による被毒は主反応の活性点である触媒表面上の酸点で選択的に進行すると考えられる。これらのことから、触媒活性の低下は、触媒表面の酸点で C<sub>5</sub> ジオレフィンの多量化が進行し多量化物の層が形成され、反応基質と反応剤の両方が触媒表面の活性点に到達できなくなり主反応が進まなくなることが原因であると結論した。

### 3.3.4 第2回触媒寿命試験

前項までの検討で、C<sub>5</sub> ジオレフィンが触媒被毒物質であることが明らかとなった。そこで、3.2.5 に記載した方法で、C<sub>5</sub> ジオレフィンを除去した CPE を調製し、これを原料として第2回触媒寿命試験を行った。使用した CPE 中の C<sub>5</sub> ジオレフィン濃度は検出限界以下であった。相対活性の経時変化を Fig. 3-11 に、相対選択率の経時変化を Fig. 3-12 に、第1回寿命試験の結果と併せてそれぞれ示す。

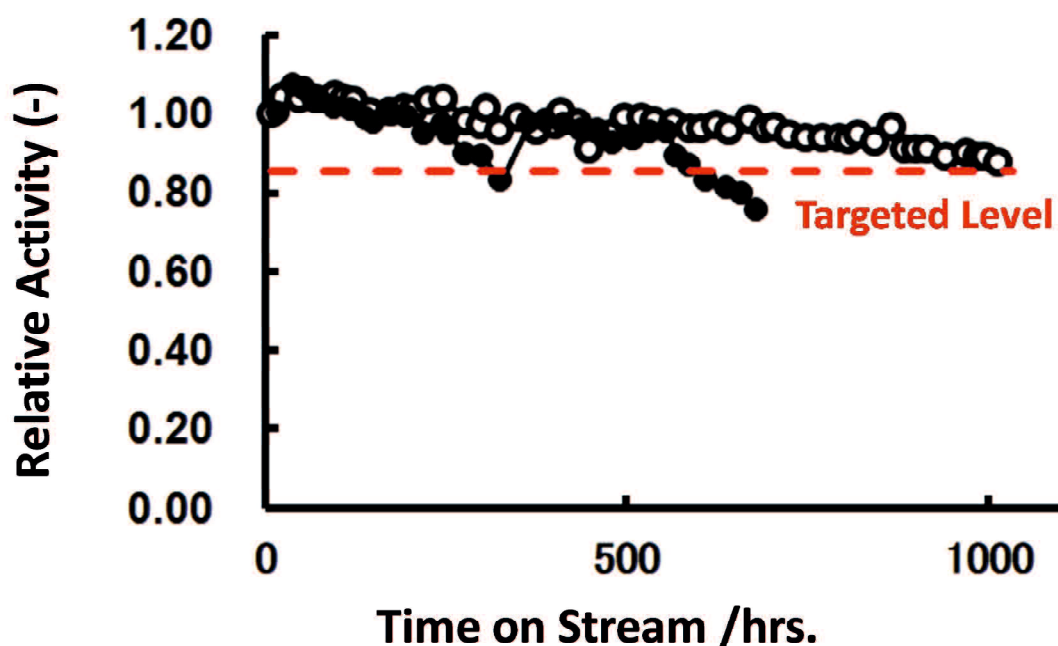


Fig. 3-11 Relative catalytic activity in the first and second life tests. Filled and open circles stand for the result of the first and the second trials, respectively.

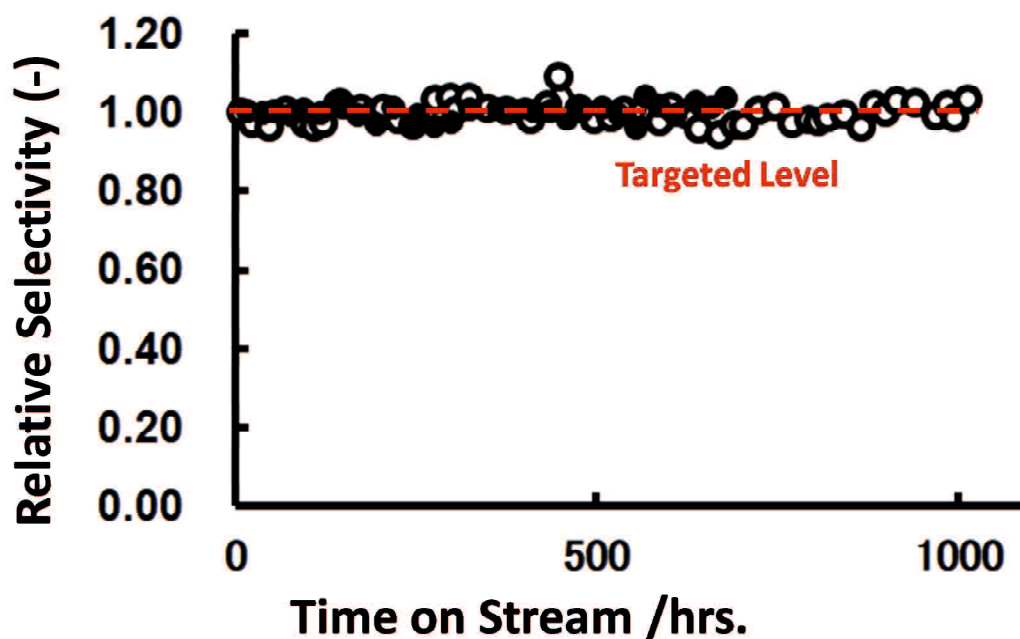


Fig. 3-12 Relative selectivity in the first and second life tests. Filled and open circles stand for the result of the first and the second trials, respectively.

Fig. 3-11 に示した通り、原料 CPE 中の C<sub>5</sub> ジオレフィンを除去することにより、触媒活性の低下が抑制されることが明らかとなった。また、Fig. 3-12 に示した様に選択率は 1000 時間に亘る運転において一定値を示し、顕著な低下が起こらないことが明らかになった。これらの結果から、C<sub>5</sub> ジオレフィンの触媒上での多量化により、触媒表面が多量化物で被覆され、触媒活性が低下していくという仮説が正しいことが実証された。

### 3.4 結論

強酸性イオン交換樹脂を使用した気相連続付加反応について、種々の手法を用いて触媒性能の経時変化に関する検討を行った。第1回の触媒寿命試験の結果から、触媒層にタールが付着し、且つこのタールが CPA に可溶であることが明らかになった。このタールの生成について、種々の反応温度・圧力条件下で検討を行った結果、タールは気相反応条件下生成することが明らかになった。更にタールの生成と触媒活性低下の相関に関する検討を進めた結果、運転時間の経過と共に、触媒層へのタールの付着が直線的に進行することが明らかとなった。また、反応管出口の C<sub>5</sub> ジオレフィン流出率の検討結果からタールの生成が、C<sub>5</sub> ジオレフィンによって引き起こされていることが明らかとなった。これらの知見を基に、C<sub>5</sub> ジオレフィンを除去した CPE を原料として、第2回の寿命試験を行ったところ、触媒活性の低下が大幅に抑制され、且つ選択率は 1000 時間に亘る運転においても低下しないことが明らかとなった。これら一連の検討結果から、触媒活性低下の要因物質が C<sub>5</sub> ジオレフィンであり、これらの C<sub>5</sub> ジオレフィンが触媒酸点上で多量化しタールとなって、触媒活性を低下させることが明らかとなった。

参考文献

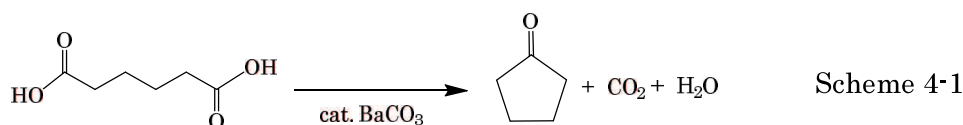
- 1) Kirk-Othmer, Concise Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.1, p969. Wiley-Interscience (2007)
- 2) Wessermel K., Arpe H.-J., Mukaiyama T.(Transcription)., Industrial Organic Chemistry, p107 Tokyo Kagaku Doujin(2004)
- 3) Zeon Corporation Technical Data Book of Cyclopentyl Methyl Ether p2
- 4) Kimmer K. L., Robak M. T., Ellman J. A. *Journal of American Chemical Society*, 131, (25), 8754(2009)
- 5) Saito N., Yamazaki T., Saito Y., *Chemistry Letters*, 38, (6), 594(2009)
- 6) Fei Z., Wu Q., Zhang F., Cao Y., Liu C., Shieh W., Xue S., McKenna J., Prasad K., Prasha M., Baeschlin D., Namoto K., *J. Org. Chem.*, 73, 9016(2010)
- 7) Hayashi M., Nakamura S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 2249(2011)
- 8) Shimada T., Suda M., Nagano T., Kakiuchi K., *J. Org. Chem.*, 70, 10178(2005).
- 9) Tanaka Y., Mino T., Akita K., Sakamoto M., Fujita T., *J. Org. Chem.*, 69, 6679(2004)
- 10) Yamamoto T., Abe M., Takahashi Y., Kawata K., Kubota K., *Polymer Journal*, 35, (7), 603(2003)
- 11) Miki H., *Petrotech*, 41, (9), 700(2018)
- 12) Fukuda J., *Journal of Ion Exchange*, 15, (1), 30(2004)
- 13) Kusano H., *Petrotech*, 10, (12), 1075(1987)
- 14) Nippon Oil Corporation, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP1979-59209(1979)
- 15) Nippon Oil Corporation, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP1980-118431(1980)
- 16) Toa Nenryou Corporation, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP1981-5424(1981)
- 17) Nippon Syokubai, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP1983-192851(1983)
- 18) Nippon Kayaku, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP1980-122740(1980)
- 19) Phillips Petroleum, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP1983-26833(1983)
- 20) Murakami Y., Hattori T., Uchida H., *Kogyo Kagaku Zasshi*, 72, (9), 1949(1969)
- 21) Zeon Corporation, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP2006-206536(2006)
- 22) Maruzen Petrochemical, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP2003-137821(2003)
- 23) Higashimura, T.; Sawamoto, M. *Adv. Polym. Sci.*, 62, 49(1984)
- 24) Faust, R.; Kennedy, J. P., *Polym. Bull.*, 15, 317(1986)

## 第4章 環状アルコール脱水素用触媒の性能と物性の相関の検討

### 4.1 はじめに

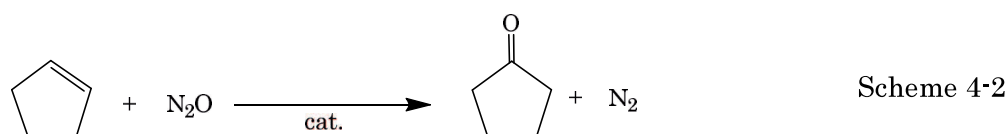
シクロペンタノン（以下 CPN）は、医薬品合成用の中間体や溶剤、電子材料関連の精密洗浄剤、合成香料の原料等に幅広く利用されている。全世界の需要は約 20,000 t/y であり、今後も需要は増加するものと見込まれている<sup>1)</sup>。特に電子材料用途は、半導体の著しい需要増に伴い、急激に需要が増加している。

CPN は通常、Scheme 4-1 に示す、アジピン酸を出発原料とした反応で製造される<sup>2-4)</sup>。



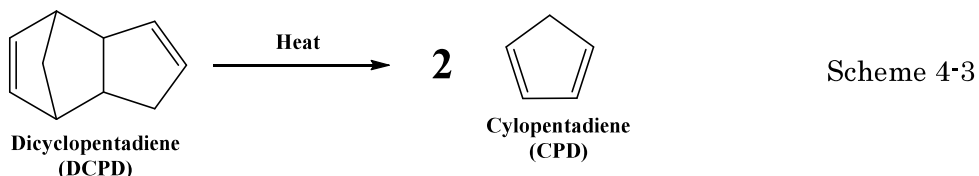
この製造法では等モル量の炭酸ガス及び水が発生するが、CPN は水と共沸組成を持つことから、精製時のエネルギー原単位が比較的大きく、CPN 自体のロスも無視できない。特に電子材料用途の場合、水分の規格が非常に厳しく精製時のロスが著しく増大する。また、この反応はバッチ法で実施されるが、大量生産を行うためには、大規模なバッチ反応器の導入が必要であり、且つ反応以外の工程に関わる付帯設備も多い。更に予め決めた生産能力を需要が上回った場合に、能力増強が困難になることがある。これは、本体である反応器以外の付帯設備も含めた多数の機器類を設置する必要があることによる。更に、アジピン酸による腐食の問題から、反応器本体に耐腐食性の材料を使用しなければならず、このことが設備投資の増大につながる。

一方、Scheme 4-2 に示す亜酸化窒素を用いたシクロペンテン（以下 CPE）の酸化反応による製造法も提案されている<sup>5)</sup>。

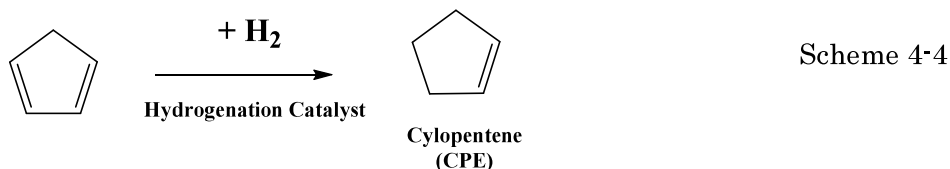


この方法に用いる亜酸化窒素は、シクロヘキサノン及び／またはシクロヘキサノールからアジピン酸を製造する際に発生する副生ガスを使用するのが一般的である。従って、この方法によるプロセスは、アジピン酸製造プロセスと併設することが好ましく、単独でのプロセス構築は経済的に非常に不利になる。また亜酸化窒素は麻醉性を有するガスであり、取り扱いには十分な注意が必要である。

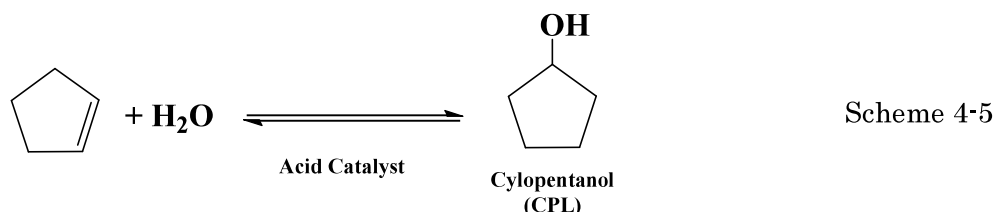
これらの課題を解決するために、筆者は、Scheme 4-3～Scheme 4-6 に示すジシクロペンタジエン（以下 DCPD）を出発原料として、CPE、シクロペンタノール（以下 CPL）を経由する独自の製造プロセスを考案した<sup>6-11)</sup>。



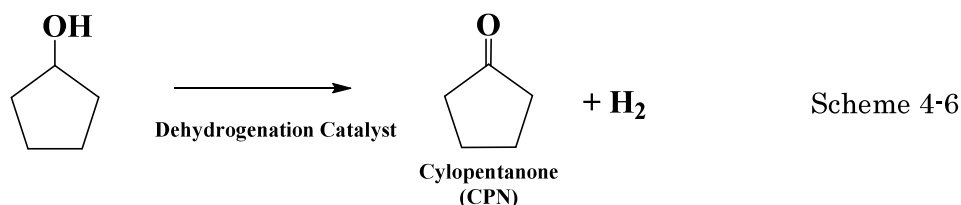
Scheme 4-3



Scheme 4-4



Scheme 4-5



Scheme 4-6

この製造法は反応剤として水素と水のみを使用しており、環境負荷が極めて小さいプロセスである。

本製造法を構成する4つの反応の中で、Scheme 4-6に示した反応は、環状アルコールの脱水素反応である。環状ケトンの代表的な工業的製造法として挙げられるのは、シクロヘキサノールの脱水素プロセスである。シクロヘキサノールの脱水素によって得られるシクロヘキサノン、そのほぼ全量がε-カプロラクタムの原料として消費される。ε-カプロラクタムは6-ナイロンの原料であり、世界におけるその生産能力は6270 kt/y (2013年度)に達している<sup>12)</sup>。シクロヘキサノールの脱水素には、Cu系の触媒が一般的に用いられる。Cu系触媒は反応初期に比較的高い性能を示すものの、耐久性や機械的強度に問題があったことから様々な改良が為されてきた<sup>13)</sup>。その結果、商業運転に耐え得る触媒が市販される様になった。また、Cu系触媒を用いたシクロヘキサノールの脱水素反応における反応機構に関する検討や触媒劣化機構に関する研究もいくつか報告されている<sup>14-18)</sup>。その中にはプラントスケールでの研究例もある<sup>18)</sup>。一方、CPLの脱水素反応はシクロヘキサノールの脱水素反応と類似の反応であることから、同じCu系触媒の適用が可能と考えられる。しかしながら、CPLの脱水素反応にCu系触媒を適用した研究例は見当たらない。そこで、実用化技術の開発に主眼を置き、CPLの脱水素反応への、Cu系触媒の適用可否について検討を行った。また、性能が良好であった触媒について、

