

明 細 書

発明の名称：触媒およびシクロペンテンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、触媒およびシクロペンテンの製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] シクロペンテン（以下、「C P E」と略す。）は、化学工業上有用な化合物であり、例えば、酸化反応、水和反応、ディールスアルダー反応等の各種反応により付加価値の高い化合物に変換するための原料化合物として用いられる。C P Eは、石油材料の留分の分離生成により生産され得るが、同時に、シクロペンタジエン（以下、「C P D」と略す。）も留分混入物として得られ得る。C P Dは、触媒を劣化させること等により、C P Eを原料化合物とした各種反応の効率を低下させ得る。そこで、C P E原料化合物とした各種反応の効率を向上させるために、C P Dを還元（水素化）してC P Eに変換することが行われている。

[0003] C P Dを還元してC P Eを得る方法としては、（ア）C P D、アンモニア水溶液およびラネーニッケルを反応器に予め投入した後に攪拌しながら水素を供給し回分式で水素添加する方法（特許文献1）や（イ）C P D、イオン交換水、ラネーニッケル及びモノエタノールアミンを反応器に予め投入して加温した後、水素を供給して回分式で反応させる方法（特許文献2）、（ウ）イオン交換水、ラネーニッケル及びモノエタノールアミンを反応器に投入した後、反応液中のC P D濃度が所定のレベル以下になるよう制御しながらC P D及び水素を供給する方法（特許文献3）が知られている。

[0004] しかしながら、上記（ア）の方法では、高い収率でシクロペンテンを得るためにアンモニアを使用するため、操業上に難点があり、又、設備が複雑になる欠点がある。また、上記（イ）の方法では、反応時間を短縮するために触媒量を増加させると収率が低下するという問題があり、上記（ウ）の方法では高収率かつ高選択性でC P Eが得られるものの、反応速度が十分でなく

、生産性がやや劣る問題があった。

[0005] また、上記（ア）、（イ）、（ウ）の方法は、液相中で行われているが、液相系では設備が複雑となる。一方、気相中で反応を行うと、機器点数を少なくすることができ、設備が複雑となるのを避けて高い生産性を発揮できる気相式連続水素添加反応が可能となることが期待されるので、気相中で行うことが有利と考えられる。気相中での方法としては、（エ）パラジウムを含有する触媒を詰めた反応管に、水素とCPDを流通させて気相水素化反応を行う連続式水素添加方法が知られている。しかしながら、上記（エ）の方法では、Pdの活性制御に問題があり、CPDの過水添物であるシクロペンタンが副生物として生成する問題があった。また、シクロペンタンとCPEは沸点が近く、分離が極めて困難であるため、工業的な製造においては選択性を上げる必要があった。そのため、CPDからCPEへの高転化率と、過水添物（シクロペンタン）の副生を抑制してCPEを選択的に生成するための高選択性の両立が実現できず、生産性に劣るという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開昭54—76549号公報

特許文献2：特開2001—261592号公報

特許文献3：特開2004—175685号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上述のように、CPDを還元してCPEを得る方法を液相中でなく気相中で行うことは、少ない機器点数で生産性を向上させることが可能となる観点から有利である。そこで、CPEの工業的生産に適した、CPDからCPEへの高転化率と、過水添物（シクロペンタン）の副生を抑制してCPEを選択的に生成するための高選択性を両立した気相中のCPDの水素添加反応を行うための方法およびそれに適した触媒が望まれている。

[0008] そこで、本発明は、高転化率および高選択性を両立した、気相中でのC P DからC P Eへの水素添加反応を可能にする触媒、および高転化率および高選択性を両立した気相中でのC P Eの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決することを目的として鋭意検討を行った。そして、本発明者らは、アナターゼ型含有二酸化チタン (TiO_2) 担体にパラジウム (Pd) を担持させた担持複合体を、気相中でのC P DからC P Eへの水素添加反応の触媒として用いることにより、高転化率および高選択性を両立してC P Eが生成することを見出し、本発明を完成させた。

[0010] 即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の触媒は、気相中でシクロペンタジエンを水素化してシクロペンテンを生成する反応に用いられる触媒であって、パラジウム (Pd) と、二酸化チタン (TiO_2) 担体とを含み、二酸化チタン (TiO_2) 担体が、アナターゼ型二酸化チタン (TiO_2) を含む、触媒であることを特徴とする。この触媒を用いれば、気相中でのC P DからC P Eへの水素添加反応において高転化率および高選択性の両立が可能となる。

