[Regular Paper]

Investigation on Deactivation Factors of a Pd/Al₂O₃ Catalyst in Selective Hydrogenation of Cyclopentadiene under the Operation of Bench Scale Reactor (Part 2) Catalyst Deactivation Mechanisms through Characterization of Spent Catalysts and Performance Test of Regenerated Spent Catalysts

Hideaki MIKI*

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

(Received March 2, 2018)

The deactivation factors of a Pd/Al₂O₃ catalyst in the selective hydrogenation process of cyclopentadiene (CPD) to cyclopentene (CPE) were investigated with using continuous flow system equipped with bench scale reactor (Mono-Tube Reactor) in order to develop effective manufacturing process of CPE. Catalytic activity was decreased with the passage of time on stream. To make clear the mechanisms of catalyst deactivation, some characterization and regeneration were performed on spent catalysts and the performances of regenerated catalysts were tested. Here, mechanism of catalyst deactivation was discussed on the basis of the results of the series of experiments.

Keywords

Palladium catalyst, Cyclopentadiene, Hydrogenation, Deactivation, Sulfur, Carbon deposit

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ことが問題となっている。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)~34)}。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 (Scheme 1, Scheme 2)。

Scheme 1

Scheme 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 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、原料原単位を低く抑えプロセスの高い経済性を達成するためには、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、一般的に転化率が低い領域で運転を行い、過剰な水素化（Scheme 3）を抑制するのが一般的である。

Scheme 3

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。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）³⁵⁾、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^{8),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離れており、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（ $\Delta H_f^0 = -24.1 \text{ kcal/mol}$ ）³⁶⁾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, 以下 HS）の移動を劣化挙動の指標とすることが多いが、HS 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、得られた知見を反応器設計と実運転に必要な操作標準に反映させることが不可欠となる。

筆者は、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け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。具体的には、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 -Al₂O₃ 触媒の経時的な活性低下挙動を詳細に検討した。その結果、触媒層の温度分布の経時変化と触媒性能の経時変化が必ずしも一致せず、また出発原料である DCPD の純度や不純物の種類によって経時的な触媒劣化挙動が異なることが明らかとなった³⁷⁾。

貴金属触媒は有機化合物由来のコークの蓄積、含硫黄化合物、含ハロゲン化合物、ケイ素化合物、重金属等による被毒、シンタリング等により活性低下を起こすことが一般的に知られている³⁸⁾。しかしながら、貴金属触媒は幅広い反応に活用されており、個々の反応の主たる劣化要因は異なる。また、工業的に入手可能な原料を用いての CPD の気相選択水素化による CPE 製造における触媒劣化の定量的な検討に関する報告例はないのが現状である。筆者は、既報³⁷⁾にて原料である DCPD 中の微量不純物の量と種類によって触媒の劣化挙動が異なることを報告した。

そこで本研究では、DCPD を原料とした CPD 気相選択水素化反応による CPE 製造プロセスの触媒劣化に着目して、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. 実験方法

2.1. 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（島津製作所）を使用して、BET-1 点法により測定した。金属比表面積は、BELCAT（マイクロトラック・ベル）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。炭素および硫黄含有量は 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（リガク）を使用して行った。

2.2. 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。触媒は既報³⁷⁾と同様に、0.5 wt%Pd/ γ -Al₂O₃（日揮触媒化学, N1162AZ 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、劣化促進試験条件を 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。

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

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

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

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

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

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

DCPD 分解工程は、分解温度を 350 ℃ に固定し、常に分解率 98 % 以上で運転を行った。

既報³⁷⁾にて報告した通り、原料である DCPD の純度および不純物の種類・濃度により本反応系における触媒劣化挙動が大

きく異なる。このことは、触媒劣化の挙動に微量不純物が大きく影響していることを意味している。そこで、触媒劣化促進試験では、触媒に対する原料負荷を約 4.6 倍として、特に劣化要因物質の単位時間あたりの処理量を大幅に増大させて、短時間で劣化挙動を把握できる条件とした。