触媒活性の誘導期に関する検討や、ベンチスケール反応器を用いたスケールアップの検討を行った。また、得られた知見を基に触媒性能が定常状態に至る過程のメカニズムについて考察した。

## 4.2 実験

### 4.2.1 Cu 系触媒の一次評価

Cu 系触媒の一次評価は、固定床常圧流通反応装置を使用して行なった。反応装置の概略を Fig. 4-1 に示す。

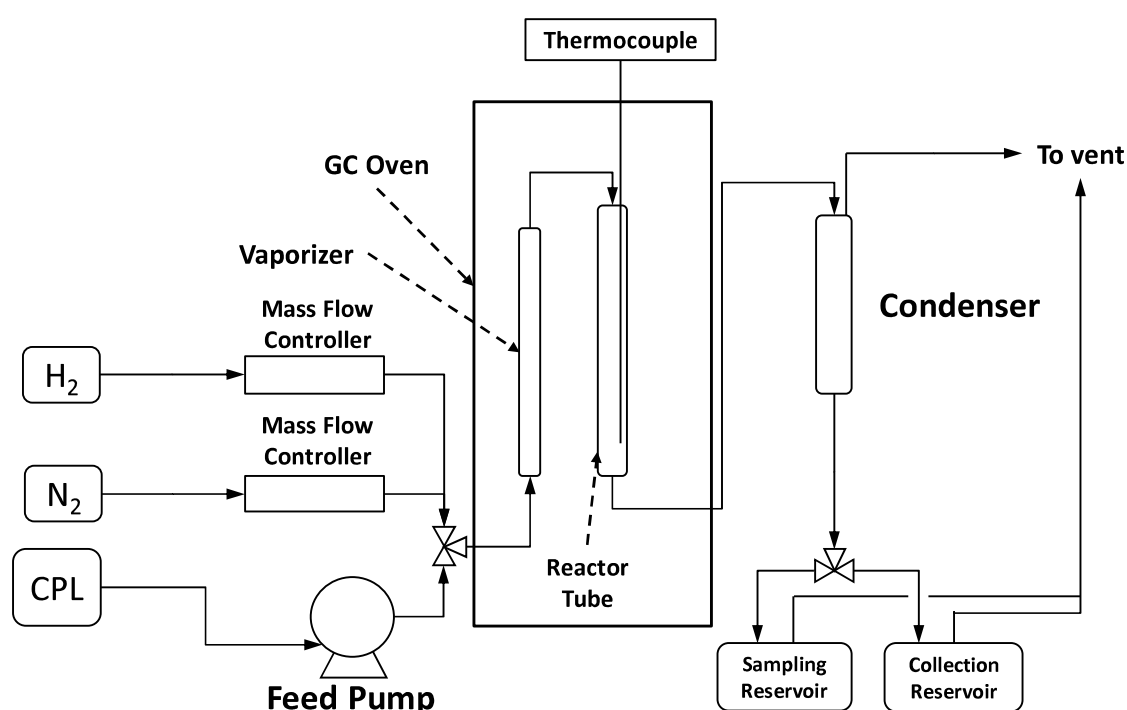


Fig.4-1 Schematic drawing of lab. scale reactor for CPL dehydrogenation

原料である CPL は、ポンプで気化器に導入され気化される。気化された CPL は、触媒が充填された反応管に導入され、脱水素反応が進行する。得られた反応生成物はコンデンサーで凝縮し、凝縮液用タンクで回収した。この凝縮液を採取し、ガスクロマトグラフィーによる組成分析を行った。また、必要に応じ反応管に挿入された熱電対を使用して、反応管内の温度を測定した。

Cu 系触媒は、一般的に反応開始前に還元処理による活性化を行う必要がある。活性化処理は以下の要領で行った。系内に窒素を流通させ GC オープン温度を 160°C まで昇温する。GC オープン温度が 160°C に達したら、反応管内温が 200°C を越えない様に監視しながら、徐々に流通ガス中の水素濃度を上昇させる。流通ガス中の水素濃度を

100 %にまで上昇させ、反応管内の発熱停止が確認されたら活性化処理を終了とした。触媒は品番によって形状が異なるため、触媒を破碎し 0.85~2 mm に整粒して使用した。反応条件を Table 4-1 に、評価した触媒の一覧を Table 4-2 にそれぞれ示す。尚、使用した触媒はいずれも日揮化学(現日揮触媒化成)製である。尚、目標転化率は Aspen Plus にて推算した平衡転化率(86 mol%)よりも低い範囲で設定し、目標選択率は 95 mol%以上とした。

Table 4-1 Reaction conditions for catalyst screening

Feed	CPL (Manufactured by Zeon Corp.)
Bed Length	50 mm
Amount of Catalyst	4.3 ml
GHSV	1184 hr <sup>-1</sup>
Outlet Pressure	0.0 MPaG
Oven Temperature	230 °C

Table 4-2 List of tested catalysts

Catalyst	Composition (by mol)
N201	Cu <sub>10.4</sub> Cr <sub>12.8</sub> Mn
N202D	Cu <sub>21</sub> Cr <sub>20</sub> Mn
N201H	Cu <sub>6.5</sub> Cr <sub>6.17</sub> Ba
N211B	Cu <sub>1.14</sub> Cr <sub>0.45</sub> Zn
N211	Cu <sub>1.12</sub> Zn

反応成績は以下の式を使用して計算した。

$$\text{CPN の生成速度(g/min)} = (\text{凝縮液の留出速度(g/min)} \times \text{凝縮液中の CPN の濃度(wt.\%)} / 100) \quad (4-1)$$

$$\text{未反応 CPL の留出量(g/min)} = (\text{凝縮液の留出速度(g/min)} \times \text{凝縮液中の CPL の濃度(wt.\%)} / 100) \quad (4-2)$$

$$\text{CPL の消費速度(mol/min)} = (\text{CPL の供給速度(g/min)} - \text{未反応 CPL の留出量(g/min)}) / 86.13 \quad (4-3)$$

$$\text{CPL 転化率(mol\%)} = \text{CPL の消費速度(mol/min)} / \text{CPL の供給速度(mol/min)} \times 100 \quad (4-4)$$



$$\text{CPN 選択率(mol\%)} = \text{CPN の生成速度(mol/min)} / \text{CPL 消費速度(mol/min)} \times 100 \quad (4-5)$$

$$\text{CPN 収率(mol\%)} = \text{CPN の生成速度(mol/min)} / \text{CPL の供給速度(mol/min)} \times 100 \quad (4-6)$$

$$\text{相対活性 (-)} = \text{CPL 転化率 (mol\%)} / \text{目標 CPL 転化率 (mol\%)} \quad (4-7)$$

$$\text{相対選択率 (-)} = \text{CPN 選択率 (mol\%)} / \text{目標 CPN 選択率 (mol\%)} \quad (4-8)$$

#### 4.2.2 300 時間の連続運転による触媒性能安定性の検討

触媒性能の安定性を検証するために、固定床常圧流通反応装置を使用し、300 時間の連続運転を行なった。反応装置の概略を Fig. 4-2 に、反応条件を Table 4-3 にそれぞれ示す。

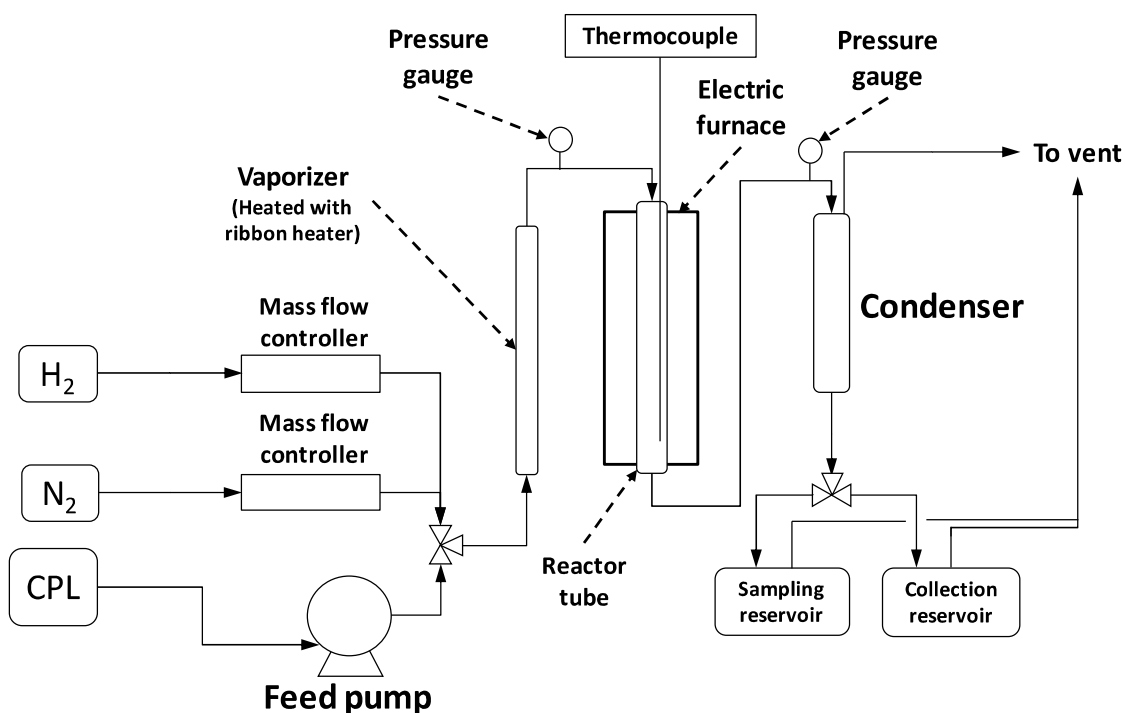


Fig. 4-2 Schematic drawing of reaction system for catalyst life test

Table 4-3 Reaction conditions for catalyst life test

Feed	CPL (Manufactured by Zeon Corp.)
Bed Length	75 mm
Amount of Catalyst	30.5 ml
GHSV	1184 hr <sup>-1</sup>
Outlet Pressure	0.0 MPaG
Oven Temperature	190~200 °C

触媒は成形品をそのまま使用した。反応操作と反応成績の計算は、4.2.1 記載の方法で行った。

#### 4.2.3 触媒のキャラクタリゼーション

触媒のキャラクタリゼーションは、比表面積測定 (SSA)、触媒中の炭素含有量測定、XRD 測定による結晶粒子径の算出を行った。比表面積は Flowsorb II 2300 (micromeritics) を使用して、BET-1 点法により測定した。炭素含有量は CS メーター (LECO) によって測定を行った。触媒には成形助剤由来の炭素分が含まれていることから、未使用触媒 (還元処理無し) に含まれる炭素含有量を基準として、各サンプルの測定値と未使用触媒の炭素含有量の差を、炭素含有量として定義した。触媒の XRD 測定は、RINT2500 (Rigaku) を使用して行った。Cu 及び CuO の結晶粒子径は、XRD 測定で得られた Cu 及び CuO の回折線の線幅を測定し、式(4-9)に示した Debye-Scherrer 式を使って算出した。

$$D = (K \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos\theta) / 10 \quad (4-9)$$

ここで、

D : 結晶子径 (nm)

K : Debye-Scherrer 定数 (=0.9)

$\lambda$  : X 線の波長 (CuK $\alpha$  を使用 1.54 Å)

$\beta$  : 回折線の半値幅 (rad)

$\theta$  : 回折線の Bragg 角 (rad)

#### 4.2.4 ベンチスケール反応器による検討

寿命試験で良好な性能を示した触媒について、ベンチスケール反応器による評価を行った。反応は固定床常圧流通反応装置を使用して行なった。反応装置の概略を Fig. 4-3 に、反応条件を Table 4-4 にそれぞれ示す。

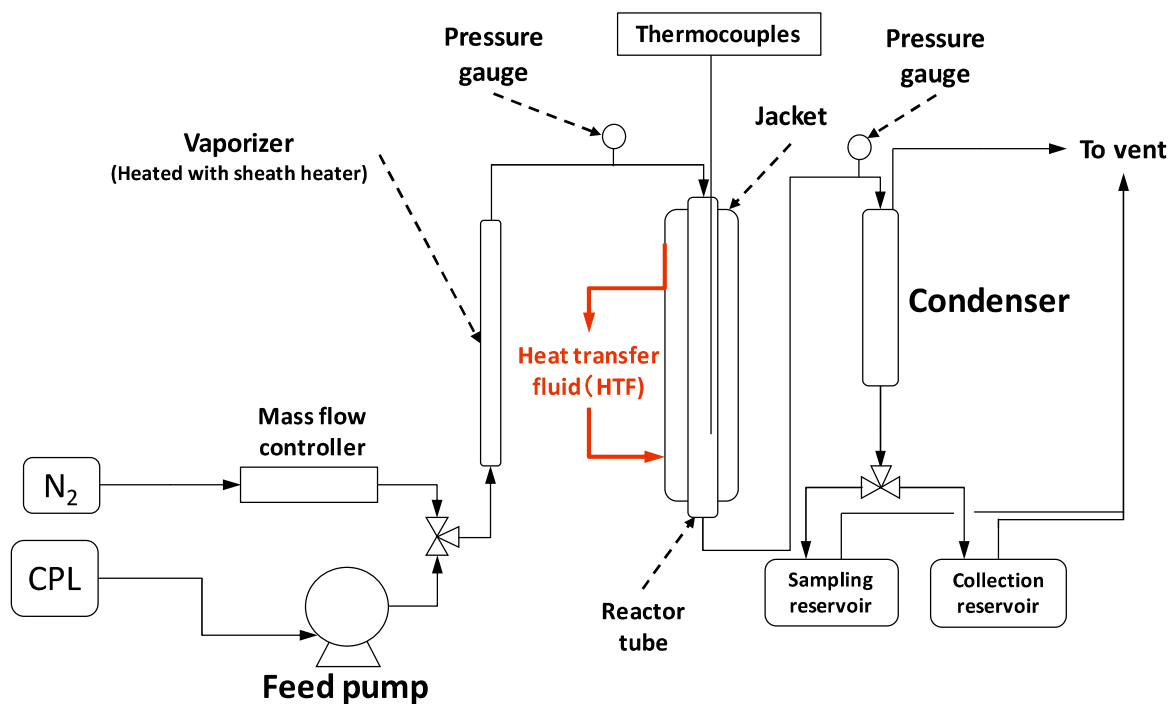


Fig. 4-3 Schematic drawing of bench scale reactor

Table 4-4 Reaction conditions for bench scale test

Feed	CPL (Manufactured by Zeon Corp.)
Bed Length	1030 mm
Amount of Catalyst	556 ml
GHSV	925 hr <sup>-1</sup>
Outlet Pressure	0.012 MPaG
Oven Temperature	180~195 °C

反応操作と反応成績の計算は 4.2.1 記載の方法で行った。また、反応管に設置された熱電対保護管の内部には、先端を 15 cm ずつずらして固定した 10 本の熱電対を挿入し、温度分布の変化を測定した。反応温度測定部の概略図を Fig. 4-4 に示す。