[0011] ここで、本発明の触媒において、

(i) 触媒の全重量に対する二酸化チタン (TiO_2) の含有量が、85重量%以上99.9重量%以下であり、かつ

(ii) 二酸化チタン (TiO_2) 担体重量に対するパラジウム (Pd) の含有量が、0.1重量%以上2重量%以下である

ことが好ましい。また、本発明の触媒において、

(i') 触媒の全重量に対する二酸化チタン (TiO_2) の含有量が、95重量%以上99.9重量%以下であり、かつ

(ii') 二酸化チタン (TiO_2) 担体重量に対するパラジウム (Pd) の含有量が、0.5重量%以上1重量%以下である

ことがより好ましい。触媒中の二酸化チタン (TiO_2) およびパラジウム

(Pd)の含有量が上記範囲であれば、水素添加反応におけるより高い転化率およびより高い選択性が得られる。

[0012] また、本発明の触媒において、二酸化チタン (TiO_2) が、80%以上のアナターゼ比率を有することが好ましい。さらに、本発明の触媒において、二酸化チタン (TiO_2) が、95%以上のアナターゼ比率を有することがより好ましい。二酸化チタン (TiO_2) のアナターゼ比率が高いほど、水素添加反応におけるより高い転化率およびより高い選択性が得られる。

[0013] また、本発明の触媒は、三酸化硫黄 (SO_3) を更に含むことが好ましい。この場合、触媒中における二酸化チタン (TiO_2) と三酸化硫黄 (SO_3) の合計重量に対する三酸化硫黄 (SO_3) の含有割合は、0.1重量%以上5.0重量%以下であることがより好ましい。本発明の触媒が三酸化硫黄 (SO_3) を含むことによって、水素添加反応におけるより高い選択性を得ることができる。

[0014] 本発明のシクロペンテンの製造方法は、本発明の触媒の存在下で、気相中でシクロペンタジエンを水素化してシクロペンテンを生成する反応を行う工程を含む。本発明の触媒を用いることにより、水素添加反応において高転化率および高選択性の両立が可能となり、CPEの製造効率が向上する。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、高転化率および高選択性を両立した、気相中でのCPDからCPEへの水素添加反応が可能となる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の方法に基づいてCPEを製造するための反応装置の例を示す。

[図2]異なるアナターゼ比率を有する水素化触媒の性能を示すダイヤグラムである。

[図3A]異なる担体にパラジウム (Pd) を担持した水素化触媒の性能を示すダイヤグラム (重ね合わせ) である。

[図3B]二酸化チタン (TiO_2) 担体にパラジウム (Pd) を担持した水素化触媒の性能を示すダイヤグラムである。

[図3C]活性炭担体にパラジウム（Pd）を担持した水素化触媒の性能を示すダイヤグラムである。

[図3D]酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）担体にパラジウム（Pd）を担持した水素化触媒の性能を示すダイヤグラムである。

[図3E]酸化亜鉛（ZnO）担体にパラジウム（Pd）を担持した水素化触媒の性能を示すダイヤグラムである。

[図3F]二酸化ケイ素（ SiO_2 ）担体にパラジウム（Pd）を担持した水素化触媒の性能を示すダイヤグラムである。

発明を実施するための形態

[0017]（CPD水素化触媒）

本発明の触媒は、気相中でシクロペンタジエンを水素化してシクロペンテンを生成する反応に用いられる触媒であり、パラジウム（Pd）と、二酸化チタン（ TiO_2 ）担体とを含み、二酸化チタン（ TiO_2 ）担体が、アナターゼ型二酸化チタン（ TiO_2 ）を含む。また、本発明の触媒は、任意で、その他の成分を更に含んでもよい。このような成分としては、例えば、三酸化硫黄（ SO_3 ）が挙げられる。本発明の触媒は、通常は、二酸化チタン（ TiO_2 ）を主成分として含む担体にパラジウム（Pd）を担持させた構造を有する触媒（担持型触媒）である。

[0018] ＜担体／二酸化チタン（ TiO_2 ）＞

二酸化チタン（ TiO_2 ）は、担体の主成分である。二酸化チタン（ TiO_2 ）は、結晶型としてアナターゼ型を含む。二酸化チタン（ TiO_2 ）のアナターゼ比率は、本発明の目的を達成する限りにおいて特に制限されないが、気相中でのCPD水素化反応の優れた転化率および選択性を両立させる観点から、通常は50%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは95%以上であってもよい。二酸化チタン（ TiO_2 ）のアナターゼ比率は、XRDを用いて測定することができる。

[0019] 二酸化チタン（ TiO_2 ）の塩基性は、本発明の目的を達成する限りにおいて特に制限されないが、100～450℃で例えば $0.01\text{ }\mu\text{mol/g}$ 以

上、好ましくは $0.04 \mu\text{mol/g}$ 以上、より好ましくは $0.1 \mu\text{mol/g}$ 以上であってもよい。二酸化チタン (TiO_2) の塩基性は、 CO_2 -TPDを用いて測定することができる。

[0020] 二酸化チタン (TiO_2) の酸性は、本発明の目的を達成する限りにおいて特に制限されないが、 $100 \sim 450^\circ\text{C}$ で例えば $1 \mu\text{mol/g}$ 以下、好ましくは $0.5 \mu\text{mol/g}$ 以下、より好ましくは $0.2 \mu\text{mol/g}$ 以下であってもよい。二酸化チタン (TiO_2) の酸性は、 NH_3 -TPDを用いて測定することができる。