2.3. 原料中の不純物の同定と定量

不純物の触媒劣化への影響を確認するために、複数種の DCPD を使用して実験を行った。既報³⁷⁾にて使用した DCPD-1, up-DCPD に加え、丸善石油化学製の高純度 DCPD (HDCP) を使用した。使用した DCPD の純度と硫黄含有量を Table 2 に示す。

2.4. 使用済み触媒の再生処理

既報³⁷⁾での検討により、本反応系における触媒劣化は、原料中の不純物濃度によって速度が異なることが明らかとなり、触媒劣化の主要因が微量不純物による被毒である可能性が示唆された。触媒劣化を促進する物質としては、含硫黄化合物またはジオレフィン系不純物のいずれかであると考えられる。そこで、含硫黄化合物による被毒の影響と炭素析出による触媒劣化を切り分けて評価するために、二つの再生方法による活性回復を試みた。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³⁸⁾

Table 1 Reaction Conditions in an Accelerated Life Test Using Lab. Scale Reactor

Feed content	CPD/toluene/H ₂ = 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 h ⁻¹
Outlet pressure	0.0 MPaG
HTF temperature	140 ℃

Fig. 1 Schematic Drawing of Lab. Scale Reactor

Table 2 Difference of Purity and Sulfur Content among 3 Grades of DCPDs Used as Feed Stock

Product name	Supplier	Purity [GC%]	Sulfur content [wtppm]
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.

Fig. 2 Schematic Drawing of Treatment System for DCPD-1 Desulfurization

Table 3 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 h ⁻¹
Temperature	Room temperature (15-25 °C)

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、マッフル炉を使用し触媒 100 g を空気存在下 500 °C で 3 時間焼成した。

2.5. DCPD-1 の脱硫処理

含硫黄化合物の活性低下への影響を明らかにするために、日揮触媒化学（現日揮触媒化成）製 N632HN (SiO₂-Al₂O₃, 3 mm φ × 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 に、脱硫操作条件を Table 3 にそれぞれ示す。

3. 結果および考察

3.1. DCPD-1 を原料とした使用済み触媒の状態に関する検討

既報³⁷⁾で報告した通り、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 HS が消失した触媒を抜き出して混合し、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 分割して抜き出し、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. 3 に、物性測定の結果を Table 4 にそれぞれ示す。

物性測定の結果を見ると、若干のばらつきはあるものの、各層の測定結果に顕著な差は認められない。したがって、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な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、炭素分およ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 3 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 3 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硫化パラジウム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

Fig. 3 Final Temperature Distribution of Reactor in Long Run Test Using DCPD-1 as Feed Stock with Sampling Position of DCPD-1-Spt.

Fig. 4 Final Temperature Distribution of Reactor in Long Run Test Using up-DCPD as Feed Stock with Sampling Position of up-DCPD-Spt.

Table 4 Results of Characterization for DCPD-1-Spt.

Sample		Pore volume [mL/g]	Carbon content [wt%]	Sulfur content [wt%]	S.S.A. [m ² /g]	Metal S.S.A. [m ² /g-Pd]
Spt. cat.	No. 1	0.25	9.40	0.020	95	59
	No. 2	0.24	7.80	0.030	95	61
	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

Table 5 Results of Characterization for up-DCPD-Spt.

Sample		Pore volume [mL/g]	Carbon content [wt%]	Sulfur content [wt%]	S.S.A. [m ² /g]	Metal S.S.A. [m ² /g-Pd]
Spt. cat.	No. 1	0.26	16.95	0.044	70	124
	No. 2	0.32	8.41	0.043	109	197
	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

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。したがって、触媒層に含まれる硫黄が全てPdSに変換されていた場合、触媒層に含まれるPdの22.6%が最大でPdSに変換されることになる。これらのことから触媒層に含まれる全てのPdが硫化物に変換され永久被毒された訳ではな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比活性が約0.92であったことから裏付けられる。

一方、炭素分および硫黄分が顕著に触媒層に残留していること、比表面積、金属比表面積およ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そくが起っており、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。