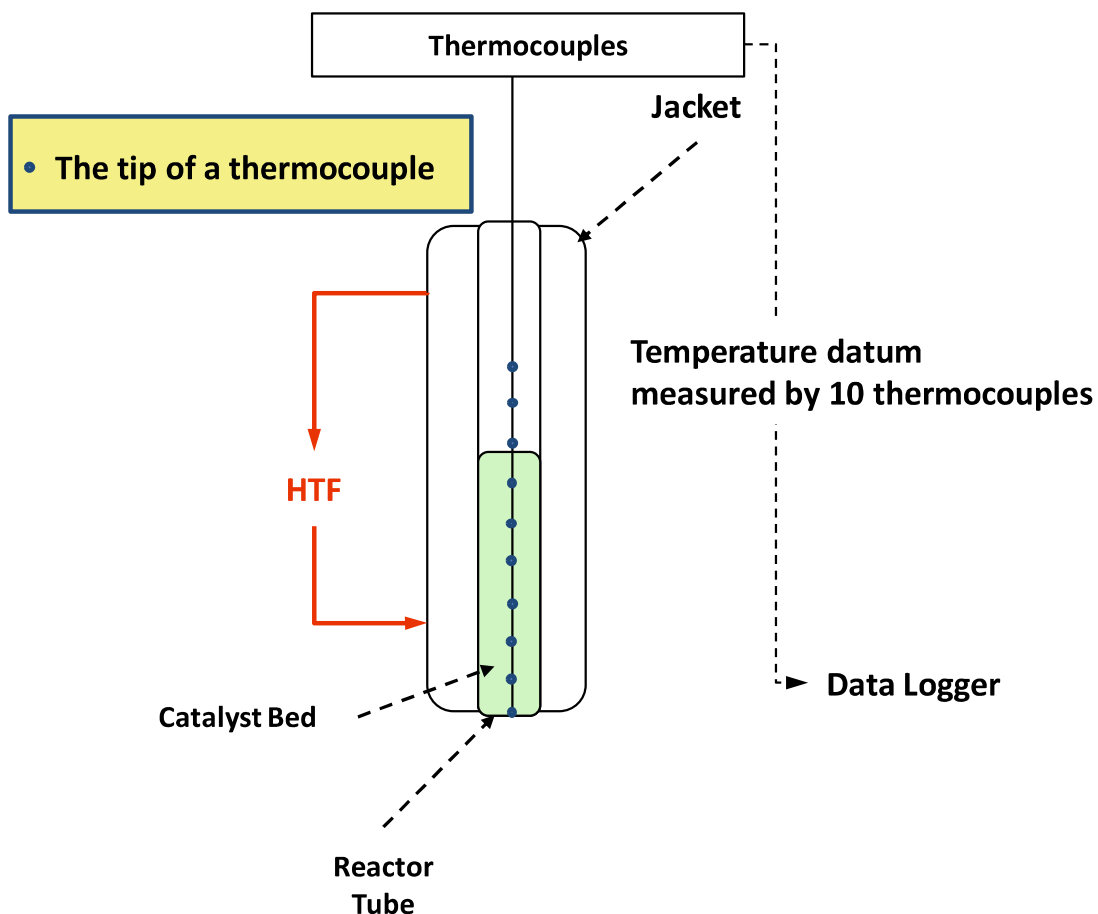


Fig. 4-4 Schematic drawing of reaction temperature measurement system for bench scale reactor

## 4.3 結果と考察

### 4.3.1 Cu 系触媒のスクリーニング

Table 4-2 に示した 5 種の触媒について、4.2.1 記載の方法で性能評価を行った。データは反応開始から 8 時間後に採取した。得られた結果を基に算出した相対活性と相対選択率の関係を、目標値と併せて Fig. 4-5 に示す。

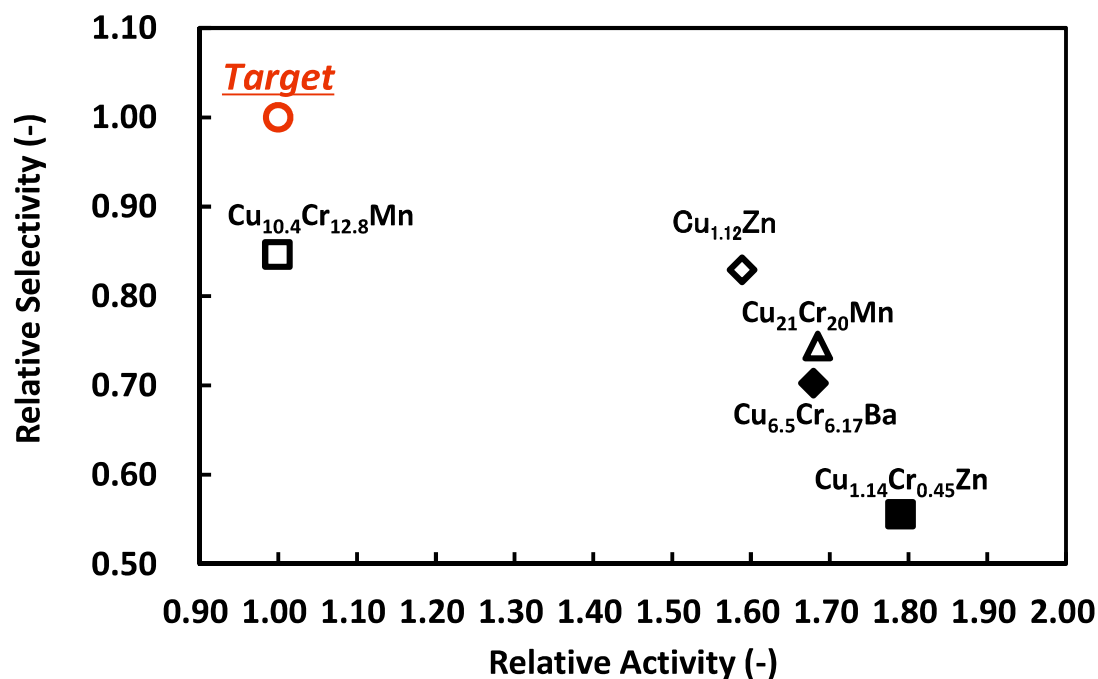
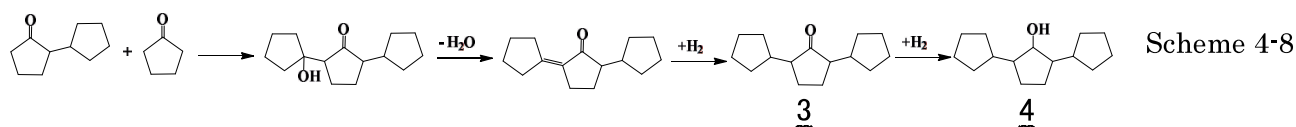
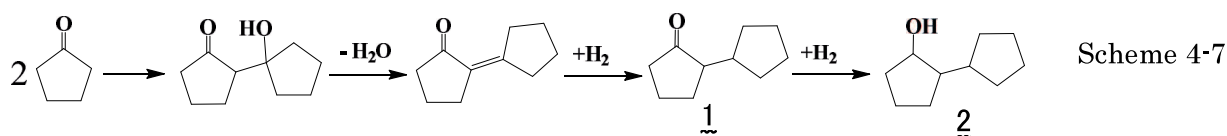


Fig. 4-5 Results of catalyst performance test represented as relationship between relative activity and relative selectivity.

全ての触媒は目標の相対活性を上回ったものの、相対選択率は目標値に達しなかった。副生物を確認したところ、Scheme 4-7 に示した CPN 二分子の Aldol 縮合によって生成した二量体(1,2)と、Scheme 4-8 に示した二量体と CPN の Aldol 縮合によって生成した三量体(3,4)であることが明らかとなった。



Aldol 縮合は酸触媒、塩基触媒いずれの存在下でも進行することが知られており<sup>19)</sup>、触媒の酸塩基特性の制御が重要であることが示唆された。選択性の面では、Cu<sub>10.4</sub>Cr<sub>12.8</sub>Mn(N201)と Cu<sub>1.12</sub>Zn(N211)がほぼ同等の性能を示したが、触媒活性は圧倒的に Cu<sub>1.12</sub>Zn が高い。そこで、Cu<sub>1.12</sub>Zn について選択率の向上に関する検討を行った。

#### 4.3.2 触媒の活性化処理に関する検討

Cu 系触媒は、通常 Cu が酸化された状態で出荷される。そのため、反応に使用する際には還元処理が必要である。還元処理には、一般的に分子状水素が使用される<sup>20)</sup>。分子状水素で Cu 系触媒を還元する場合、温度や還元時間によって Cu のシタリングが促進され、触媒性能が十分発揮されない場合がある。そこで、分子状水素による還元処理が必要か否かを確認するために、Cu<sub>1.12</sub>Zn を還元処理せず、そのまま性能評価を行った。反応温度を 170°Cとした以外は、Table 4-1 記載と同じ反応条件とした。得られた結果を基に算出した相対活性と相対選択率の関係を、目標値及び還元処理を行った Cu<sub>1.12</sub>Zn の評価結果と併せて Fig. 4-6 に示す。

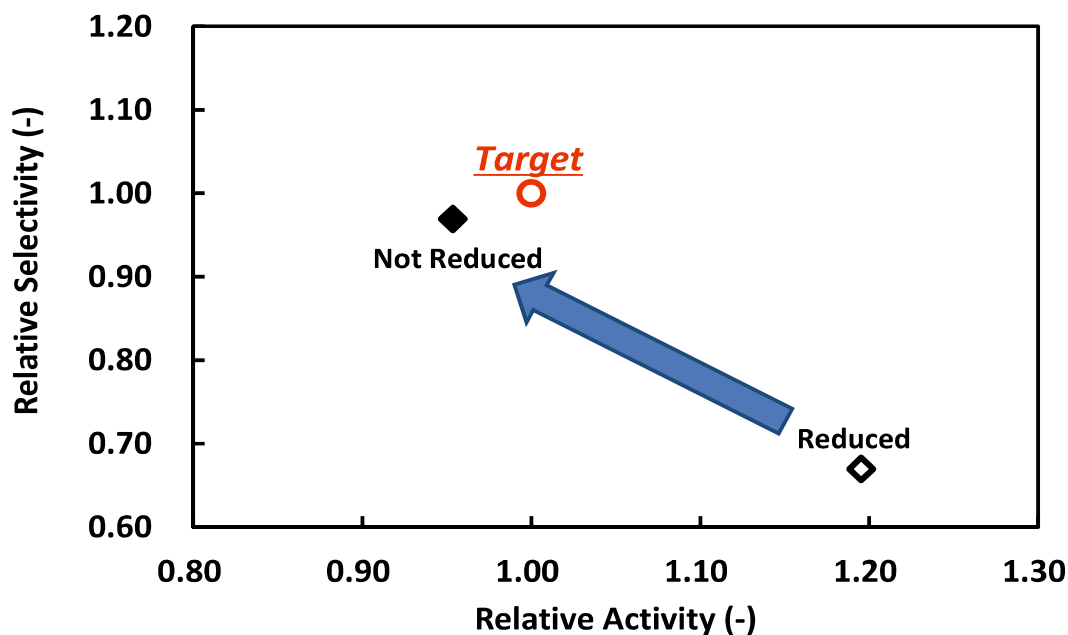


Fig. 4-6 Results of Cu<sub>1.12</sub>Zn performance test (reduced or not reduced) represented as relationship between relative activity and relative selectivity.

水素還元による活性化を行わずに反応を行ったところ、触媒活性が低下したのに対し、選択率が大幅に向上した。生成物分布を確認したところ、主たる副反応である CPN の二量化及び三量化が大幅に抑制されていた。また主反応が進行していることから、水素による還元処理を行わなくても、CuO が還元され Cu に変換されていることが示唆された。これは主反応によって発生した水素によるものと考えられる。

#### 4.3.3 触媒性能の経時変化の検討

前項で述べた様に、Cu<sub>1.12</sub>Zn 触媒は分子状水素による還元処理を行わなくても、主反応が進行し、且つ副反応が大幅に抑制されることが確認された。しかしながら、この結果は反応開始後 8 時間のデータであり、触媒性能がその後も維持されるか否かについては明らかになっていない。そこで、触媒性能の経時変化を確認するために、還元処理した触媒と還元処理をしなかった触媒のそれぞれについて 18 時間の連続運転を行った。反応温度は 190°C とし、他の条件は Table 4-3 記載の条件で行った。また、触媒の形状は 3 mm φ × 3 mmh の打錠成形品とした。結果を Fig. 4-7 に示す。

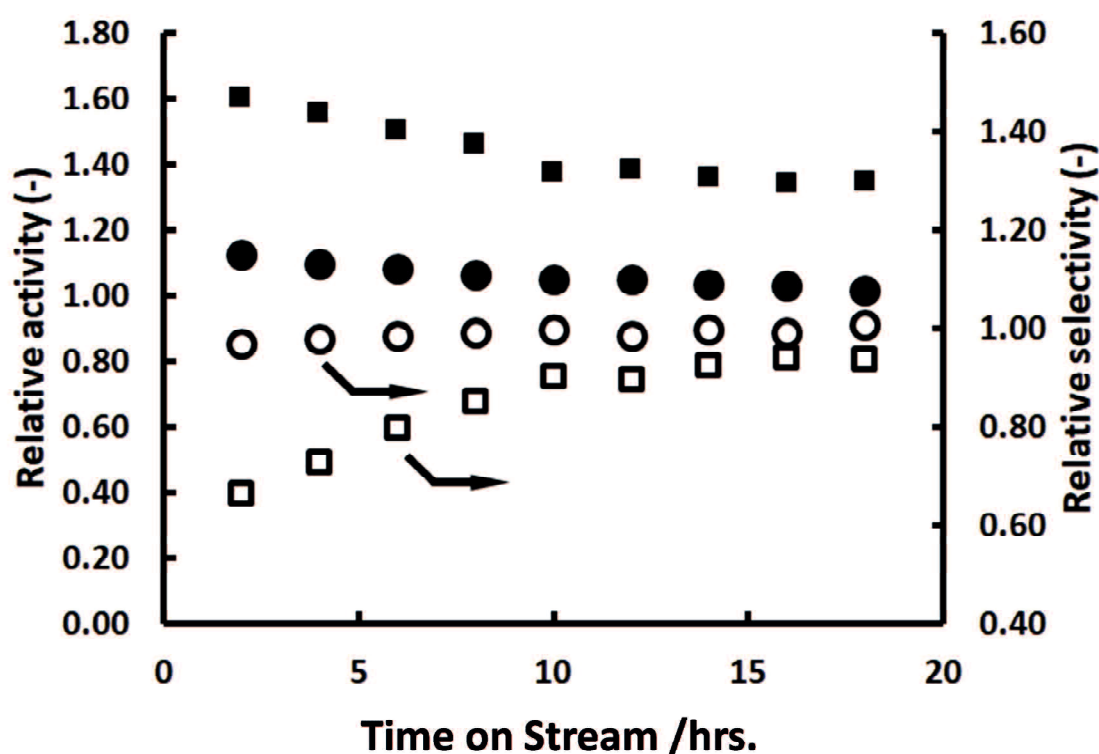


Fig.4-7 Change of relative catalytic activity and relative selectivity in the long run test of Cu<sub>1.12</sub>Zn catalyst with (square) or without (circle) reduction.

いずれの触媒も、触媒活性の経時的な低下と選択性の上昇が認められた。還元処理を行った触媒は、初期活性が高いものの初期選択性が低く、定常に達したと思われる運転経過時間(Time on Stream T.O.S.)が 15 hrs.以降も相対選択率が目標値に達しなかった。これに対して、還元処理を行わなかった触媒は、T.O.S.=15 hrs.の段階で、相対活性・相対選択率共に目標値の 1.00 に達した。これらの結果から、触媒性能の経時変化の観点からも、還元処理を行わない方が有利であると結論した。

#### 4.3.4 副反応に関する検討

4.3.1 で述べた通り、CPL の脱水素反応における主たる副生物は、CPN の二量体と三量体である。これらの副生物は CPN の Aldol 縮合によって生成すると考えられる。Aldol 縮合は酸・塩基のいずれの触媒によっても促進される。一方、ZnO は固体塩基としての機能を発現する<sup>21)</sup>。そこで、Aldol 縮合が触媒中のどの成分によって促進されるかを確認するために、CPN を出発原料としたモデル反応を行った。原料を CPN に変更した以外は Table 4-1 と同じ反応条件とし、反応温度は、Fig. 4-8 に示した制御とした。

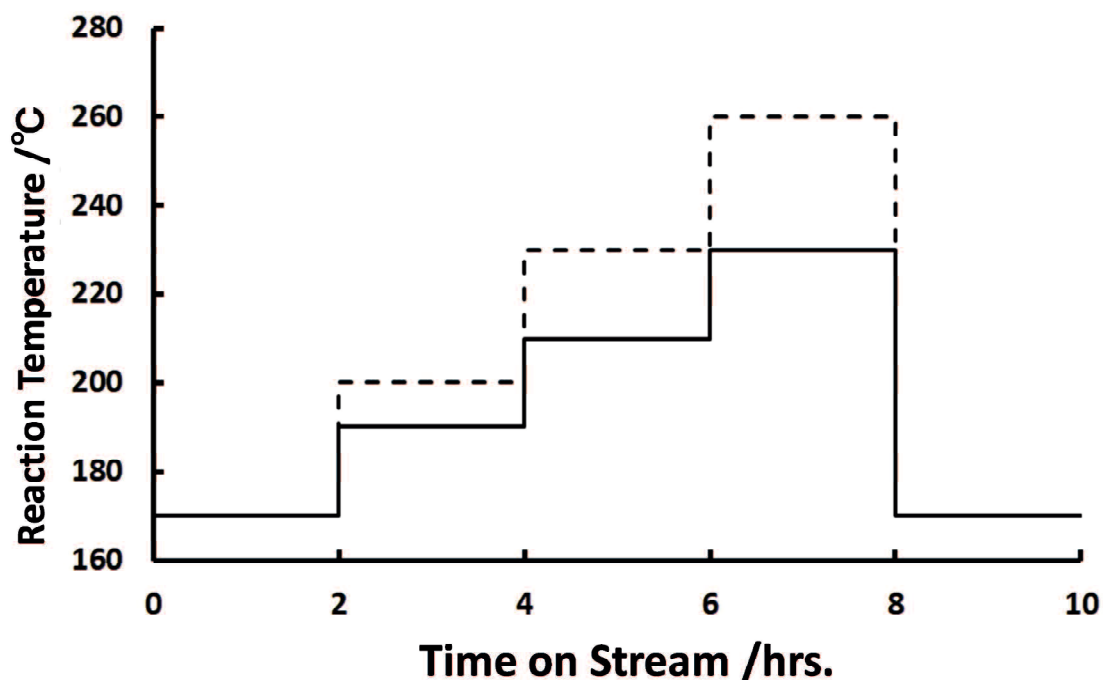


Fig. 4-8 Temperature setting sequence for aldol condensation of CPN, break line for ZnO, and solid line for Cu<sub>1.12</sub>Zn.