[0021] 触媒の全重量に対する二酸化チタン (TiO_2) の含有量は、本発明の目的を達成する限りにおいて特に制限されないが、好ましくは85重量%以上、より好ましくは95重量%以上であってもよく、好ましくは99.9重量%以下、より好ましくは99.5重量%以下であってもよい。

[0022] <パラジウム (Pd)>

本発明の触媒が担持型触媒である場合、パラジウム (Pd) は、担体に担持される金属パラジウム (Pd) である。担体に担持される金属パラジウム (Pd) は、粒子状であることが好ましく、平均粒子径が5 nm以上20 nm以下であることがより好ましい。平均粒子径は、COパルス吸着法を用いて測定することができる。

[0023] また、本発明の触媒中のパラジウム (Pd) の金属比表面積は、本発明の目的を達成する限りにおいて特に制限されないが、例えば $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であってもよい。パラジウム (Pd) の金属比表面積がこれらの下限値以上であれば、十分な触媒活性を得ることができる。

なお、本発明において、パラジウム (Pd) の「金属比表面積」とは、担体に担持された状態でのパラジウム (Pd) 金属の表面積 (m^2 (パラジウム (Pd) 金属) / g (パラジウム (Pd) 金属)) として表すことができ、例えば、COパルス吸着法を用いて測定することができる。また、パラジウム (Pd) の金属比表面積は、担体となる二酸化チタン (TiO_2) の重量に

対するパラジウム（Pd）金属の表面積の比（パラジウム（Pd）金属の表面積（ m^2 ）／二酸化チタン（ TiO_2 ）の重量（g））として表すこともできる。

[0024] 二酸化チタン（ TiO_2 ）担体重量に対するパラジウム（Pd）の含有量は、本発明の目的を達成する限りにおいて特に制限されないが、活性を向上させ水添速度を十分にする観点から、例えば0.1重量%以上、好ましくは0.25重量%以上、より好ましくは0.45重量%以上、さらに好ましくは0.5重量%以上であってもよい。また、触媒の全重量に対するパラジウム（Pd）の含有量は、Pdの触媒効率の観点から、例えば2重量%以下、好ましくは1重量%以下、より好ましくは0.75重量%以下、さらに好ましくは0.55重量%以下であってもよい。ここで、二酸化チタン（ TiO_2 ）担体重量とは、二酸化チタン（ TiO_2 ）および二酸化チタン（ TiO_2 ）担体中に任意で含まれる微量成分または不純物等の重量を合算した合計重量をいう。

[0025] <その他の成分／三酸化硫黄（ SO_3 ）>

本発明の触媒は、任意で、その他の成分を更に含んでもよい。中でも、本発明の触媒は、その他の成分として、三酸化硫黄（ SO_3 ）を更に含んでいることが好ましい。本発明の触媒が三酸化硫黄（ SO_3 ）を含む場合、三酸化硫黄（ SO_3 ）は、例えば、二酸化チタン（ TiO_2 ）担体中に含まれる微量成分または不純物等として本発明の触媒中に混入していてもよい。これらのような場合、三酸化硫黄（ SO_3 ）がどのような状態で触媒中に存在しているのかの詳細はわかっていないが、例えば、二酸化チタン（ TiO_2 ）との化合物（例、硫酸チタニル等）の形態で存在する場合が推測される。本発明の触媒は、三酸化硫黄（ SO_3 ）を含むことによって、高い選択性を得ることができる。触媒中における二酸化チタン（ TiO_2 ）と三酸化硫黄（ SO_3 ）の合計重量に対する三酸化硫黄（ SO_3 ）の含有割合は、0.1重量%以上が好ましく、0.5重量%以上がより好ましく、1.0重量%以上が更に好ましく、5.0重量%以下が好ましく、4.0重量%以下がより好ましく、3.

0重量%以下が更に好ましい。三酸化硫黄 (SO_3) の含有割合が多くなるほど、選択性をより高くすることができる。一方、三酸化硫黄 (SO_3) の含有割合が多すぎると、二酸化チタン (TiO_2) 担体の機能が低下し得ることから、三酸化硫黄 (SO_3) は、上記上限以下の微量成分として含んでいればよい。三酸化硫黄 (SO_3) の含有量は、例えば、蛍光X線分析 (XRF) により測定することができる。

[0026] <触媒の構造、形状、成分組成>

上述のとおり、本発明の触媒は、通常は、二酸化チタン (TiO_2) を主成分として含む担体にパラジウム (Pd) を担持させた構造を有する。このような担持構造としては、例えば、Eggshell型等が挙げられる。本発明の触媒の形状は、本発明の目的を達成する限りにおいて特に制限されないが、ペレット型、球型、円柱型、リング型等が挙げられる。ペレット型の触媒は、反応容器中で固定床触媒として用いることができる。本発明の触媒の大きさ (例、粒径) は、反応管の内径等によって最適な値を選べばよく、特に制限されない。本発明の触媒がペレット型である場合、ペレットの大きさは、例えば、2 mm以上4 mm以下であってもよい。本発明の触媒がペレット型である場合、触媒中のパラジウム (Pd) は、粒子状であることが好ましく、粒径が5 nm以上20 nm以下であることがより好ましい。本発明の触媒がEggshell型である場合、触媒中のパラジウム (Pd) の存在外殻長は、10 μm 以上150 μm 以下が好ましい。