3.2. 触媒の状態変化の過程に関する検討

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、既報にて報告したup-DCPDを原料とした連続運転では、運転時間 (Time on Stream, T.O.S.) 275時間においてもHSは消失していない³⁷⁾。したがって、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、触媒の状態変化の過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、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. 4に、物性測定の結果をTable 5にそれぞれ示す。

物性測定の結果を見ると、HS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、細孔容積およ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

Table 6 Results of Characterization for DCPD-1-Spt. after Regeneration

Sample	Pore volume [mL/g]	Carbon content [wt%]	Sulfur content [wt%]	S.S.A. [m ² /g]	Metal S.S.A. [m ² /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

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、徐々に細孔閉そくで金属比表面積の減少が進行しているものと結論付けた。

3.3. 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、一連の物性測定は硫化パラジウム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。さらに、炭素含有量が著しく増大し、かつ細孔容積が減少していることから、細孔閉そく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うる活性低下要因は、Pd の硫化物生成と含硫黄化合物による細孔閉そくである。

含硫黄化合物による細孔閉そく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³⁹⁾、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/Al₂O₃ 触媒上の Pt のシンタリングおよび再分散の機構について詳細な検討を行っており^{40),41)}、一旦結晶として凝集した Pt は塩素等の錯体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⁴²⁾、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. の五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 6 に示す。

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。さらに、Regeneration C 触媒（アルカリ洗浄処理＋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、シンタリングによる活性低下、細孔閉そくによる活性低下の三つが考えられる。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) およ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ないと考えられる。次に、シン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) およ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。したがって、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そくであると考えられることができる。

3.4. 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前述の方法で行った。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 転化率を比活性 = 1、初期 CPE 選択率を比選択率 = 1 と定義し、それぞれの再生触媒の比活性、比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 7 に示す。

これらの結果を見ると、いずれの再生触媒も比活性が未使用品のレベルまで回復し、比選択率が若干低下していることが分かる。これらの結果とキャラクター化の結果を基に、比活性と比選択率の関係をプロットしたものを Fig. 5 に、炭素含有量と比活性の関係をプロットしたものを Fig. 6 にそれぞれ示す。

比活性と比選択率の関係をみると、比活性の低下に伴い比選択率が上昇していると考えられる。同様の傾向は、既報³⁷⁾で報告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

Table 7 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

Fig. 5 Relationship between Relative Activity and Relative Selectivity in Performance Test of Regenerated Catalysts

Fig. 6 Relationship between Carbon Content and Relative Activity of Regenerated Catalysts

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、比活性の低下に伴い、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、炭素含有量と比活性の関係を見ると、炭素含有量が6～8%の領域で急激に比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様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、既報³⁷⁾で報告したHS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と考え合わせると、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。

DCPD-1を原料とした連続運転時におけるHS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HS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 wtppm)はup-DCPD中の硫黄濃度(0.6 wtppm)の

Fig. 7 Relationship between Sulfur Content and Carbon Content of Regenerated Catalysts (including spt. catalyst and virgin catalyst)

5倍であり、その比率はHS移動速度の比と概ね一致する。さらに、DCPD-1-Spt.中の硫黄濃度の平均値(0.034 wt%)は、up-DCPD-Spt.のHS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、使用済み触媒および再生触媒の炭素濃度と硫黄濃度の間に一定の関係があると考えられる。

そこで、使用済み触媒およ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. 7に示す。

この結果を見ると、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。

既報³⁷⁾にて報告した通り、DCPD-1を原料として100時間運転を行った際には、HS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き出し、再充填を行い、さらに運転を継続すると、比選択率に顕著な変化は認められず、比活性のみが低下した。この事実を考え合わせると、HS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、その後の比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. 1に記載した反応装置を用い、Table 1に記載した反応条件で行った。比活性および比選択率の基準値は、前述の一次評価と同様に、未使用品触媒の初期CPD転化率を比活性=1、初期CPE選択率を比選択率=1と定義した。比活性の経時変化をFig. 8に、比選択率の経時変化をFig. 9にそれぞれ示す。