触媒は  $\text{Cu}_{1.12}\text{Zn}$  と  $\text{ZnO}$  (日揮化学製 N748 触媒) を使用した。結果を Fig. 4-9~Fig. 4-10 に示す。

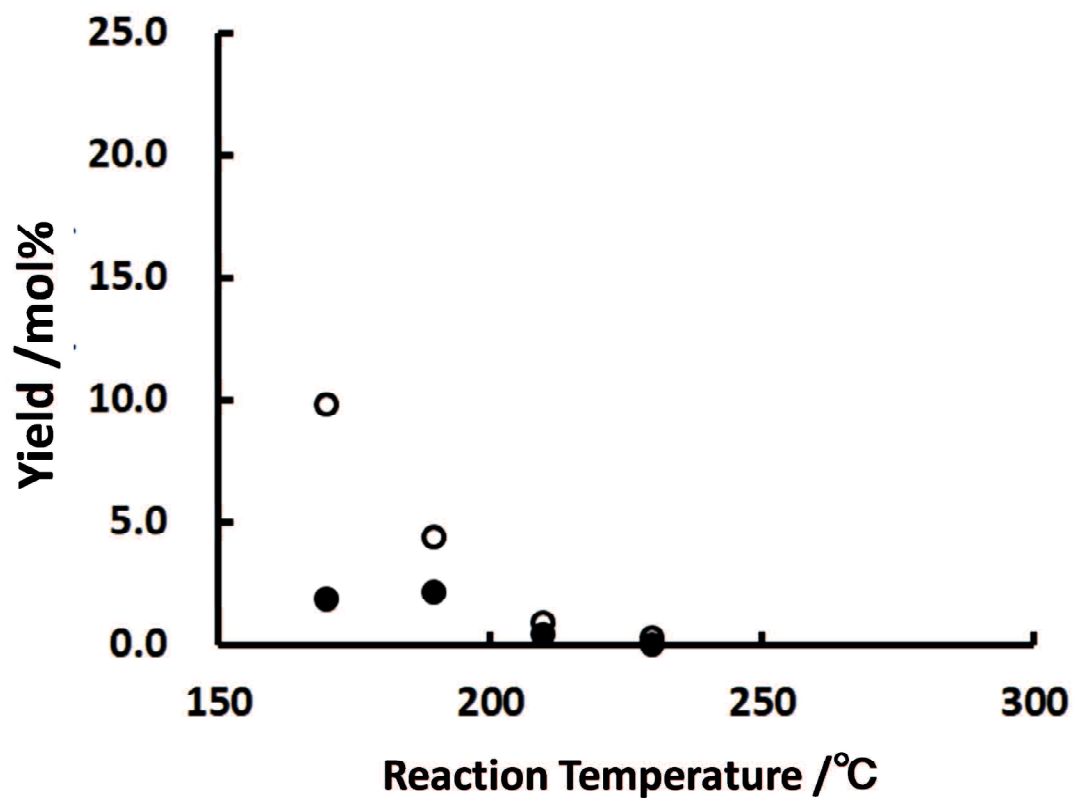


Fig.4-9 Relationship between reaction temperature and yield of aldol condensation products in the case of using  $\text{Cu}_{1.12}\text{Zn}$  as catalyst, solid circle for trimer, and open circle for dimer.

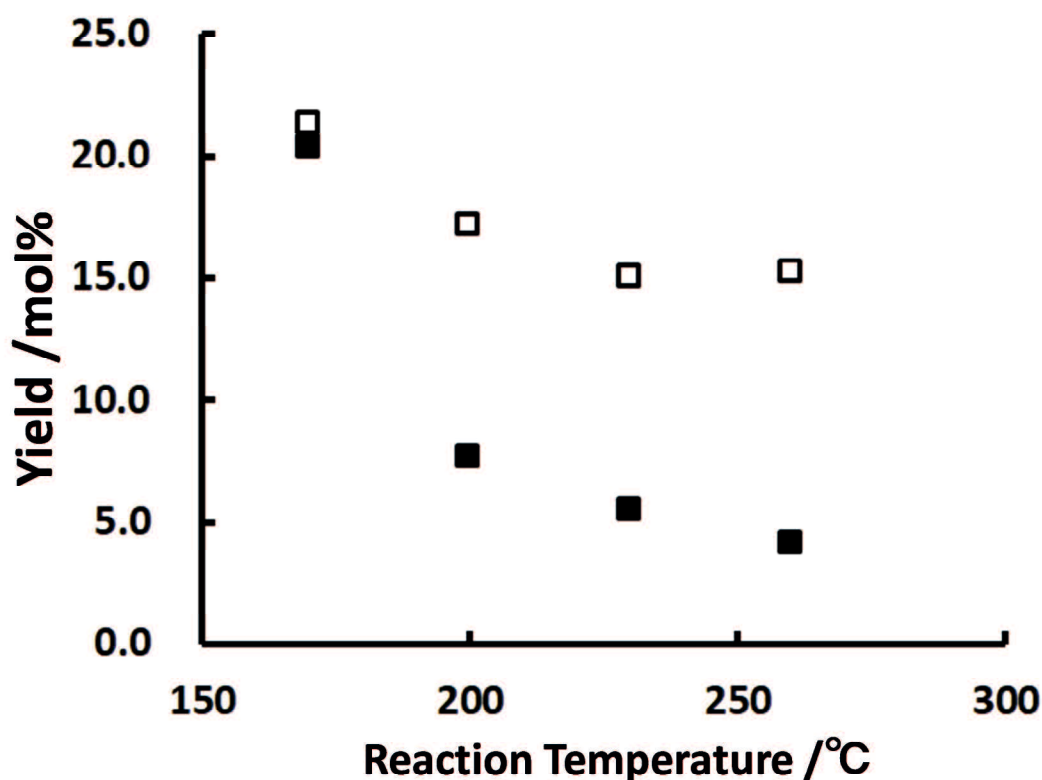


Fig. 4-10 Relationship between oven temperature and yield of aldol condensation products in the case of using ZnO as catalyst, solid square for trimer, and open square for dimer.

ZnO を触媒として使用した場合の CPN の多量体収率は、Cu<sub>1.12</sub>Zn を触媒として使用した場合と比較すると著しく高い結果となった。また、反応温度の上昇に伴い多量体収率が急激に減少しており、特に三量体の収率低下が顕著である。しかしながら、多量体の収率が温度によって低下しているのか、それとも経時的に低下しているのかについては、この結果だけでは判らない。そこで、反応温度を再度 170°C に戻し多量体の収率を測定した。結果を反応初期の収率と併せて Fig. 4-11～Fig. 4-12 に示す。

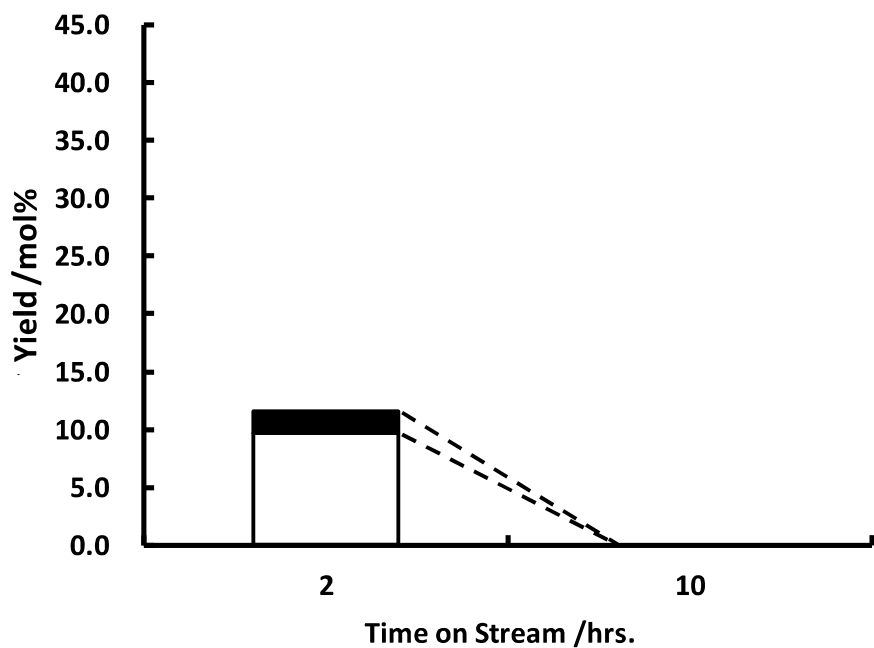


Fig. 4-11 Comparison of product yields of aldol condensation between beginning of operation and end of operation in the case of using  $\text{Cu}_{1.12}\text{Zn}$  as catalyst, solid bar for trimer of CPN and open bar for dimer of CPN.

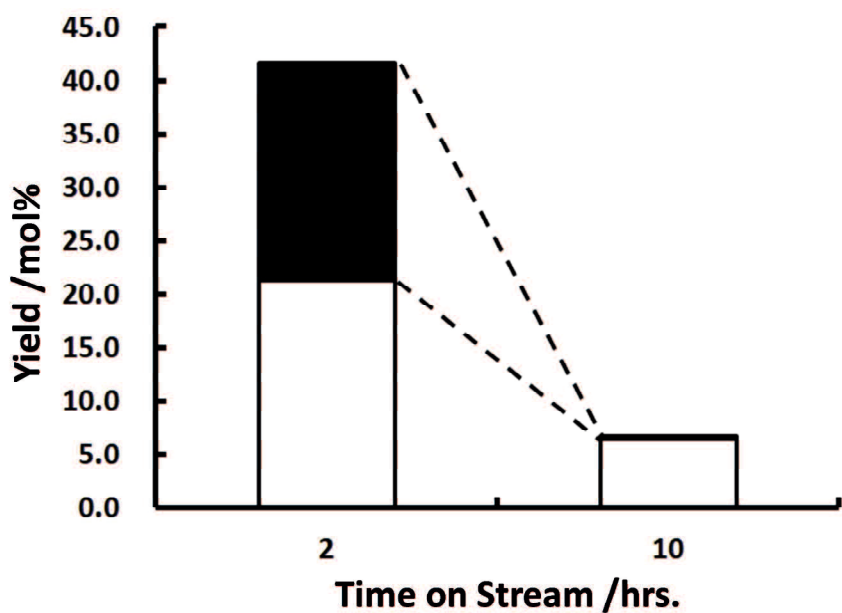


Fig. 4-12 Comparison of product yields of aldol condensation between beginning of operation and end of operation in the case of using  $\text{ZnO}$  as catalyst, solid bar for trimer of CPN and open bar for dimer of CPN.

これらの結果をみると、いずれの触媒を使用した場合も、反応終期における Aldol 縮合反応への触媒活性が、反応初期に比べて著しく低下している。特に三量体生成速度の低下が顕著である。このことから、Aldol 反応活性の変化は温度によるものではなく、触媒表面性状の経時的な変化である可能性が示唆された。また、ZnO を触媒とした反応の方が、Cu<sub>1.12</sub>Zn 触媒に比べて Aldol 反応活性が高かったことから、副反応は主として ZnO 上で進行していると考えられる。

#### 4.3.5 触媒成分の機能に関する検討

前項の検討で、副反応に活性を示すのは主として ZnO であり、且つ反応時間の経過と共に副反応活性が低下していくことが示唆された。このことから主反応の活性点は主として Cu 又は CuO 上に存在すると考えられる。そこで、主反応の活性点がどのような形であるかを確認するために、ZnO、CuO、Cu<sub>1.12</sub>Zn のそれぞれを触媒として使用し、4.2.1 記載の方法で CPL の脱水素反応を行った。CuO は市販の試薬（和光純薬製 粉末 純度 $\geq 95\%$ ）を蛍光 X 線サンプル用のアルミリングを用いて圧縮成形した後に破碎し、0.85~2 mm に整粒して使用した。反応温度は 230°C とした。結果を Fig. 4-13 に示す。

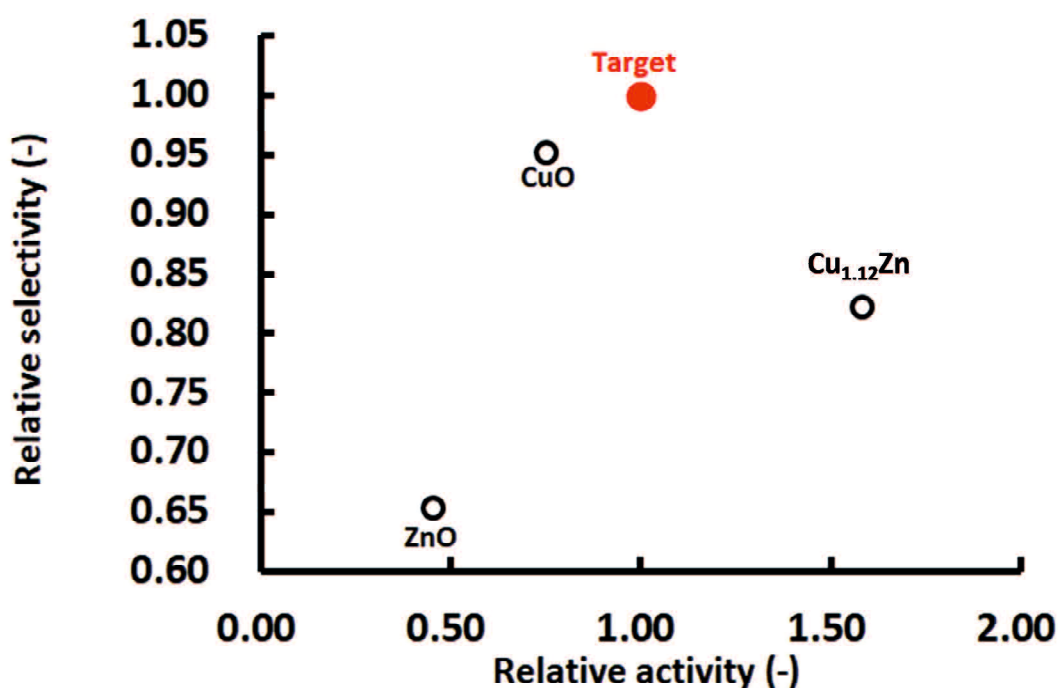


Fig. 4-13 Results of CPL dehydrogenation reaction as relationship between relative activity and relative selectivity. CuO, ZnO and Cu<sub>1.12</sub>Zn were used as catalyst respectively.