なお、本発明において、水素化触媒の「大きさ (例、平均粒径)」は、JIS K0069に準拠したふるい分け試験法を用いて測定することができ、重量平均粒子径を表す。

触媒中のパラジウム (Pd) の粒径は、COーパルス吸着法を用いて測定することができ、重量平均粒子径を表す。

触媒中のパラジウム (Pd) の存在外殻長は、SEM-EDXを用いて測定することができる。

[0027] 本発明の触媒の比表面積は、本発明の目的を達成する限りにおいて特に制

限されないが、例えば $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であってもよい。

なお、本発明において、水素化触媒の「比表面積」とは、BET吸着法を用いて測定した比表面積を意味し、例えば、BET比表面積計を用いて測定することができる。

[0028] 本発明の触媒の全細孔容積は、本発明の目的を達成する限りにおいて特に制限されないが、副反応抑制の観点から、例えば $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、好ましくは $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、より好ましくは $0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であってもよい。

なお、本発明において、水素化触媒の「全細孔容積」は、例えば、BET吸着法を用いて測定することができる。

[0029] 本発明の触媒の平均細孔直径は、本発明の目的を達成する限りにおいて特に制限されないが、例えば 100 nm 以下、好ましくは 50 nm 以下、より好ましくは 30 nm 以下であってもよい。

なお、本発明において、水素化触媒の「平均細孔直径」は、例えば、BET吸着法を用いて測定することができる。

[0030] 本発明の触媒中のパラジウム (Pd) 金属分散度は、本発明の目的を達成する限りにおいて特に制限されないが、例えば 0.1% 以上、好ましくは 1% 以上、より好ましくは 10% 以上であってもよい。

なお、本発明において、水素化触媒の「金属分散度」は、例えば、COーパルス吸着法を用いて測定することができる。

[0031] 本発明の触媒中の成分組成として、(i) 触媒の全重量に対する二酸化チタン (TiO_2) の含有量が、 $85 \text{ 重量}\%$ 以上 $99.9 \text{ 重量}\%$ 以下であり、かつ (ii) 触媒の全重量に対するパラジウム (Pd) の含有量が、 $0.1 \text{ 重量}\%$ 以上 $2 \text{ 重量}\%$ 以下であることが好ましい。また、本発明の触媒中の成分組成として、(i') 触媒の全重量に対する二酸化チタン (TiO_2) の含有量が、 $95 \text{ 重量}\%$ 以上 $99.9 \text{ 重量}\%$ 以下であり、かつ (ii') 触媒の全重量に対するパラジウム (Pd) の含有量が、 $0.5 \text{ 重量}\%$ 以上 $1 \text{ 重量}\%$ 以

下であることがより好ましい。

[0032] <触媒の調製方法>

本発明の触媒は、一般的な担持方法により調製することができる。例えば、本発明の触媒は、(1)パラジウム(Pd)化合物(パラジウム(Pd)の酸化物、塩化物など)を、適切な溶媒(水、酸水溶液、アルカリ水溶液または有機溶媒等)に溶解させてパラジウム(Pd)化合物溶液を得る工程、(2)二酸化チタン(TiO_2)担体の表面に、上記(1)で調製した溶液に由来するパラジウム(Pd)化合物を析出させる工程、並びに(3)水素、ヒドラジン、および/またはホルムアルデヒドなどで、二酸化チタン(TiO_2)担体の表面に析出したパラジウム(Pd)化合物を金属パラジウム(Pd)へと還元して二酸化チタン(TiO_2)担体にパラジウム(Pd)を担持させた触媒を得る工程、を経て調製することができる。また、上記(2)の工程は、例えば、上記(1)で調製した溶液を二酸化チタン(TiO_2)担体に吹き付けた後、乾燥させる方法；上記(1)で調製した溶液に二酸化チタン(TiO_2)担体を浸漬して、パラジウム(Pd)化合物を二酸化チタン(TiO_2)担体に吸着せしめた後、溶媒を加熱蒸発させる方法；等によって行うことができる。パラジウム(Pd)化合物としては、例えば、パラジウム(II)アセチルアセトナート($\text{Pd}(\text{acac})_2$)が挙げられる。

[0033] また、本発明の触媒が三酸化硫黄(SO_3)を含む場合、例えば、三酸化硫黄(SO_3)は、二酸化チタン(TiO_2)担体の調製時に二酸化チタン(TiO_2)担体中に含まれる微量成分または不純物等として本発明の触媒中に混入していてもよい。あるいは、二酸化チタン(TiO_2)担体の調製後に、三酸化硫黄(SO_3)を二酸化チタン(TiO_2)担体中に含ませる処理を行ってもよい。三酸化硫黄(SO_3)を微量成分または不純物等として含む二酸化チタン(TiO_2)担体の市販製品があれば、二酸化チタン(TiO_2)担体としてそのような市販製品を用いてもよい。