比活性低下速度の序列はRegeneration A(洗浄処理)>Regeneration B(焼成)>Regeneration C(洗浄+焼成)となった。

Fig. 8 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. 9 Time Change of Relative Selectivity of Selective Hydrogenation of CPD to CPE on Regenerated Catalysts ((a): Regeneration A, (b): Regeneration B, (c): Regeneration C)

特に、Regeneration 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。これに対して比選択率に大きな差は認められなかったが、Regeneration A を施した触媒の比選択率がわずかに高い値で推移した。Regeneration C を施した触媒と Regeneration B を施した触媒は、とも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、Regeneration 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、Regeneration 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、比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。さらに、Regeneration C を施した触媒では炭素含有量と硫黄含有量がとも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 Regeneration C (洗浄+焼成) > Regeneration B (焼成) > Regeneration 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

Fig. 10 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. 11 HS 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

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。

3.5. 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. 1 に記載した反応装置を用い、Table 1 に記載した加速試験条件で行った。比活性と比選択率の経時変化を Fig. 10 に、HS の位置の経時変化を Fig. 11 にそれぞれ示す。

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 h 以降は比活性ならびに比選択率ともにほぼ一定値を示した。また、HS 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ともに、HS の移動速度を大幅に低減できることが実証された。

3.6. 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 1 ppb 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

Table 8 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		[wtppm]	3.0	0.6	n.d.
Purity		[GC%]	95.0	99.0	99.7
				99.7	96.0

Fig. 12 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

ことが明らかになった。Table 8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。

これらの測定結果を見ると、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. 1に記載した反応装置を用い、Table 1に記載した加速試験条件で行った。比活性と比選択率の経時変化を Fig. 12に、HSの位置の経時変化を原料

Fig. 13 HS 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

として DCPD-1, HDCP を使用した際の結果と併せて Fig. 13にそれぞれ示す。

100時間の連続運転において比活性および比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、HSの位置は100時間の運転でほとんど移動していない。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HS移動速度を Table 9に、硫黄濃度とHS移動速度の相関を Fig. 14にそれぞれ示す。これらの結果を見ると、硫黄濃度とHS移動速度の間に直線的な相関関係があることが分かる。

これらのことから、触媒活性低下の主要因は含硫黄化合物の活性点への吸着であると結論した。Fig. 13に示した結果では、HDCPを原料として行った試験におけるHSの移動速度よりも、DS-DCPD-1を原料として行った試験におけるHSの移動速度の方が小さい。このことは、ジオレフィン系不純物や硫黄濃度では説明できない。未同定の微量不純物や含硫黄化合物の構造の

Table 9 Difference of Diolefin Impurity Content, Sulfur Content and Rate of HS Position Change in Accelerated Life Test among 4 Grades of DCPDs Used as Feed Stock

Feed stock	Organic impurity content [GC%]	Sulfur content [wtppm]	Rate of hot spot position change [mm/h]
HDCP	0.1	0.0	0.2
up-DCPD	0.7	0.6	1.4
DCPD-1	3.9	3.0	8.8
DS-DCPD-1	3.2	0.0	0.0

Fig. 14 Relationship between Sulfur Content in Feed Stocks and Rate of HS Position Change in Accelerated Life Test

差異等が原因であると考えられる。しかし、現段階ではこれらの物質の詳細解析を行えるだけの分析手法が確立できておらず、原因究明には至っていない。この現象の要因解明は今後の大きな課題になると考える。

3.7. 活性低下過程およ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、既報の検討結果では、HS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³⁷⁾。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. 15に示す。

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. 7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、かつPdが高分散した状態にある（金属比表面積：288 m²/g-Pd、比表面積：127 m²/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）。炭素含有量およ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およびDS-DCPD-1を原料とした加速寿命試験の結果から、CPD自体およびTable 8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 4に示したup-DCPD-Spt.のキャラクタリ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HSの前後で異なっており、Fig. 7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、か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、Regeneration Aの機構（Fig. 15 (b)）についてであるが、炭素分およ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 6に示した通り、Regeneration 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Regeneration 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、Regeneration 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、Regeneration BおよびRegeneration Cを施した触媒は、前述した通り、比活性が未使用触媒のレベルまで回復している。ここで、Regeneration BおよびCの機構について考察する（Fig. 15 (c)およびFig. 15 (d)）。