これらの結果を見ると、触媒活性の序列は  $\text{Cu}_{1.12}\text{Zn} > \text{CuO} > \text{ZnO}$  となっており、CPLの変換に主として寄与しているのは Cu であることが判る。更に  $\text{Cu}_{1.12}\text{Zn}$  や ZnO を触媒として使用した反応では、CPN の二量体が生成しているのに対し、CuO を触媒として使用した反応では、CPN の二量体は生成しなかった。この結果と前項の検討結果と考えると、Aldol 縮合による CPN の多量化物の生成は ZnO に起因すると結論づけられる。一方、選択率の序列は  $\text{CuO} > \text{Cu}_{1.12}\text{Zn} > \text{ZnO}$  となっていることから、主反応には主として Cu が寄与していることが示唆された。

#### 4.3.6. 300 時間の連続運転による触媒性能安定性の検討

4.3.2 項で述べた様に、 $\text{Cu}_{1.12}\text{Zn}$  触媒は分子状水素による還元処理を行わなくても、触媒性能が目標値に達することが明らかとなった。そこで、触媒寿命を確認するために Table 3 記載の条件で  $\text{Cu}_{1.12}\text{Zn}$  触媒の寿命試験を行った。触媒の形状は 3 mm  $\phi$   $\times$  3 mmh の打錠成形品とし、運転時間は通算 300 時間とした。結果を Fig. 4-14 に示す。

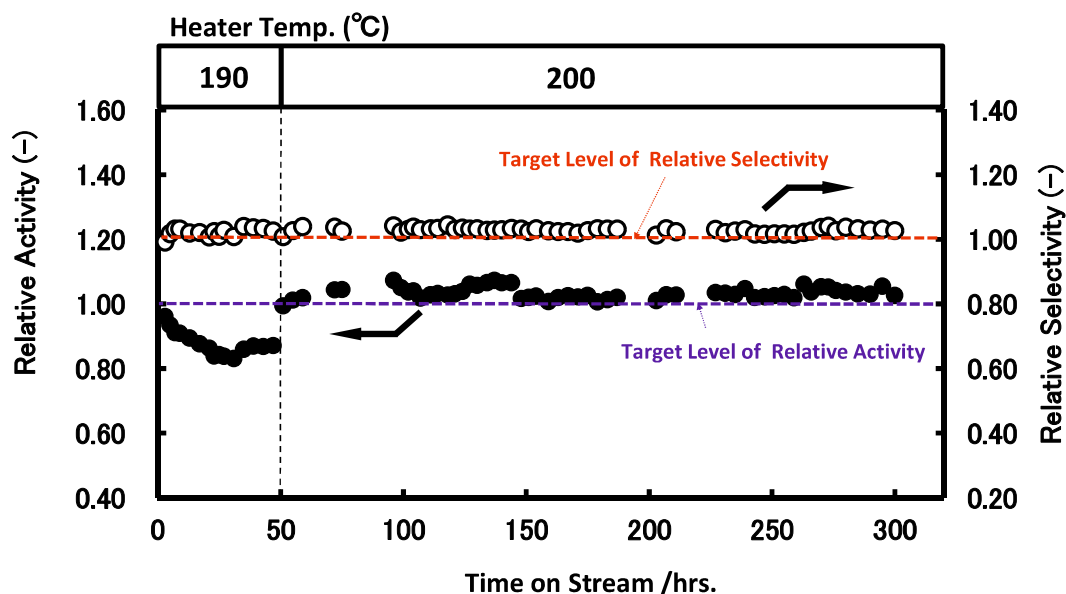


Fig. 4-14 Change of relative catalytic activity (solid circle) and relative selectivity (open circle) in the life test of  $\text{Cu}_{1.12}\text{Zn}$  catalyst without reduction.

反応温度を 190°C に設定し反応を開始したところ、T.O.S. が 47 時間にいたるまで、相対活性の緩やかな低下が認められた。これに対して、相対選択率の顕著な変化は認められなかった。T.O.S. が 47 時間に達した段階で、相対活性を目標値に合わせるために、反応温度を 200°C とした。その後は反応終了まで、相対活性・相対選択率ともに顕著な変化は認められず、安定した触媒性能を示した。この結果から触媒性能が安定するまでの誘導期が存在することが明らかになった。また、全運転期間を通じて三量体の生成が

認められず、また、T.O.S.=50 時間以降の二量体生成速度と反応初期の二量体生成速度を比較すると、ほぼ半減していることから、CPN の Aldol 縮合反応に対する活性が反応初期から抑制されており、さらに経時的にも低下していることが示唆された。

#### 4.3.7 触媒のキャラクタリゼーション

##### 4.3.7.1 XRD による金属成分の同定

4.3.2 項で述べた通り、Cu 系触媒を用いて脱水素反応を行う場合、一般的には反応開始前に還元処理を行う。従って、Cu<sub>1.12</sub>Zn を用いて反応を行う場合、Cu は還元された金属銅の状態では機能していると考えられる。このことを確認するために、Table 4-5 に示した各種触媒について、XRD 測定を行った。

Table 4-5 List of XRD measurement samples.

Sample Code	Note
Virgin-1	As prepared (Not reduced with hydrogen)
Virgin-2	Reduced with hydrogen
Spt. -1	Virgin-1 after 18hr dehydrogenation reaction (See section 4.3.3)
Spt. -2	Virgin-2 after 18hr dehydrogenation reaction (See section 4.3.3)
Spt. -3	Virgin-2 after 300hr dehydrogenation reaction (See section 4.3.6)

Virgin-1 は、CuO と ZnO に由来するパターンが認められたのに対し、残りのサンプルでは、CuO に由来するパターンは認められず、Cu と ZnO に由来するパターンが認められた。これらの結果から、Virgin-1 及び Virgin-2 のいずれの触媒を使用しても、反応中は CuO が還元され Cu の状態になっていることが明らかとなった。これに対して金属 Zn に由来するパターンは認められなかったことから、いずれの触媒の場合にも、ZnO は還元されず、酸化物のまま存在していることが判明した。これは CuO の還元開始温度が 130°C 程度であるのに対し、ZnO の還元開始温度は 560°C 前後であり、一連の反応条件下では、より還元されやすい CuO のみが還元されたと考えられる<sup>22)</sup>。

#### 4.3.7.2 Cu の結晶子径と触媒の比表面積に関する検討

4.3.3 及び 4.3.6 の検討で明らかになった通り、 $\text{Cu}_{1.12}\text{Zn}$  触媒で CPL の脱水素反応を行う場合、還元処理の有無に関わらず、触媒性能が安定するまでの誘導期が存在する。いずれの場合も活性が徐々に低下し、選択性が徐々に上昇する。触媒性能の誘導期が存在するという事は、この間に触媒物性が変化していると考えられる。そこで、Virgin-2、Spt.-1、Spt.-2、Spt.-3 について、Cu(111)面の回折線と式(4-9)を使用して結晶子径を算出した、Virgin-1 は Cu(111)に由来する回折線が認められなかったことから、解析から除外した。また、Table 4-5 に示したサンプルについて比表面積を測定した。Virgin-1 の比表面積は  $32.7 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。結晶子径と比表面積の関係を Fig. 4-15 に示す。

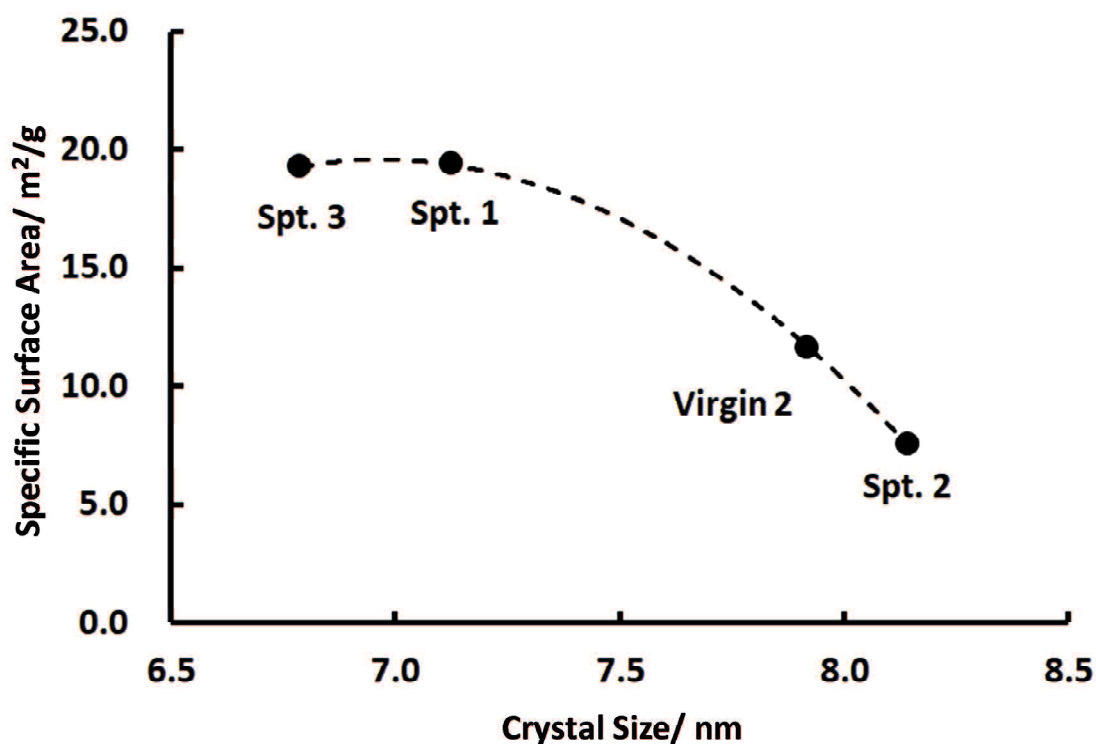


Fig. 4-15 Relationship between Cu crystal size and specific surface area.

この結果を見ると、未使用、使用済みに関わらず使用前に水素還元処理を行った触媒は Cu の結晶子径が大きく比表面積が小さい。特に比表面積は Virgin-1 の比表面積の 23~35 %まで低下している。これに対して、水素還元処理を行わなかった触媒は、結晶子径が小さく比表面積が大きい。比表面積の低下も Virgin-1 の 60 %程度となっている。Cu(200)及び Cu(220)について同様の解析をおこなったところ、同様の傾向が認められた。

一方、Table 4-5 記載の 5 つのサンプルについて、ZnO(100)及び ZnO(101)の回折線から結晶子径を算出し、比表面積と結晶子径の関係を確認した。その結果、強い相関は認められなかったものの、結晶子径の減少に伴い比表面積も減少する傾向が確認され、Cu とは逆の挙動であることが明らかになった。更に、それぞれのサンプルの履歴と結晶子径の関係から、還元雰囲気によって触媒中の ZnO の結晶子径が小さくなることが示唆された。

これらのことから、水素還元処理を行うと触媒中の CuO は Cu まで還元され、更に結晶子径が増大していくことが明らかとなった。これは Cu のシンタリングを示唆しており、このことが比表面積の低下要因のひとつとなっていると考えられる。

Simon らは、Cu-Zn 系触媒 (Sud-Chemie 製、T-2130 CuO:33 wt.%, ZnO:66 wt.%, graphite:1 wt.%) を使用して、シクロヘキサノールの脱水素反応における触媒性能と触媒物性の関係を検討している<sup>14)</sup>。検討は水素還元による活性化処理を行って進められている。還元処理後の触媒の Cu 結晶子径は 9 nm であり、Fig. 4-15 の結果と概ね一致する。一方、T.O.S.=349 hr での Cu 結晶子径は 24.9 nm まで増大しており、且つ触媒性能はこの段階でも完全には定常状態に至っていない。反応温度が 250°C と比較的高く、且つ反応中は触媒が還元雰囲気に晒されていることから、Simon らの検討では Cu のシンタリングが反応終了まで継続しているものと思われる、本研究の結果との差異は、水素還元処理の有無に加え、反応中もシンタリングが進行し続けていることに起因すると考えられる。

一方、ZnO は結晶子径と比表面積の関係が Cu のそれとは逆の挙動を示しており、ZnO の比表面積の変化が触媒全体の比表面積にどの様に影響しているかについては、現段階では明らかになっていない。この点については、今後更なる検討が必要である。

#### 4.3.7.3 触媒への炭素蓄積の検討

4.3.4 及び 4.3.6 の検討結果から、副反応である CPN の Aldol 反応に対する触媒活性は経時的に低下し、且つ Aldol 反応は主として ZnO によって進行することが示唆された。一方、前項で述べた通り Cu<sub>1.12</sub>Zn 触媒中に含まれる CuO は、CPL の脱水素反応のみでも Cu に完全に還元されるのに対し、ZnO 自体のバルク物性に大きな変化は認められない。従って、Aldol 反応活性の経時的な低下は、触媒の表面の性質が変化したことによると考えられる。そこで、Aldol 活性の低下要因を明らかにすることを目的として、触媒中の炭素分の測定を行い、比表面積との相関を確認した。水素還元処理を行った触媒と水素還元を行わなかった触媒を反応に使用した際の、それぞれの比表面積と炭素含有量の経時変化を Fig. 4-16 に示す。



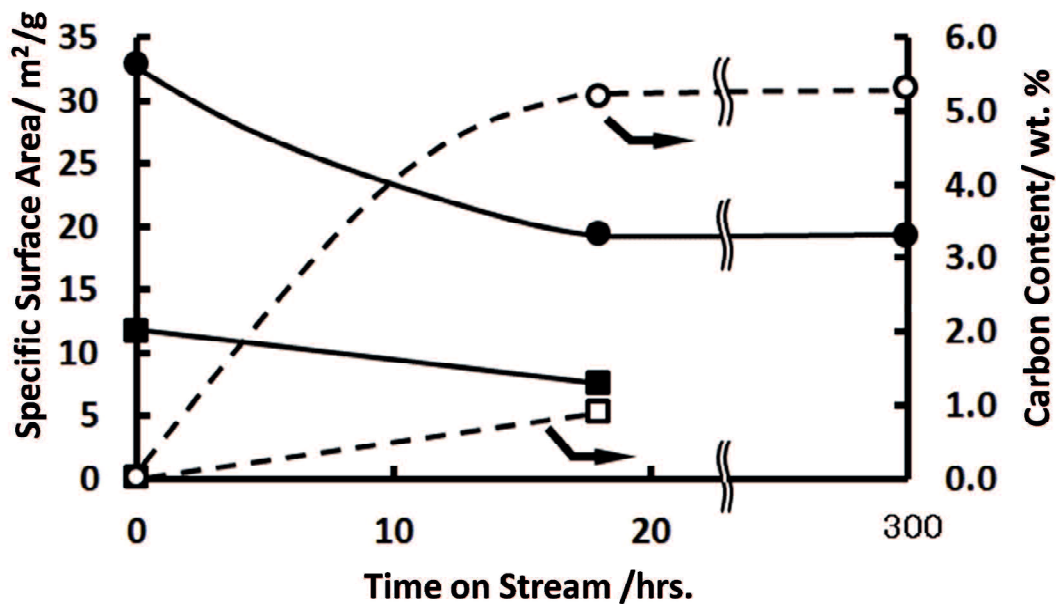


Fig. 4-16 Change of specific surface area and carbon content of  $\text{Cu}_{1.12}\text{Zn}$  catalyst. Circle stands for catalyst without hydrogen reduction and square stands for catalyst with hydrogen reduction before dehydrogenation reaction.

