[Regular Paper]

Deactivation Factors of Selective Hydrogenation of Cyclopentadiene to Cyclopentene over Pd/Al₂O₃ in Bench Scale Reactor

Hideaki MIKI*

Research and Development Center, Zeon Corp., 1-2-1 Yako, Kawasaki-ku, Kawasaki 210-9507, JAPAN

(Received July 5, 2017)

The deactivation factors of a Pd/Al₂O₃ catalyst in the selective hydrogenation process of cyclopentadiene (CPD) to cyclopentene (CPE) were investigated with using continuance flow system equipped with bench scale reactor (Mono-Tube Reactor) in order to develop effective manufacturing process of CPE. The position of maximum temperature in the reactor (so call Hot Spot) gradually moved from the inlet to the outlet of the reactor and the Hot Spot disappeared when time on stream (T.O.S.) reached 100 h. Here, the deactivation factors of the catalyst before and after the disappearance of Hot Spot were discussed on the basis of the examinations of the reaction operating after replacing to the new catalyst and with using high purity materials.

Keywords

Palladium catalyst, Cyclopentadiene, Hydrogenation, Bench scale reactor, Deactivation, Hot spot

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^{1)~4)}。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 C5 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^{4)~33)}。C5 留分からの精密蒸留は C5 留分中の CPE の濃度が低く、プロセス処理量が大きいために問題となっている。また、C5 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^{4),7)~35)}。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 を得た後に、選択水素化によって CPE を製造する方法が主流である。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⁴⁾、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化反応 (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。したがって、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、かつ付帯設備 (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^{7),9)~17)}、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。従来の報告例の中には、触媒寿命について言及されているものもあるが⁹⁾、実用面では課題が残る実験方法が採用されている。たとえば、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。そのため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。さらに、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 °C 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

DOI: doi.org/10.1627/jpi.61.37

* E-mail: H.Miki@zeon.co.jp

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、過剰な水素化を抑制するのが一般的であるが、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。したがって、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)⁴⁰⁾、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ない。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^{19),21),22),24)}、いずれも 1 g 前後の触媒量で、か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 (かいり) しており、実用的な知見とは言えない。

CPD の選択水素化による CPE の生成反応は発熱反応 ($\Delta H_f^0 = -23.1 \text{ kcal/mol}$)⁴¹⁾ である。したがって、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³⁴⁾。このよう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ともに、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/ γ - Al_2O_3 触媒の活性低下挙動を詳細に検討した。検討にあたっては、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。

2. 実験方法

2.1. 触媒性能評価

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/ γ - Al_2O_3 3 mm ϕ × 3 mm h ペレット) を使用した。反応装置の概略フローを Fig. 1 に、標準的な試験条件を Table 1 にそれぞれ示す。

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コンデンサー-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、単位時間あ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。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、生成物をコンデンサー-1 で回収し、得られた凝

Fig. 1 Schematic Drawing of Bench Scale Reactor

Table 1 Standard Reaction Conditions in a Bench Scale Experiment

Feed content	DCPD/toluene/H ₂ = 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 h ⁻¹
Outlet pressure	0.0 MPaG
HTF temperature	130 °C

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

Product name	Supplier	Purity [GC%]
DCPD-1	Zeon Corp.	95.0
up-DCPD	Zeon Corp.	99.0

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。

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

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

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

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

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

$$\text{比選択率 (-)} = \frac{\text{測定時のCPE転化率 (mol\%)}}{\text{反応開始時のCPE選択率 (mol\%)}} \quad (6)$$

DCPD 分解工程は、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。一方、水素化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. 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 の 2 種類を使用して実験を行った。使用した DCPD の純度を Table 2 に示す。

それぞれの原料に含まれる不純物はガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) 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。

3. 結果および考察

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、比活性と比選択率が反応開始直後から低下するとともに、Hot Spot の位置も反応器出口側に

Fig. 2 Change of Relative Catalytic Activity (solid line) and Relative Selectivity (break line) in the Case of Using DCPD-1 as Feed Stock

Fig. 3 Temperature Profiles of Reactor in the Case of Using DCPD-1 as Feed Stock at (a) T.O.S. = 4 h, (b) T.O.S. = 59 h and (c) T.O.S. = 100 h