Table 6に示した通りRegeneration 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、硫黄分はほとんど除去されていない。これに伴いRegeneration 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。さらに、Regeneration Cを行った触媒はTable 6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Regeneration 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. 15 (c)、およびFig. 15 (d)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。

さらに、Table 5に示した通り、HS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。選択率については既報で述べた通り、HS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

(a) Virgin catalyst to 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. (b) DCPD-1-Spt. to 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. (c) DCPD-1-Spt. to 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. (d) DCPD-1-Spt. to 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.

Fig. 15 Schematic Image of Deactivation and Regeneration Mechanisms of Pd/γ-Al₂O₃ Catalyst Based on the Examinations

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、さら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ともに、含硫黄化合物の吸着を抑制できるような設計（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。

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で使用した使用済み触媒のキャラクターゼーション、再生処理を行った触媒の性能評価やキャラクター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、HDGPおよび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、HS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ともに、含硫黄化合物の吸着を抑制できるような設計（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。

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, C., Dang, V. 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: Gen.*, **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: Gen.*, **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: Gen.*, **168**, 151 (1998).
- 25) Wang, W.-J., Qiao, M.-H., Li, H., Deng, J.-F., *Appl. Catal. A: Gen.*, **166**, L243 (1998).
- 26) Wang, W.-J., Qiao, M.-H., Yang, J., Xie, S.-H., Deng, J.-F., *Appl. Catal. A: Gen.*, **163**, 101 (1997).
- 27) Fígoli, N. S., Barberis, J. P., L'Argentière, P. C., *J. Chem. Tech. Biotech.*, **67**, 72 (1996).
- 28) Hirai, H., Komatsuzaki, S., Toshima, N., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 488 (1984).
- 29) Černý, L., Vopatová, J., Ruzička, V., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **19**, 223 (1982).
- 30) Gagarin, S. G., Makar'yev, S. S., Krichko, A. A., *Petroleum Chem. 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. Academy 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., Rumyantsev, A. N., Gryaznov, V. M., *Bull. Academy Sci. USSR Div. Chem. Sci.*, **28**, 1633 (1980).
- 34) Weng, H. S., Engenberger, G., Butt, J. B., *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 1341 (1975).
- 35) John, A. D. (editor), "Lange's Handbook of Chemistry (13th Ed.)," McGraw-Hill Book Co., (1972), p. 7-254.
- 36) John, A. D. (editor), "Lange's Handbook of Chemistry (13th Ed.)," McGraw-Hill Book Co., (1972), p. 9-76.
- 37) Miki, H., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **61**, (1), 37 (2018).
- 38) Asahi Kasei Corp., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP1987-65751 (1987).
- 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), p. 4-86.
- 41) Lietz, G., Lieske, H., Hanke, W., Volter, J., *J. Catal.*, **81**, 17 (1983).
- 42) Nakamura, S., Yasui, T., *J. Catal.*, **23**, 315 (1971).

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の検討 (第2報) 触媒のキャラクタリゼーションと再生処理による劣化機構の解明

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 (DCPD) を出発原料としたシクロペンタジエン (CPD) の選択水素化によるシクロペンテン (CPE) の製造法開発を目的として、ベンチスケール反応器を使用した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となった。触媒劣化要因を解明するために、使用済みの 0.5 wt%Pd/Al₂O₃ を再生処理し性能評価を行うとともに、使用済み触媒と再生触媒の詳細なキャラクタリゼーションを行っ

た。その結果、触媒劣化は、触媒活性点への含硫黄化合物の吸着が主要因であり、主として炭素分の堆積による細孔閉そくによって進行することが示唆された。このことを実証するために高純度原料を用いた加速条件での寿命試験を行ったところ、触媒活性低下が抑制された。一連の検討結果を基に、触媒劣化のメカニズムについて考察した。