比表面積は水素還元を行うことにより著しく低下すると同時に、反応の進行に伴い更に比表面積が低下することが明らかになった。Virgin-1 は T.O.S.=18 時間までは比表面積が低下するものの、その後は比表面積が殆ど低下していない。一方、炭素含有量は、運転時間の経過に伴い増加するものの、Virgin -2 を用いた場合はその増加速度が Virgin-1 に比べて小さい。このことから、触媒を水素還元することにより、触媒への炭素析出が起りにくくなっていることが示唆された。更に、Virgin-1 を用いた反応において、炭素含有量は T.O.S.=18 hrs. 以降、T.O.S.=300 hrs. まで殆ど変化していない。このことから、触媒の水素還元処理を行わずに脱水素反応を行った場合、触媒への炭素堆積は、ある段階で飽和することが示唆された。

#### 4.3.8 触媒機能発現のメカニズムに関する考察

これまでの検討で、 $\text{Cu}_{1.12}\text{Zn}$  触媒を用いて CPL の脱水素反応を行うには、触媒を水素還元せずに使用することが、特に選択性の面で有利であることが明らかとなった。また、触媒のキャラクタリゼーションの結果、触媒に含まれる  $\text{CuO}$  が還元雰囲気化で速やかに  $\text{Cu}$  まで還元されると同時に、 $\text{Cu}$  の結晶子径が減少し、比表面積が低下することが判った。

また、Fig. 4-14 に示した通り、主反応を進行させる機能（選択性の発現）は  $\text{Cu}$  が担っており、 $\text{Cu}$  と  $\text{ZnO}$  の複合効果によって活性が向上する。一方、4.3.4 の検討結果から、副反応である CPN の Aldol 縮合反応が主として  $\text{ZnO}$  上で進行していることが示唆されている。これらのことから、Fig. 4-13 に示した定常状態に至るまでには、触媒の物性が大きく変化していると考えられる。一連の検討結果から考えられる触媒物性変化のメカニズムを Fig. 4-17 に示す。

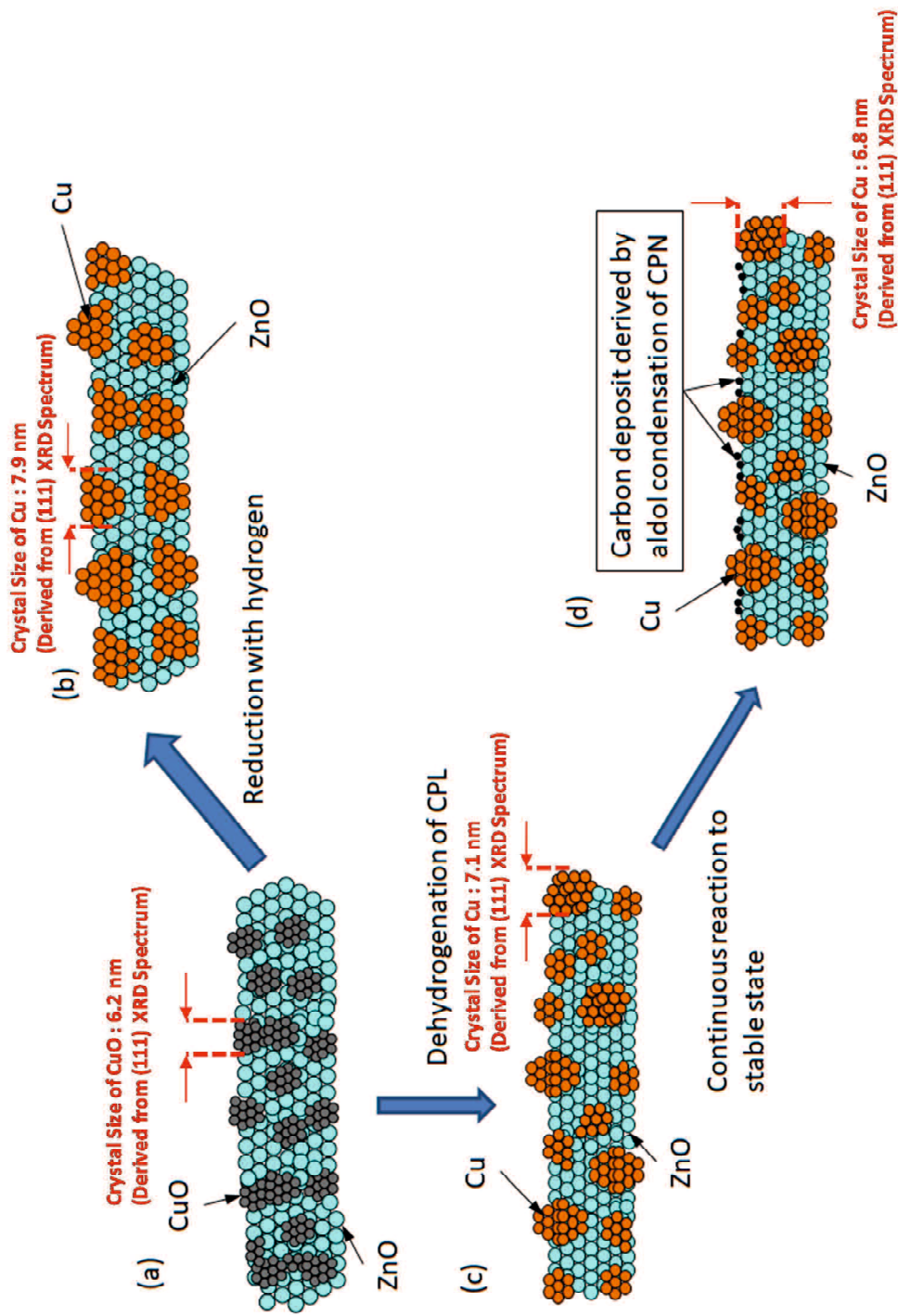
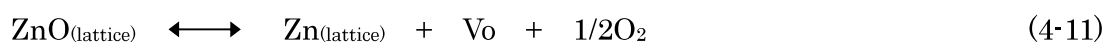


Fig. 4-17 Schematic drawing of the mechanism of  $\text{Cu}_{1.12}\text{Zn}$  catalyst activation process. (a) stands for the catalyst just prepared, (b) for the catalyst reduced with hydrogen, (c) for initial stage of operation and (d) for stable state.

Tohji ら<sup>19)</sup>は共沈法で調製された Cu/ZnO 触媒と、含浸法 (Zn に Cu を担持) で調製された Cu/ZnO 触媒について XRD や EXAFS を用いた構造解析を行っている。含浸法で調製された Cu/ZnO 触媒を 200°C で水素還元したものの XRD 測定では金属 Cu と ZnO の回折パターンが観測されているのに対し、共沈法で調製された触媒に対する同様の測定では ZnO のパターンが観測されていない。本研究で行った XRD 測定でも ZnO に由来する回折パターンが観測されていることから、本研究で用いた Cu<sub>1.12</sub>Zn 触媒は Tohji らが調製した担持型の触媒と同様に Cu と ZnO の混合物であると考えられる。また、4.3.7.2 での検討結果を見ると、水素還元雰囲気下で Cu<sub>1.12</sub>Zn 触媒の Cu 結晶子径は増大し、且つ触媒の比表面積が著しく低下していることが判る。一方、ZnO の結晶子径は還元雰囲気に晒されることにより減少傾向を示すものの、金属 Zn の回折線は認められない。これらのことから、比表面積の低下は、主として Cu のシンタリングによって起こっていると推察される。

次に炭素析出についてであるが、Fig.4-16 に示した通り、水素還元を行わなかった Cu<sub>1.12</sub>Zn 触媒で脱水素反応を行うと、T.O.S.=18 hrs.までは、炭素含有量が直線的に増大し、その後は 300 時間の運転を行っても、炭素含有量は大きく変化していない。これに対して、水素還元を行った触媒は炭素含有量の増加速度が、水素還元なしの触媒に比べて小さい。

一方、4.3.4 で述べた通り、副反応である CPN の Aldol 縮合活性は ZnO が Cu<sub>1.12</sub>Zn 触媒に比べて圧倒的に高く、且つ Aldol 縮合活性は経時的に低下する。これらのことから、Aldol 縮合が ZnO 上で進行し、且つ経時的に ZnO 上に炭素分が堆積していると考えられる。還元雰囲気化における ZnO の電子状態の変化については、Prez-Lopez らや Klier らが詳細に検討を行っており<sup>24-25)</sup>、Prez-Lopez らは式(4-10)~(4-13)に示す平衡が存在するとしている。



ここで、

ZnO<sub>(lattice)</sub> : 結晶格子内の ZnO

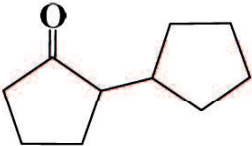
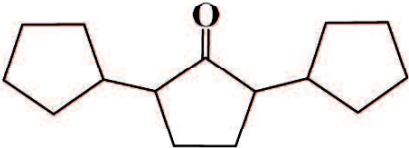
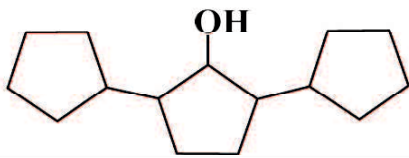
Zn<sub>j</sub> : 表面上の間質 Zn

V<sub>o</sub> : アニオン性欠陥

式(4-10)~式(4-11)は ZnO の加熱時に、式(4-12)~式(4-13)は ZnO の部分還元時にそれぞれ生じるとしている。これらのことから、加熱還元雰囲気下において ZnO 上ではア

ニオン性の欠陥が生じると考えられる。一方、CPN の Aldol 縮合は CPN の  $\alpha$  位のプロトンが塩基によって引き抜かれて生成するアルコラートアニオンが中間体となる。生成したアルコラートアニオンは求核的に他の CPN 分子を攻撃し、C-C 生成反応を起こして縮合する。通常は二量化したアルコラートアニオンと、塩基によって引き抜かれたプロトンが反応し、Aldol 縮合は完結する。しかしながら、CPN の Aldol 縮合の際には生成したアルコラートアニオンが安定であると、更に他の CPN を攻撃し三量体まで成長する。このことは反応初期において CPN 三量体の生成が確認されていることから裏付けられる。もし、CPN の多量体が触媒表面から脱離しにくければ、触媒表面に CPN の多量体が経時的に堆積し、その結果、触媒中の炭素含有量が増大すると考えられる。CPN の二量体及び三量体の沸点を Table 4-6 に示す<sup>26-27</sup>。

Table 4-6 Boiling point of CPN dimer and trimers.

Formula	Boiling Point /°C
	109 (17.3 hPa)
	159~160 (5.3 hPa)
	327~347 (atmospheric)

各化合物の沸点を見ると、二量体でも圧力が 17.3 hPa で 109°C であり、極めて蒸発しにくいことがわかる。主反応は吸熱反応であることから、反応管の内温は反応温度(加熱機の設定温度)を上回ることには無い。4.3.6 で述べた連続運転における誘導期領域の反応温度は 190°C であり、特に三量体が極めて残存しやすい環境であると言える。これらのことから炭素分による被覆は、主として ZnO 上の塩基点で起こっており、反応時間の経過と共に Aldol 縮合で生成した CPN 多量体による Aldol 縮合活性点の被毒が進行していると考えられる。そして、反応時間の経過と共に、ZnO 上の塩基点がある割合で多量体に被覆されると、CPN の Aldol 縮合速度が相対的に低下し、炭素析出が頭打ちになるものと考えられる。その結果、生成した CPN の脱離量が相対的に上昇し (CPN が多量体の生成に消費されなくなる)、選択率が向上する。一方、CPL の転化率は CPN の消費速度の相対的な低下 (Aldol 縮合の抑制による、CPN 消費量の低下)

により、低下していくものと考えられる。Fig. 4-13 で示した通り、主反応の進行は主として Cu 上で進行しているが、触媒活性は Cu と ZnO の複合化による効果が大いものと考えられる。ZnO 上で CPN の多量化が進行していることを考えると、Cu 上で生成した CPN は速やかに ZnO 上に移動しているものと推察される。以上の検討結果を踏まえると、反応初期では Cu 上で生成した CPN が ZnO 上に移動し、ZnO 上の塩基点で多量化反応が進行し、時間の経過と共に ZnO 上の Aldol 縮合活性点が被覆されていくと考えることができる。そして、定常状態では ZnO 上の塩基点がある一定の割合で被覆され、Cu 上で生成した CPN が ZnO 上で多量化することなく、速やかに脱離していると考えられる。このことは、炭素含有量が反応開始 18 時間後以降、殆ど変化しないことから裏付けられる。反応初期から定常状態に至るまでの触媒の変化に関するメカニズムを Fig. 4-18 に示す。

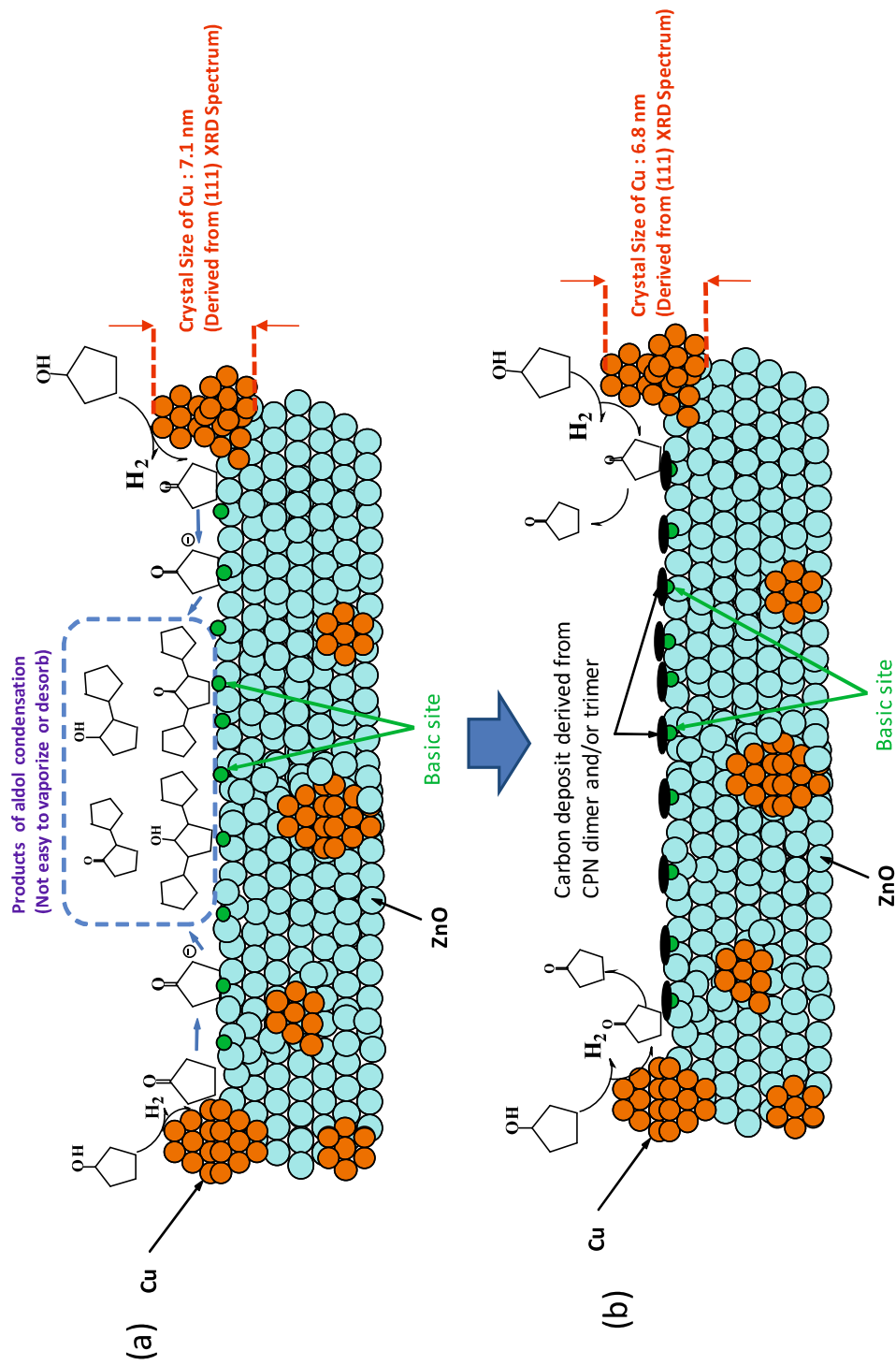


Fig. 4-18 Schematic drawing of the stabilization mechanism of  $\text{Cu}_{1.12}\text{Zn}$  catalyst through dehydrogenation reaction of CPL. (a) stands for the initial stage of operation and (b) for the stable state.