経時的に移動していくことが予想される。比活性と比選択率の経時変化を Fig. 2 に、触媒層の温度分布の経時変化を Fig. 3 にそれぞれ示す。

比活性と比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、比活性と比選択率はともに、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分かる。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、比活性は 0.97 まで急激に低下し、比選択率は 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かかわらず、Hot Spot が消失するまでは反応器出口組成に顕著な変化がなく、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。したがって、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 が消失し、T.O.S. が 110 時間の段階における比活性は 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

Fig. 4 Change of Relative Catalytic Activity (open circle) and Relative Selectivity (solid circle) Accompanied with the Variation of HTF Temperature and H_2/CPD Shown as Bar Graphs in Performance Test

Fig. 5 Temperature Profiles of Reactor in the Case of Spent Catalyst Performance Test at (a) T.O.S. = 20 h, (b) T.O.S. = 52 h, (c) T.O.S. = 100 h and (d) T.O.S. = 300 h

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。

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.）をいったん抜き出して、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°C とした以外は、Table 1 に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_2/CPD 比を変化させながら運転を行った。比活性と比選択率の経時変化を Fig. 4 に、触媒層の温度分布の経時変化を Fig. 5 にそれぞれ示す。

比活性と比選択率の挙動を見ると、比選択率は 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、比活性は 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始め、運転終了時までその傾向は変わらなかった。この

とき、比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き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、比活性が 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、比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°C のときの対数平均反応管内温度は 187°C 、熱媒温度を 140°C に下げた際の対数平均反応管内温度は 157°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°C 低下すれば、熱媒温度変更後に急激な比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、急激な比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（比活性は 0.97 から 0.92 に低下しているが、反応律速であれば比活性はもっと急激に低下すると考えられる）。一方、比選択率は、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。この現象と比活性および比選択率の経時変化の挙動と考え合わせると、触媒層全体で何ら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、比活性と比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_3 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ように設計されている。

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。比活性と比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、比選択率がほとんど変化せず、比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。したがって、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。

3.3. up-DCPD を使用した触媒性能の経時変化の検討

Table 2 に示した通り、工業的に入手可能な DCPD は複数種類あり、それぞれ純度が異なる。触媒性能の経時変化による 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℃ とした以外は **Table 1** 記載の条件とした。比活性と比選択率の経時変化を **Fig. 6** に、Hot Spot 位置の経時変化を **Fig. 7** に示す。

比活性と比選択率の経時変化を見ると、比選択率に若干のばらつきが認められるものの、顕著な比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 C5 留分 (C5F) 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³⁵⁾。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 C5F の組成によって決まる。したがって、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** 記載の 2 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、

Fig. 6 Change of Relative Catalytic Activity (solid line) and Relative Selectivity (break line) in the Case of Using up-DCPD as Feed Stock

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。

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³⁶⁾。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_2/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、CSF 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ないことから³⁷⁾、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** 記載の各原料について主な不純物と硫黄含有量を測定した。結果を **Table 3** に示す。

この結果を見ると、DCPD-1 中にはノルボルネン骨格やジオ

Fig. 7 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

Table 3 Difference of Impurities between DCPD-1 and up-DCPD

Impurity		Content [GC%]	
No.	Formula	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 [wtppm]		3.0	0.6
Purity [GC%]		95.0	99.0

レフィン側鎖を持つ化合物 (No.1, No.2, No.4) が⁸ 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、原料の違いによる触媒性能変化の差はコークの蓄積また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。

コークの蓄積は炭化水素の分解による直接的な蓄積や³⁸⁾、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³⁹⁾、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コーク蓄積は考えにくい。

一方、カルボカチオン経路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 γ -Al₂O₃ であることから、カルボカチオン経路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 (PdS) 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。

4. 結 論

Pd/ γ -Al₂O₃ 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、反応成績の変化がなくて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、H₂/CPD 比や熱媒温度の制御により比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、比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本研究により明らかになった。活性低下メカニズムの解明と触媒劣化対策の立案には、使用済み触媒の詳細なキャラクターゼーションや不純物と触媒劣化の相関に関する詳細検討、再生処理による活性回復挙動の検討等が必要である。