[0034] 本発明の触媒は、反応に使用する前に還元(例、水素還元)することが好ましい。

[0035] ＜ＣＰＤ水素化反応＞

本発明の触媒が促進する反応は、ＣＰＤを水素化してＣＰＥを生成する反応（ＣＰＤ水素化反応）であり、気相中で行われる。ＣＰＤ水素化反応の好ましい諸条件は、下記の「ＣＰＥの製造方法」の項で説明する。

[0036] （ＣＰＥの製造方法）

本発明のＣＰＥの製造方法は、上述した触媒の存在下で、気相中でＣＰＤを水素化してＣＰＥを生成する反応を行う工程（水素添加工程）を含む。

[0037] 本発明の方法は、水素添加工程の前に行われる任意の工程として、

- ・触媒を還元する工程（触媒還元工程）；
- ・反応原料（ＣＰＤ、多量体化ＣＰＤ、または溶媒等の共存成分との混合物）を気化する工程（気化工程）；および／または
- ・多量体化ＣＰＤを加熱し、熱分解により単量体化してＣＰＤを得る工程（熱分解工程）；

をさらに含んでもよい。

また、本発明の方法は、水素添加工程の後に行われる任意の工程として、

- ・目的のＣＰＥを冷却して液化または固化する工程（冷却工程）

をさらに含んでもよい。

[0038] ＜水素添加工程＞

水素添加工程は、上述した触媒の存在下で、気相中で、ＣＰＤを水素化してＣＰＥを生成する反応を行う工程である。

[0039] ＜＜反応基質＞＞

水素添加反応の基質となるＣＰＤは、単体として水素添加工程に供されてもよく、混合物の形態で水素添加工程に供されてもよい。混合物としては、ＣＰＥとの混合物、一般的な有機溶媒（例、トルエン、ヘキサン）との混合物が挙げられる。また、ＣＰＤは、市販品、または石油材料の留分（例、ナフサクラッカーＣ₅留分）を用いてもよい。特に、ＣＰＤ－ＣＰＥ混合物として、石油材料の留分を用いてもよい。

[0040] ＣＰＤがＣＰＤ－ＣＰＥ混合物の形態である場合、混合物中のＣＰＥのＣ

PDに対するモル比(CPE/CPD)は、特に制限されないが、0.0485以上であることが好ましく、0.0970以上であることがより好ましく、0.194以上であることが更に好ましく、29.1以下であることが好ましく、19.4以下であることがより好ましく、9.70以下であることが更に好ましい。水素添加工程における、CPEのCPDに対する添加量のモル比(CPE/CPD)が、これらの下限値以上であれば、CPDの多量体化を抑制し、得られるCPEの純度および収率を一層高めることができる。一方、水素添加工程における、CPEのCPDに対する添加量のモル比(CPE/CPD)が、これらの上限値以下であれば、CPEの生産性を十分に確保することができる。

[0041] 水素添加工程における、水素のCPDに対する添加量のモル比(水素/CPD)は、特に制限されないが、1以上であることが好ましく、20以下であることが好ましく、10以下であることがより好ましい。

[0042] また、本発明の方法の反応原料として、多量体化CPDとCPEとの混合物を用いてもよい。このような反応原料中の多量体化CPDは、後述する熱分解工程によって、単量体CPDに分解され、水素添加反応の基質となる。このような反応原料としては、例えば、CPEで70重量%~25重量%に希釈された多量体化CPD(例、ジシクロペンタジエン)の溶液を用いることができる。

[0043] 本発明の方法の反応原料は、硫黄成分の含有量が5ppm以下であることが好ましく、0.1ppm以下であることがより好ましく、硫黄成分を含まないことが最も好ましい。反応原料に硫黄成分が含まれると、触媒の寿命が短くなる点で不利となる。

[0044] <<水素添加工程の温度>>

水素添加工程は、気相中で行われる。水素添加工程が「気相中で行われる」とは、触媒以外の水素添加反応系中の物質が気体である状態で水素添加工程が行われることをいう。触媒以外の水素添加反応系中の物質としては、水素化基質(CPD)、共存成分(水素化基質が混合物の形態である場合)、

および水素といった、水素添加反応前の物質、並びに、水素化物（C P E）、共存成分（水素化物が混合物の形態である場合）、および余剰水素といった、水素添加反応後の物質が挙げられる。水素添加工程を気相中で行うことにより、少ない機器点数で生産性を向上させることが可能となる。

[0045] 水素添加工程における温度は、本発明の目的を達成する限りにおいて特に制限されないが、反応温度が低いとC P Dが一部液化重合したものが析出し反応管内での詰まり発生につながる観点から、130℃以上が好ましく、150℃以上がより好ましい。また、水素添加工程における温度は、触媒および反応装置の劣化を抑制し、かつ水素添加過反応（選択性低下）を抑制する観点から、350℃以下が好ましく、250℃以下がより好ましい。