シクロヘキサノールの脱水素の反応機構については、Fridman らが、副反応であるフェノールの生成機構も含めて詳細に検討を行っており<sup>16-17)</sup>、Cu<sup>+</sup>は主反応を選択的に促進するのに対し、CuO は副反応であるフェノールの生成も促進するとしている。また、Simon らはシクロヘキサノールの活性低下の要因としての、触媒上への炭素析出に関する検討を行っているが<sup>15)</sup>、反応原料中のシクロヘキサノン濃度の上昇に伴い、炭素析出速度が上昇するという点に議論が留まっており、炭素析出のメカニズムに関する検討及び考察が十分に為されていない。これは、シクロヘキサノールの脱水素反応における副反応が、CPL の脱水素反応においても進行するアルドール縮合の他に、6員環部分の脱水素によるフェノールの生成、シクロヘキサノールの脱水反応によるシクロヘキセンの生成（反応温度が比較的高く、平衡反応である脱水反応の進行が比較的有利であることによると考えられる）など複数存在することにより、メカニズムの仮説が非常に立てにくいことによるものと考えられる。

今後、誘導期の無い触媒を開発するためには、Aldol 縮合活性点を何らかの形で被毒し、且つ Cu からの CPN の脱離が円滑に進む様な触媒設計が必要と考えられる。



#### 4.3.9 ベンチスケール反応器によるスケールアップ検討

前項までの検討で、 $\text{Cu}_{1.12}\text{Zn}$  触媒を水素還元せずに使用することによって、目標反応成績の達成が可能であることが明らかとなった。また、4.3.6 で述べた通り、若干の誘導期があるものの、触媒寿命も問題無いことが示唆された。そこで、反応初期における触媒の還元挙動の詳細とスケールアップ時の触媒性能を確認するために、ベンチスケール反応器を用いた検討を行った。実験は 4.2.4 記載の方法で行った。反応開始操作に当たっては反応管内の極端な温度上昇を回避するために、HTF 温度を  $170^{\circ}\text{C}$  とし、所定原料供給量の  $1/4$  量を供給した。その後、反応管内の最高温度を確認しながら、原料供給量を所定原料供給量の  $1/2$  量、 $3/4$  量、全量と徐々に増大させていった。反応初期における反応管内の温度分布の変化を Fig. 4-19 に示す。

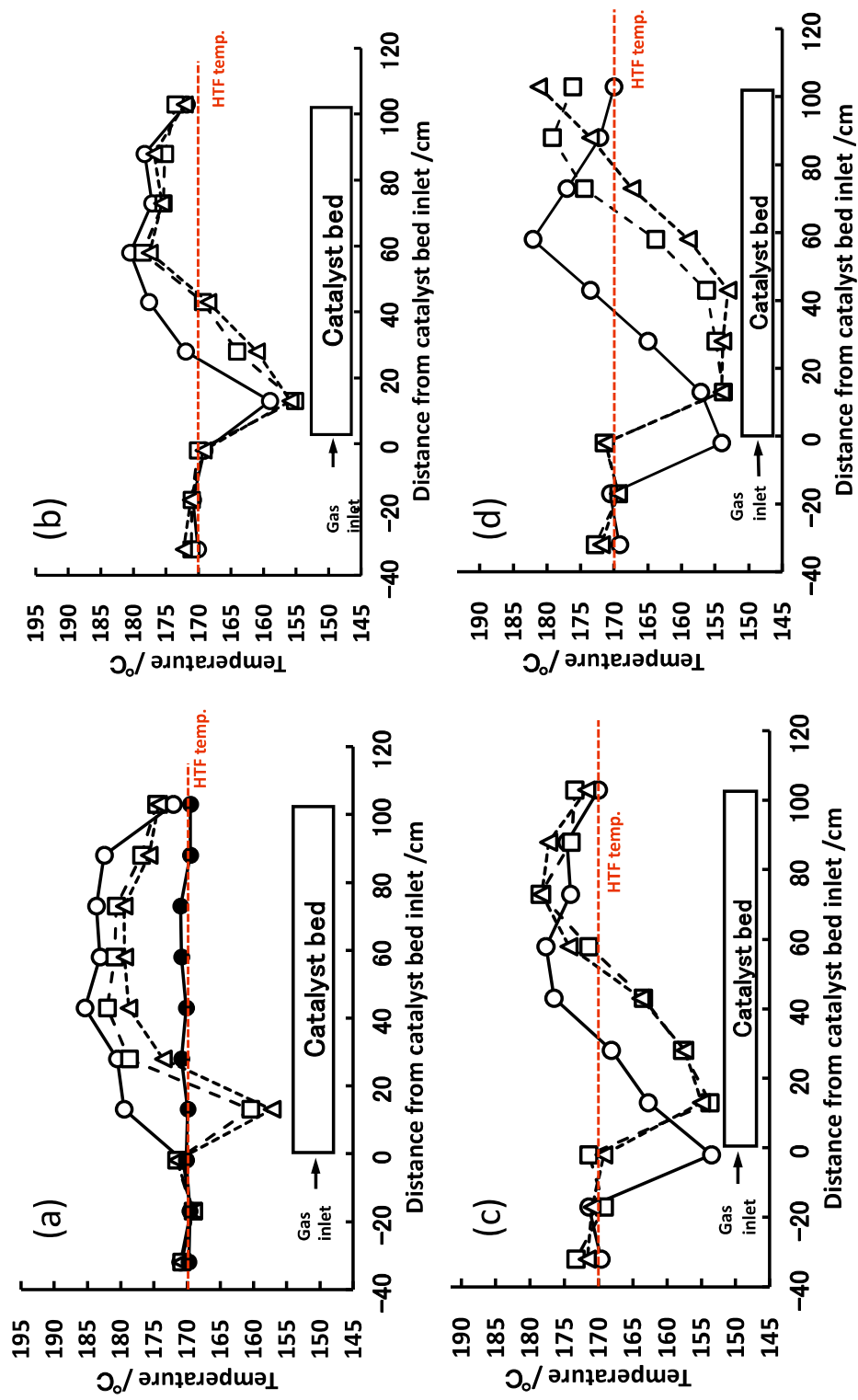


Fig. 4-19 Change of temperature profile of reactor in the start up procedure.

(Caption of Fig. 4-19)

(a) The change of temperature profile in the case of  $\frac{1}{4}$  feed. Closed circle stands for just before start of reaction and open circle for 10 min after start up, square for 20 min and triangle for 30min. (b) the change of temperature profile in the case of  $\frac{1}{2}$  feed. Circle stands for just after change of feed rate, square for 6 min after change of feed rate, and triangle for 11 min. (c) the change of temperature profile in the case of  $\frac{3}{4}$  feed. Circle stands for just after change of feed rate, square for 10 min after change of feed rate, and triangle for 16 min. (d) the change of temperature profile in the case of full feed. Circle stands for 4 min after change of feed rate, square for 20 min, and triangle for 16 min.

Fig. 4-19-(a) から、反応開始 10 分後には触媒層全体が発熱しており、反応開始 20 分後には脱水素反応に起因する吸熱が認められる。更に原料供給量を段階的に増加させていくと (Fig. 4-19 (b) – (d))、所定の原料供給量に設定した 37 分後において触媒層の前段は吸熱のプロファイルを、触媒層の後段は発熱のプロファイルを示している。これらのことから触媒層入口近傍の触媒は速やかに還元され脱水素反応を進行させ、触媒層後段側の触媒は脱水素反応によって生成した水素によって比較的緩やかに還元されていることが示唆された。また、原料供給量を段階的に増加させる形でスタートアップすることにより、反応管内最低温度が反応原料である CPL の沸点 ( $140.9^{\circ}\text{C}$ )<sup>28)</sup>と生成物である CPN の沸点 ( $130.6^{\circ}\text{C}$ )<sup>28)</sup>を下回らないことが確認された。このことにより、スタートアップ時に懸念されていた反応管内での液凝縮が回避できることが明らかとなった。原料供給量が所定量に達した後に、HTF 温度を  $180^{\circ}\text{C}$ に設定し運転を継続し、反応成績の経時的な変化を追跡した。その結果、T.O.S.=55 hrs. の段階で定常状態に達したことを確認した。その後、反応成績に対する HTF 温度の影響を確認した。相対活性と相対選択率の関係を Fig. 4-20 に、反応管内の温度分布を Fig. 4-21 にそれぞれ示す。

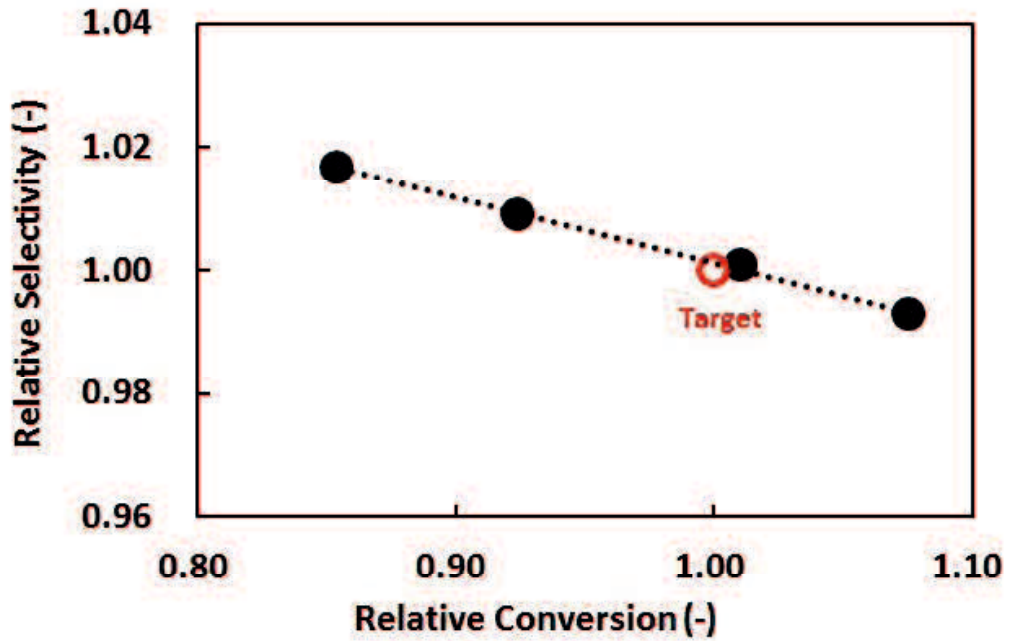


Fig. 4-20 Results of catalyst performance test using bench scale reactor represented as relationship between relative activity and relative selectivity.

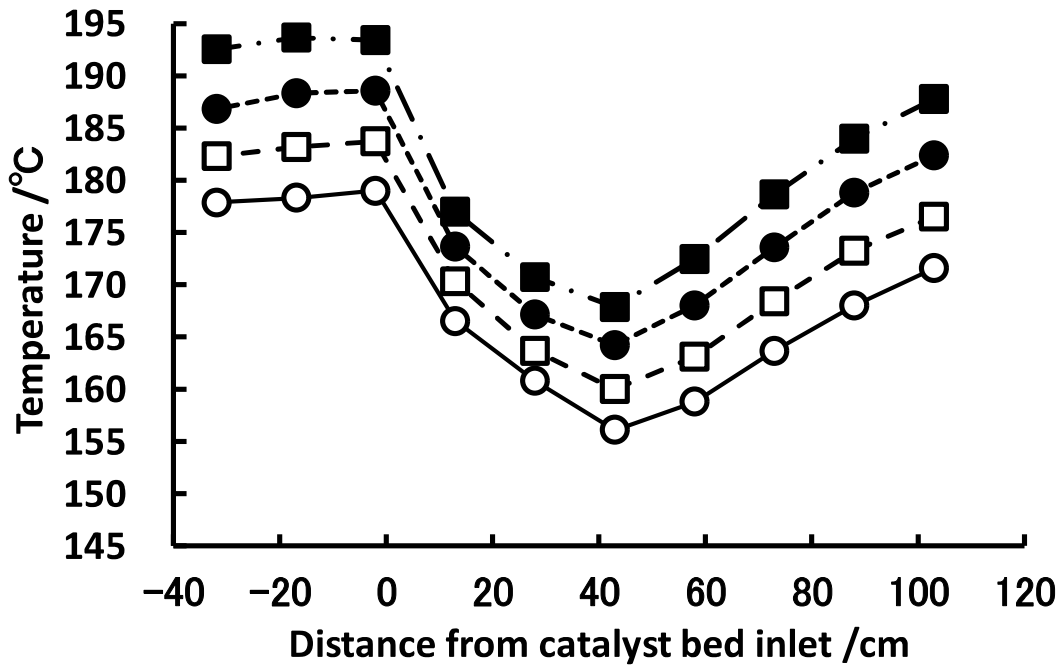


Fig. 4-21 Temperature profile of reactor in bench scale test. Open circle stands for the case of 180°C of HTF temperature, open square for 185°C, closed circle for 190°C, and closed square for 190°C.

定常状態の運転では、温度の制御により相対活性・相対選択率共に目標値を示すことが確認された。また、温度分布をみると、いずれの HTF 温度でも反応管内最低温度の位置が、触媒層入口から約 40 cm のところで安定しており、顕著な温度分布の変動は認められなかった。これらの結果から、多管式熱交換型反応器を用いてスケールアップしても、円滑なスタートアップと、目標性能領域での安定した運転が可能であることが確認された。

#### 4.4 結論

シクロペンタノン(CPN)の工業的製造法の開発を目的として、Cu 系触媒を用いたシクロペンタノール (CPL)の脱水素反応の詳細検討を行った。触媒の一次評価の結果から、Cu<sub>1.12</sub>Zn 触媒が活性、選択性の両面で優れていることが明らかとなった。Cu<sub>1.12</sub>Zn 触媒の活性化法を検討したところ、触媒の水素還元を行わずにそのまま反応させることによって、目標性能を達成できることを見出した。また、300 時間の連続運転の結果から、50 時間程度の活性誘導期を経て目標性能を維持できることを確認した。活性誘導期の現象に関する詳細検討を行ったところ、副反応である CPN の Aldol 縮合への触媒活性が経時的に低下していることが明らかとなった。更に触媒に関する種々のキャラクターゼーションの結果から、反応初期において、CPN の Aldol 縮合によって生成した CPN の多量体が触媒上に蓄積されることにより、緩やかな活性低下が起こることが示唆された。これらの知見を基に行ったベンチスケールでの実験結果から、スケールアップ条件下でも円滑なスタートアップが可能であることと、目標性能を達成できることを確認した。誘導期を無くすためには、Aldol 縮合の活性点を何らかの形で被毒し、且つ Cu からの、CPN の脱離を円滑に進め得る触媒設計が必要と考えられる。

## 参考文献

- 1) QYR Chemical & Material Research Center, "Global Cyclopentanone Industry 2016 Market Research Report" p1-22(2016)
- 2) Rhone-Poulenc Chimie, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP1995-25809(1995)
- 3) Rhone-Poulenc Chimie, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP1995-33703(1995)
- 4) Zeon Corporation, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP2007-191445(2007)
- 5) BASF, Jpn. Kohyo Tokkyo Koho, JP2002-516301(2002)
- 6) Kikuchi T., Sato H., Kondo K., Nitta M., Miki H., Proceeding of 5th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, PI-226(2006)
- 7) Zeon Corporation, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP2001-335527(2001)
- 8) Zeon Corporation, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP2002-326967(2002)
- 9) Zeon Corporation, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP2002-326968(2002)
- 10) Zeon Corporation, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP2003-171322(2003)
- 11) Zeon Corporation, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP2004-196746(2004)
- 12) 重化学工業通信社・化学チーム編, 化学品ハンドブック 2014 p. 330 重化学工業通信社 (2014)
- 13) 多良間公雄 監修 反応別実用触媒 p561 化学工業社 (1970)
- 14) Simón E., Rosas J. M., Santos A., Romero A., *Catalysis Today*, 187, Issue 1, p150 (2012)
- 15) Simón E., Rosas J. M., Santos A., Romero A., *Chemical Engineering Journal*, 214, p119 (2013)
- 16) Fridman V. Z., Davydov A. A., *Journal of Catalysis*, 195, p20 (2000)
- 17) Fridman V. Z., Davydov A. A., Titievsky K., *Journal of Catalysis*, 222, p545 (2004)
- 18) Lee J., Wang C-C., *Hydrocarbon Processing*, March, P. 67 (1992)
- 19) 丸山和博 編 有機化学講座 1 有機反応 I—脂肪族化合物— p197 丸善株式会社 (1984)
- 20) Tu Y-J., Li C., Chen Y-W., *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 59 (2), p141(1994)
- 21) 田部浩三, 有機合成化学 第33巻 第11号 p842-852
- 22) Hasegawa R. *Trans. Nat. Res. Inst. Metals*, 20, 111 (1978)
- 23) Toji K., Udagawa Y., Mizushima T., Ueno A., *J. Phys. Chem.* 89, p5671 (1985)
- 24) Perez-Lopez O.W., Farias A.C., Marcilio N. R., Bueno J.M.C., *Materials Research Bulletin* 40, p2089 (2005)
- 25) Klier K., Chatikavanij V., Herman R.G. Simmons G.W., *Journal of Catalysis*, 74, p343 (1982)

- 26) ZEON Corp., ZEON's Organic Chemicals, p19 (2015)
- 27) Data on SciFinder
- 28) John A.D. (Editor), Langes Handbook of Chemistry (13th Ed.), McGraw-Hill Book Company (1972) p7-255

## 第5章 総括

### 5.1 本論文のまとめ

本論文は、ジシクロペンタジエン(DCPD)を出発原料とした、高付加価値製品の新たな製造スキームの確立を目的として行った、各反応工程で使用される触媒の劣化要因や性能変動要因の詳細検討と触媒性能低下の機構について述べたものである。