謝辞

本論文をまとめるにあたりご助言いただいた、山口大学大学院酒多喜久教授に感謝いたします。

References

- 1) "Cyclopentene (Cas 142-29-0) Market Research Report," BAC Report, (2016), p. 58.
- 2) Zeon Corp., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP2006-206536 (2006).
- 3) Zeon Corp., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP2006-282558 (2006).
- 4) Kikuchi, T. *et al.*, "5th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology," (PI-226).
- 5) BASF, U.S. Pat. 6153804 (2000).
- 6) Lassau, Christian, Dang, Vu, Q., Hellin, M., *Hydrocarbon Processing*, **52**, (8), 105 (1979).
- 7) Zeon Corp., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP2000-053597 (2000).
- 8) Zeon Corp., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP2004-175685 (2004).
- 9) Bayer, Jpn. Kokoku Tokkyo Koho JP1981-81001292 (1981).
- 10) Kaneka Corp., Jpn. Kokoku Tokkyo Koho JP1977-33627 (1977).
- 11) Tonen Corp., 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 Co., U.S. Pat. 2793238 (1957).
- 15) Ruhrchemie, U.S. Pat. 2887517 (1959).
- 16) Uniroyal Inc., U.S. Pat. 3408415 (1968).
- 17) British Petroleum Co., 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: General*, **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 (2000).
- 22) Wang, W. J., Li, H. X., Xie, S. H., Li, Y. J., Deng, J. F., *Appl. Catal. A: General*, **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: General*, **168**, 151 (1998).
- 25) Wang, W. J., Qiao, M. H., Li, H., Deng, J. F., *Appl. Catal. A: General*, **166**, L243 (1998).
- 26) Wang, W. J., Qiao, M. H., Yang, J., Xie, S. H., Deng, J. F., *Appl. Catal. A: General*, **163**, 101 (1997).
- 27) Figoli, N. S., Barberis, J. P., L'Argentièrre, P. C., *J. Chem. Tech. Biotech.*, **67**, 72 (1996).
- 28) Hirai, H., Komatsuzaki, S., Toshima, N., *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 (1982).
- 31) Gryaznov, V. M., Ermilova, M. M., Gogua, L. D., Orekhova, N. V., Morozova, L. S., *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. 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. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, **28**, 1633 (1980).
- 34) Weng, H. S., Engenberger, G., Butt, J. B., *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 1341 (1975).
- 35) IHS Chemical, "C5 Value Chain Study: From Cracker to Key C5 Derivative Applications for Isoprene, DCPD and Piperylene," IHS, (2015), p. 524.
- 36) Rase, H. F., "Handbook of Commercial Catalyst (Heterogeneous Catalyst)," CRC Press, (2000), p. 119.
- 37) "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology," 5th ed., Vol. 10, Wiley-Interscience, (2004), p. 611.
- 38) Rase, H. F., "Handbook of Commercial Catalyst (Heterogeneous Catalyst)," CRC Press, (2000), p. 308.
- 39) Guisnet, M., Magnoux, P., *Appl. Catal.*, **54**, 1 (1989).
- 40) John, A. D. (editor), "Lange's Handbook of Chemistry," 13th ed., McGraw-Hill Book Co., (1972), Sec. 7, p. 7-254.

- 41) John, A. D. (editor), "Lange's Handbook of Chemistry," 13th ed., McGraw-Hill Book Co., (1972), Sec. 9, p. 9-76.

要 旨

ベンチスケール反応器を用いたシクロペンタジエンの選択水素化によるシクロペンテン合成反応における Pd/Al₂O₃触媒の活性低下要因

三木 英了

日本ゼオン(株)総合開発センター, 210-9507 川崎市川崎区夜光1-2-1

ジシクロペンタジエンを出発原料としたシクロペンタジエンの選択水素化によるシクロペンテンの製造法開発を目的として、ベンチスケール反応器(単管反応器)を使用した検討を行った。0.5 wt% Pd/Al₂O₃を使用して連続運転を行ったところ、主反応に起因する発熱による温度分布が反応管軸方向に認められた。また、温度分布に起因する反応管内最高温度(Hot Spot)の位置が反応管入口から出口に向かって継時的に移動し、運転

経過時間(Time on Stream, T.O.S.)が100時間に達したところでHot Spotが消失した。一方、触媒の活性はHot Spotが存在する間は変化せず、Hot Spot消失後に緩やかに低下することが確認された。ここでは、Hot Spot消失前後での触媒の劣化要因について高純度原料を使用した検討や使用済み触媒の再充填による検討等から考察した。