[0046] <<反応器の形状等>>

水素添加工程において用いられる反応器は、連続式またはバッチ式のいずれであってもよいが、生産性を向上させる観点から連続式が好ましい。水素添加工程において用いられる反応器は、その形状によって限定されないが、好ましくは多管式固定床流通反応器である。多管式固定床流通反応器を使用する場合の、反応管の内径は特に制限されないが、6mm以上であることが好ましく、10mm以上であることがより好ましく、100mm以下であることが好ましく、70mm以下であることがより好ましい。また、反応管の長さは特に制限されないが、0.1m以上であることが好ましく、0.3m以上であることがより好ましく、10m以下であることが好ましく、7m以下であることがより好ましい。水素添加工程において用いられる反応器は、触媒2～4mmに対し1インチ以上の反応管であることが好ましい。

[0047] <<反応圧力>>

反応時の圧力（全圧）は、通常0MPa～0.1MPaであり、好ましくは0MPa～0.05MPaである。反応圧力が高いと触媒内部へのガス侵入により選択性が落ちる可能性がある。

[0048] <<水素の導入>>

反応管への水素ガスの導入は、ダウンフローが好ましい。水素ガスの投入

量は、通常、原料C P Dに対し1当量～2.0当量が好ましく、1当量～1.2当量がより好ましい。水素量を多くする事で同伴が発生し、生成物回収のための冷却器が大掛かりなものとなるため、水素量が多すぎないことが好ましい。

[0049] <<その他の成分>>

また、水素添加工程では、本発明の触媒、C P DおよびC P Dと混合させた成分以外の成分（その他の成分）を存在させることができる。具体的には、その他の成分としては、例えば、窒素やアルゴンなどの不活性ガスが挙げられる。

なお、その他の成分は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0050] <<触媒の設置様式>>

水素添加工程において、触媒は、通常は反応容器中に設置される。触媒の設置様式は、本発明の目的を達成する限りにおいて特に制限されないが、例えば、反応容器中で固定床触媒として設置されてもよい。反応容器中に設置される触媒の反応容器体積当たりの量は、本発明の目的を達成する限りにおいて特に制限されないが、例えば500g/L以上、好ましくは750g/L以上であってもよく、例えば150g/L以下、好ましくは125g/L以下であってもよい。

[0051] <触媒還元工程>

水素化反応工程において触媒を活性化させるために、本発明の方法は、水素化反応工程の前に、触媒を還元する工程（触媒還元工程）をさらに含むことが好ましい。触媒還元工程は、例えば、触媒を水素雰囲気気化で加熱することにより行うことができる。加熱温度としては、例えば150℃以上、好ましくは300℃以上であってもよく、例えば450℃以下、好ましくは400℃以下であってもよい。

[0052] <気化工程>

反応原料（C P D、多量体化したC P D、または溶媒等の共存成分との混

合物)が室温で液体または固体である場合、水素添加工程を気相中で行うために、本発明の方法は、水素化反応工程の前に、反応原料を気化する工程(気化工程)をさらに含むことが好ましい。気化工程は、例えば、反応原料の加熱、減圧により行ってもよいが、通常は、反応原料の加熱により行われる。加熱温度は、反応原料が気化しかつ反応装置の劣化を抑制する温度であればよく、例えば150℃以上、好ましくは190℃以上であってもよく、例えば250℃以下、好ましくは210℃以下であってもよい。

[0053] <熱分解工程>

水素添加反応の基質(CPD)は、反応原料中で多量体(例、二量体)を形成していることがある。例えば、CPDは、室温においては、二量体化して二量体であるジシクロペンタジエン(DCPD)の形態で存在し易い。したがって、本発明の方法は、水素化反応工程の前に、多量体化したCPDを加熱し、熱分解により単量体化してCPDを得る工程(熱分解工程)をさらに含むことが好ましい。熱分解工程は、気化工程の後に行われてもよく、気化工程の前に行われてもよく、気化工程と一体となってもよい。加熱温度は、多量体化したCPDが単量体化しかつ反応装置の劣化を抑制する温度であればよく、例えば340℃以上、好ましくは350℃以上であってもよく、例えば250℃以下、好ましくは360℃以下であってもよい。

[0054] <冷却工程>

目的のCPEが室温で液体または固体である場合、水素添加工程で得られたCPEを液体または固体として回収するために、本発明の方法は、水素化反応工程の後に、CPEを冷却して液化または固化する工程(冷却工程)をさらに含むことが好ましい。冷却温度は、CPEが液化または固化する温度であればよく、例えば0℃以下、好ましくは-20℃以下であってもよい。冷却工程は、当該分野で公知の方法で行ってもよく、例えば、コンデンサーを用いて行うことができる。

[0055] <その他の工程>

本発明の方法は、水素添加工程の前に行われる任意のその他の工程として

、
・ 蒸留等によりC P Dから不純物（例、単量体化しなかった多量体化C P D、熱分解工程での副生成物）を除去する工程（反応原料不純物除去工程）をさらに含んでもよい。