DCPDは熱による解重合で容易にCPDを生成する。CPDを選択水素化して得られるシクロペンテン(CPE)はFine Chemical合成において5員環構造を導入する際に極めて有用な中間体である。また、CPEの水和反応によって得られるシクロペンタノール(以下CPL)を脱水素して得られるシクロペンタノン(CPN)や、メタノール(MeOH)との付加反応によって得られるシクロペンチルメチルエーテル(CPME)は電子材料向けの溶剤や合成香料の中間体、精密有機合成用の溶剤として有用である。これらの化合物は、種々の異なった原料から生産されており、これらの従来法プロセスは設備投資や安全性の面で、様々な問題を抱えている。本研究ではこれらの有用化合物をDCPDから一貫して工業的に生産するルートの確立を目的として、固体触媒を活用した連続プロセスについて検討を行った。特に反応に使用する触媒は製造プロセスの心臓部にあたるもので、商業生産においては長時間に亘る運転で安定した性能を発揮することが求められる。そこで本研究では、それぞれの工程に使用される触媒の寿命と劣化要因に焦点をあて、種々の実験手法を用いて触媒の劣化機構に関する検討を行った。

本研究で得られた結論の要約を各章ごとに以下に示す。

第1章では、C<sub>5</sub>ケミカルの現状とC<sub>5</sub>ケミカルの中におけるDCPDの位置づけについて概観し、本研究の目的を明確にした。尚、対象とする目的化合物の従来製造法等については、該当する各章の冒頭で述べた。

第2章では、CPDの気相選択水素化によるCPE製造プロセスの工業化に求められる、長期安定運転の実現に向けた基礎的な知見を得ることを目的として、当該気相水素化反応に用いられる触媒の活性低下要因の解明を行った。本章では、実機へのスケールアップを想定した単管ベンチリアクターを使用して、Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の活性低下挙動を詳細に検討した。検討に当たっては、工業的に使用可能なDCPDを出発原料として、工業的に採用可能な熱分解法を採用した。また、Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の劣化に着目して、実機での運転で想定される触媒劣化の要因解明を目的とした検討を行った。さらに得られた知見に基づいて触媒劣化機構について考察した。その結果、硫黄を含む微量不純物が、特に反応初期の活性低下に寄与することが明らかとなった。活性低下した触媒の再生処理



による実験結果から、触媒の活性低下要因が炭素分による活性点の被覆であり、空気中での高温処理により、触媒活性が回復することが判明した。

第3章では、強酸性イオン交換樹脂を触媒とした CPE と MeOH の連続気相付加反応による CPME の製造法開発を目的として、触媒寿命に関する検討を行ったところ、触媒活性が経時的に低下することが明らかになった。使用済み触媒に堆積した物質の解析、反応前後の微量不純物の挙動の解析等により、C<sub>5</sub> ジオレフィンが劣化要因物質であることが明らかになった。そこで C<sub>5</sub> ジオレフィンを除去した原料を用いた寿命試験を行ったところ、触媒活性低下が大幅に抑制された。更に、堆積物（タール）生成の再現実験、反応管内部を可視化した反応器による加速劣化実験等の結果から、触媒劣化のメカニズムについて考察した。

第4章では、CPN の工業的製造法の開発を目的として、Cu 系触媒を用いた CPL の脱水素反応の詳細検討を行った。触媒の一次評価の結果から、Cu<sub>1.12</sub>Zn 触媒が活性、選択性の両面で優れていることが明らかとなった。目標の触媒性能を長時間維持するためには、触媒性能の経時変化に関する技術的な知見が不可欠である。そこで、Cu<sub>1.12</sub>Zn 触媒の活性化法を検討したところ、触媒の水素還元を行わずにそのまま反応させることによって、目標性能を達成できることを見出した。また、300 時間の連続運転の結果から、50 時間程度の活性誘導期を経て目標性能を維持できることを確認した。活性誘導期の現象に関する詳細検討を行ったところ、副反応である CPN の aldol 縮合への触媒活性が経時的に低下していることが明らかとなった。更に、得られた知見を基にベンチスケール反応器を用いてスケールアップの検討を行い、スケールアップ条件下でも目標性能を達成できることを確認した。一連の検討で得られた知見を基に、触媒性能が定常状態に至るメカニズムについて考察した。また、一連の触媒のキャラクタリゼーションの結果から、水素還元による活性化処理が金属比表面積の観点から、主反応の促進に対して不利に働いていることが明らかとなった。

## 5.2 今後の課題

著者らは、第4章の Scheme 4-3~Scheme 4-6 に示した、DCPD を出発原料とする CPN 製造プロセスを 2003 年に、第3章で述べた CPME 製造プロセスを 2005 年にそれぞれ実用化した。実用化には、本論文第3章及び第4章の研究成果が反映されている。二つのプロセスは現在も順調に稼働しており、製品需要も堅調な成長をみせている。CPN 製造プラントの全景を Fig. 5-1 に、CPME 製造プラントの全景を Fig. 5-2 にそれぞれ示す。



Fig. 5-1 Whole view of CPN plant



Fig. 5-2 Whole view of CPME plant

原料である DCPD は、第 1 章で述べた通り、抽出蒸留プロセスで生産されており、IPM や Pips を含めた需給バランスを考慮して生産量が決定される。これは 3 種の C<sub>5</sub> ケミカルの生産量が、原料である C<sub>5</sub>F 中の濃度によって決まってしまうためであり、抽出蒸留プロセスの宿命とも言える。それ故、C<sub>5</sub> ケミカルの生産量が必ずしも需要量と整合するとは限らないというのが現状である。

昨今、この様な状況を打開するための取り組みが始まりつつある。例えば、従来活用されていなかった C<sub>5</sub> 留分を活用し、3 種の C<sub>5</sub> ケミカルの需給バランスを積極的に制御すると共に、副生水素を活用するプロセスが検討されている<sup>1)</sup>。また、当該プロセスの個々の単位操作に関する検討も行われている<sup>2)・5)</sup>。一方、鎖状の C<sub>5</sub> 炭化水素を DCPD に変換する検討も進められている<sup>6)</sup>。

日本の石油化学コンビナートはエチレンクラッカーを中心に構成されており、エチレンや、その他の副生原料（プロピレン、芳香族化合物等）を利用して、様々な石油化学製品を製造している。日本国内のエチレンクラッカーは、ほぼ全てナフサを原料としており（一部、エタン、プロパン、ブタンを使用できる設計のものもある）、そのコスト競争力は、ナフサ価格に大きく左右される。これに対して、欧米ではナフサ以外の原料を利用するクラッカーが多数存在する。Fig. 5-3 に日米欧の石化原料構成を示す<sup>7)</sup>。

エチレンクラッカーの生成物分布は原料によって大きく異なる。使用原料と生成物分布の関係を Table 5-1 に示す<sup>8)</sup>。

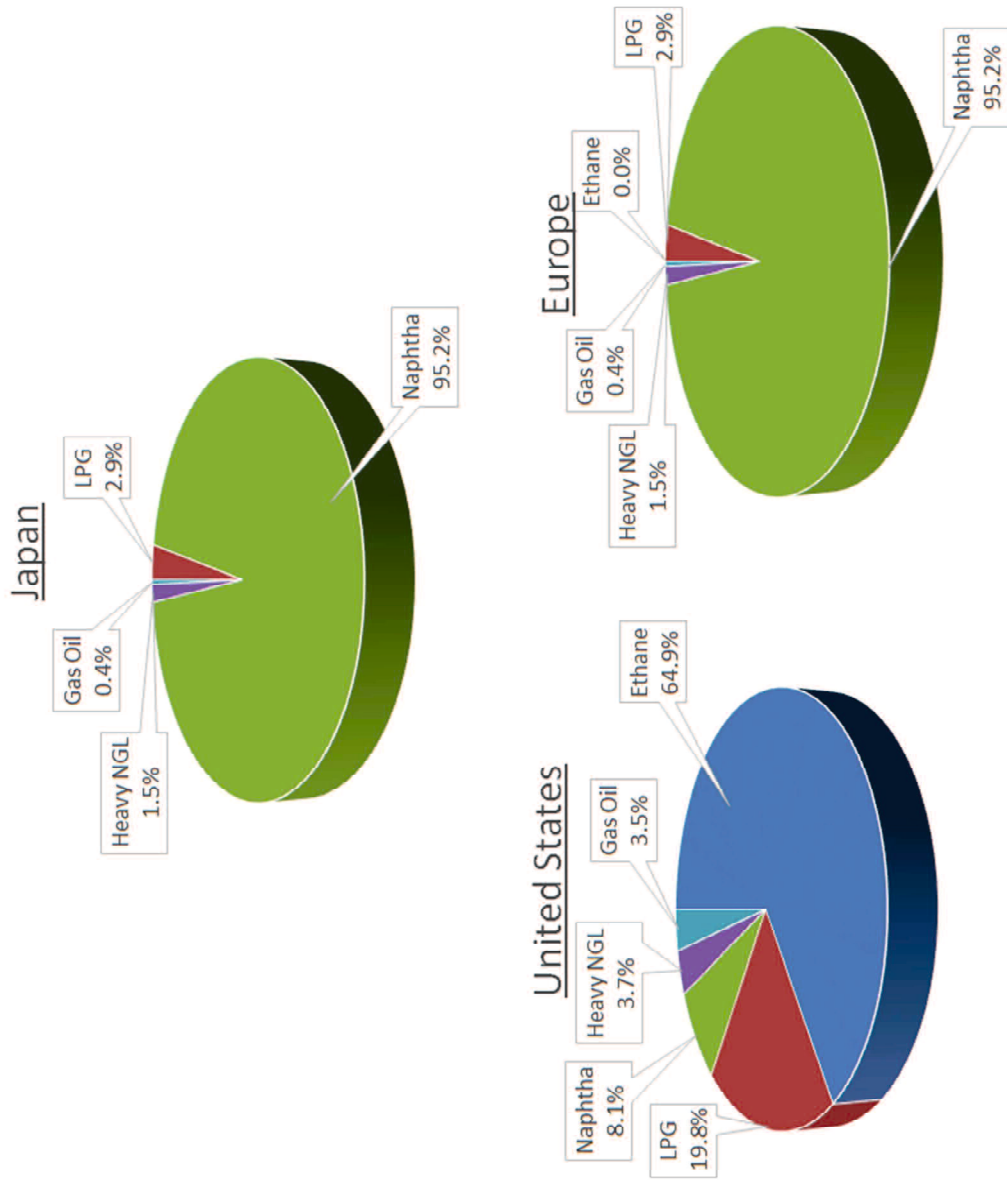


Fig. 5-3 Comparison of feed stocks for ethylene among Japan, United States and Europe in 2011.

Table 5-1 Comparison of products distribution among the various feedstock for ethylene production

Severity of Operation Yield (wt.%)	Feed Stock		Ethane		Propane		n-Butane		Full Range Naphtha		
	-	-	-	-	-	-	-	-	High	Middle	Low
H <sub>2</sub>	4.1	1.5	1.2	0.9	0.9	0.8					
CH <sub>4</sub>	2.9	25.0	19.6	16.5	14.6	12.5					
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.4	0.5	0.8	1.1	0.7	0.4					
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	54.1	37.4	39.8	32.8	30.0	26.7					
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	35.0	4.1	4.0	3.3	3.9	4.0					
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	0.1	0.5	1.1	1.1	0.9	0.6					
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.8	12.5	15.5	13.8	16.7	17.2					
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.2	6.3	0.2	0.3	0.4	0.5					
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	1.1	4.0	4.0	4.6	4.7	4.5					
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0.2	0.9	1.8	3.5	5.0	6.5					
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.2	0.1	5.0	0.2	0.4	0.8					
C <sub>5</sub> Fraction	0.3	1.7	1.4	2.6	3.7	5.2					
C <sub>6</sub> ~ C <sub>8</sub> non Aroma	0.4	0.3	1.1	0.6	2.2	5.8					
Benzene	0.3	2.7	1.9	7.1	5.3	4.1					
Toluene	0.1	0.6	0.5	2.4	4.4	4.3					
C <sub>8</sub> Aromatics	-	0.6	0.4	0.7	1.7	2.0					
C <sub>9</sub> ~ Heavy (b.p.200°C)	-	0.9	0.9	0.7	1.6	1.9					
Cracked Fuel	0.1	0.5	0.9	4.4	3.1	2.2					
Total	100.0	100.0	100.0	96.4	100.0	100.0					

エタンを原料としてエチレンを生産する場合、ナフサを原料としてエチレンを生産する場合と比較すると、 $C_5F$  の発生量は 1/10 程度に低下する。一方、エタンを原料としてエチレンを生産する場合、その損益分岐点はナフサを原料としてエチレンを生産する場合に比べて圧倒的に良好と言われている<sup>9)</sup>。今後、エタンクラッカーが主流となっていくと、現状の抽出蒸留による  $C_5$  ケミカルの生産は、原料確保の面で継続が難しくなっていく可能性がある。第 1 章で述べた通り、 $C_5$  ケミカルからは多岐にわたるユニークな製品が生産されている。それらの製品の根幹を支える  $C_5$  ケミカルの製造プロセスについても、今後の技術革新が期待される。

#### 参考文献

- 1) Zeon Corporation, WO2018/163828 (2018)
- 2) Zeon Corporation, WO2016/121377 (2016)
- 3) Zeon Corporation, WO2017/169195 (2017)
- 3) Zeon Corporation, WO2018/181349 (2018)
- 4) Zeon Corporation, WO2018/180210 (2018)
- 5) Exxon Mobile Patents Incorp., Jpn. Kohyou Tokkyo Koho, JP2018-532794 (2018)
- 6) 石油化学工業会 「シェールガスが我が国石油化学産業に及ぼす影響に関する調査研究結果について」 p4 (2013)
- 7) 石油学会編 「石油化学プロセス」 p29 (2001) 表 2.7 を基に著者が作成。
- 8) 富士キメラ総研, 2014 年版シェールガス革命による化学産業の将来像, p17 (2014)

## 謝辞

本研究をまとめるにあたり随時ご指導・ご鞭撻をいただきました、山口大学大学院創成科学研究科の酒多喜久教授に心より厚く御礼申し上げます。企業の技術者として論文を書く機会に余り恵まれない中で、自らの研究成果を論文として発表することに戸惑うこともありましたが、常に適切なご助言と励ましの言葉をいただきました。

また、学位審査にあたり貴重なお時間を割いていただき、且つ論文内容について適切なご助言と有意義なご意見を下さいました鬼村謙二郎教授、吉本信子教授、吉本誠准教授、岡本浩明准教授に心より御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり実験面で多大なご尽力をいただきました、日本ゼオン株式会社 総合開発センター 高機能化学品研究所の小越直人博士、同じく総合開発センター 基盤技術研究所の浅田美佐子副所長に心より厚く御礼を申しあげます。小越博士は本研究成果にとどまらず、CPME 製造プラントの立ち上げにあたり、エンジニアリング検討やプラント試運転で苦楽を共にしてくれました。また、浅田副所長は触媒のキャラクター化のみならず、プラント立ち上げ時のトラブルに関わる分析等にも最優先で対応してくださいました。

更に社内での研究成果を投稿論文や学位論文にまとめることをご快諾下さいました、日本ゼオン株式会社 取締役執行役員の藤澤浩高機能事業本部長、前取締役常務執行役員の三平能之前研究開発本部長、並びに取締役常務執行役員の林佐知夫研究開発本部長に心より御礼申し上げます。特に藤澤本部長はかつての直属上司であり、企業の技術者としての基礎を徹底的にご指導いただきました。

東京工業大学の野村淳子准教授には、英語での論文投稿にあたり並々ならぬご指導とご助言をいただきました。この場をお借りしまして厚く御礼申し上げます。

最後に、これまでの私の人生を支えてくれた、父彬郎、母浩子、そして妻英子に心より感謝致します。父彬郎は、残念ながら 2017 年末にこの世を去ってしまい、博士になった息子の姿を見ることはかないませんでした。同じ技術者として天国で喜んでくれていることと思います。

また、本論文第 3 章の成果による石油学会技術進歩賞の受賞を、母浩子は非常に喜んでくれました。少しは親孝行できたのかなと思っております。

妻英子は、私が勤める事業所の環境安全部署の指揮官としての激務にも関わらず、学位取得を進める上で、多方面にわたり私を支えてくれました。この場を借りて、心から感謝の意を表したいと思います。本当にありがとう。