また、本発明の方法は、水素添加工程の後に行われる任意のその他の工程として、

・ 蒸留等により目的のC P Eから不純物（例、水素化しなかったC P D、過水素化物等の水素添加工程での副生成物）を除去する工程（生成物不純物除去工程）

をさらに含んでもよい。

[0056] <反応装置>

本発明の方法が、気化工程、熱分解工程、水素添加工程、および冷却工程を含む場合の本発明の方法に用いられる反応装置の例を、図1に示す。

[0057] <好適な転化率、選択率>

本発明の方法により達成し得るC P DからC P Eへの転化率は、95%以上が好ましく、99%以上がより好ましく、99.8%以上がさらに好ましい。本発明の方法により達成し得るC P DからC P Eへの選択率は、90%以上が好ましく、92%以上がより好ましく、96%以上がさらに好ましい。

実施例

[0058] 以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、量を表す「%」および「部」は、特に断らない限り、質量基準である。

そして、実施例および比較例において、シクロペンタジエン（C P D）転化率、シクロペンテン（C P E）選択率、およびC P E収率は、以下の方法で算出した。なお、反応液組成は、ガスクロマトグラフィーにより測定した。

[0059] <SO₃含有量>

実施例および比較例では、三酸化硫黄（ SO_3 ）の含有量は、蛍光X線分析（XRF）により測定した。

[0060] <CPD転化率>

実施例および比較例の水素添加工程におけるCPD転化率は、以下の式（1）：

$$\text{CPD転化率}(\%) = 100 - (F1/F2) \times 100 \quad \dots (1)$$

から算出した。

なお、式（1）中、F1は反応管出口におけるCPDの流量（g/時間）であり、F2は反応管に導入したCPDの流量（g/時間）である。

<CPE選択率>

実施例および比較例の水素添加工程におけるCPE選択率は、以下の式（2）：

$$\text{CPE選択率}(\%) = \{(F3 - F4)/F5\} \times 100 \quad \dots (2)$$

から算出した。

なお、式（2）中、F3は反応管出口におけるCPEの流量（g/時間）であり、F4は反応管に導入したCPEの流量（g/時間）であり（CPDの気相接触水素添加をCPEの非存在下で行った場合は、 $F4 = 0$ である）、F5は転化したCPDの流量（g/時間）である。このCPE選択率が高いほど、水素添加工程で得られたCPEの純度が高いことを示す。

<CPE収率>

実施例および比較例の水素添加工程におけるCPE収率は、上述のCPD転化率およびCPE選択率を用いて、以下の式（3）：

$$\text{CPE収率}(\%) = (\text{CPD転化率}(\%) \times \text{CPE選択率}(\%)) / 100 \quad \dots (3)$$

から算出した。このCPE収率が高いほど、水素添加工程におけるCPEの収率が高いことを示す。

[0061] [実施例1]

（水素化触媒用Pd担持体の製造）

アナターゼ比率100%の TiO_2 担体を、Pd含有有機溶剤中で含浸させ、その後、含浸した担体を乾燥させて溶剤を蒸発させ、焼成して、水素化触媒用Pd担持体を得た。なお、用いた TiO_2 担体は、微量成分として三酸化硫黄(SO_3)を含有していた。また、得られた水素化触媒用Pd担持体は、 SO_3 を、 TiO_2 と SO_3 の合計重量に対して1.2%の割合で含有していた。得られた水素化触媒用Pd担持体の物性を、表1に示す。

[0062] [表1]

組成	TiO_2 (触媒全体に対する含有割合%)	98.4
	Pd (触媒全体に対する含有割合%)	0.5
	SO_3 (TiO_2 と SO_3 の合計重量に対する含有割合%)	1.2
TiO_2 の物性	塩基性($\mu\text{mol/g}$) @100~450°C	0.109
	酸性($\mu\text{mol/g}$) @100~450°C	0.213
Pdの物性	金属分散度(%)	1.07
	金属比表面積($\text{m}^2/\text{g} \cdot \text{TiO}_2$ 担体)	0.024
	金属比表面積($\text{m}^2/\text{g} \cdot \text{Pd}$ 金属)	4.77
触媒(Pd担持体)の物性	Bet比表面積(m^2/g)	38.6
	全細孔容積(cm^3/g)	0.211
	平均細孔直径(nm)	21.9
	単位吸着量(cm^3/g)	0.011
	粒子径(nm)	104.7

[0063] 表中、触媒の単位吸着量は、COーパルス吸着法を用いて測定した。

[0064] (CPEの製造)

<触媒還元工程>

1インチ管に水素化触媒用Pd担持体を詰め、150°C~450°Cの高温で H_2 雰囲気下で還元処理を実施して、活性型水素化触媒に変換した。

[0065] <気化工程・熱分解工程>

原料となるDCPDをCPEで希釈した液を、190°Cでガス化させた。そのガスを350°Cの高温に加熱してDCPDをCPD(反応基質)に分解

し、CPD/CP E混合ガスを得た。

[0066] <水素添加工程・冷却工程>

触媒(10g)を充填した1インチ管に、CPD/CP E混合ガス(流量0.3~0.5ml/min)を水素(流量100~150ml/min)とともに、水素当量(1.0~2.0)、反応温度(150~250℃)で流通させた。流通させたガスを、コンデンサーで-10℃で冷却してCP E溶液を得た。

[0067] <触媒特性の評価>

CPD転化率、CP E選択率、およびCP E収率を評価した。結果を図2および3に、結果の代表的な数値を表2に示す。

[0068] [実施例2]

実施例1で用いたアナターゼ比率100%のTiO₂に代えて、アナターゼ比率82.2%のTiO₂を担体として用いた以外は、実施例1と同様に試験を行った。なお、用いたTiO₂担体は、微量成分として三酸化硫黄(SO₃)を含有していた。また、得られた水素化触媒用Pd担持体は、SO₃を、TiO₂とSO₃の合計重量に対して0.9%の割合で含有していた。結果を図2および表2に示す。

[0069] [実施例3]

実施例1で用いたTiO₂担体に代えて、SO₃を含有しないアナターゼ比率100%のTiO₂を担体として用いた以外は、実施例1と同様に試験を行った。得られた水素化触媒用Pd担持体も、SO₃を含有していなかった。結果を表2に示す。

[0070] [比較例1~4]

水素化触媒の製造において担体として二酸化チタン(TiO₂)の代わりに活性炭(比較例1)、酸化アルミニウム(Al₂O₃) (比較例2)、酸化亜鉛(ZnO) (比較例3)、または二酸化ケイ素(SiO₂) (比較例4)を用いた以外は、実施例1と同様に試験を行った。結果を図3および表2に示す。

[0071] [表2]

実施例／比較例No.	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
担体	TiO ₂ (アナターゼ比率 100%)	TiO ₂ (アナターゼ比率 82.2%)	TiO ₂ (アナターゼ比率 100%)	活性炭	Al ₂ O ₃	ZnO	SiO ₂
SO ₃ の含有割合	1.20%	0.90%	—	—	—	—	—
CPD転化率	99.50%	99.30%	99.70%	97.40%	98.20%	91.00%	90.00%
CPE選択率	98.20%	88.80%	87.60%	84.60%	70.20%	95.60%	86.20%
CPE収率	97.70%	88.20%	87.40%	82.40%	69.00%	87.00%	77.60%

[0072] 表2の結果から、担体として二酸化チタン (TiO_2) を用いたPd担持触媒が、CPD転化率、CPE選択率、およびCPE収率といった触媒特性に優れることが示された。また、二酸化チタン (TiO_2) のアナターゼ比率が高いほど、より優れた触媒特性が得られることが示された。また、触媒が SO_3 を含有することで、更に優れた触媒特性が得られることが示された。

産業上の利用可能性

[0073] 本発明によれば、高転化率および高選択性を両立した、気相中でのCPDからCPEへの水素添加反応が可能となる。

符号の説明

- [0074]
- 1 気化器
 - 2 分解器
 - 3 水添反応器
 - 4 冷却器
 - 5 反応液タンク
 - 11 原料導入口
 - 12 水素導入口
 - 13 触媒充填・反応箇所

請求の範囲

- [請求項1] 気相中でシクロペンタジエンを水素化してシクロペンテンを生成する反応に用いられる触媒であって、パラジウム (Pd) と、二酸化チタン (TiO_2) 担体とを含み、二酸化チタン (TiO_2) 担体が、アナターゼ型二酸化チタン (TiO_2) を含む、触媒。
- [請求項2] (i) 触媒の全重量に対する二酸化チタン (TiO_2) の含有量が、85重量%以上99.9重量%以下であり、かつ
(ii) 二酸化チタン (TiO_2) 担体重量に対するパラジウム (Pd) の含有量が、0.1重量%以上2重量%以下である、
請求項1に記載の触媒。
- [請求項3] (i') 触媒の全重量に対する二酸化チタン (TiO_2) の含有量が、95重量%以上99.9重量%以下であり、かつ
(ii') 二酸化チタン (TiO_2) 担体重量に対するパラジウム (Pd) の含有量が、0.5重量%以上1重量%以下である、
請求項1または2に記載の触媒。
- [請求項4] 二酸化チタン (TiO_2) が、80%以上のアナターゼ比率を有する、請求項1～3の何れか一項に記載の触媒。
- [請求項5] 二酸化チタン (TiO_2) が、95%以上のアナターゼ比率を有する、請求項1～4の何れか一項に記載の触媒。
- [請求項6] 三酸化硫黄 (SO_3) を更に含む、請求項1～5のいずれかに記載の触媒。
- [請求項7] 触媒中における二酸化チタン (TiO_2) と三酸化硫黄 (SO_3) の合計重量に対する三酸化硫黄 (SO_3) の含有割合が、0.1重量%以上5.0重量%以下である、請求項6に記載の触媒。
- [請求項8] 請求項1～7の何れか一項に記載の触媒の存在下で、気相中でシクロペンタジエンを水素化してシクロペンテンを生成する反応を行う工程を含む、シクロペンテンの製造方法。