

# エチレンのオキシ塩素化触媒における劣化要因の解析 と寿命予測への利用

大	橋	知	*1
染	谷	紗	衣*1
森		嘉	
花	谷		$\mathbf{i}\mathbf{k}^{*1}$
淺	Л	哲	夫 <sup>* 2</sup>
小	栗	元	宏* <sup>3</sup>

## Investigation of Deactivation Factor of Catalyst for Ethylene-Oxychlorination and Application to Catalyst Life Prediction

Tomokazu OHASHI Sae SOMEYA Yoshihiko MORI Makoto HANAYA Tetsuo ASAKAWA Motohiro OGURI

Ethylene oxychlorination over a  $CuCl_2$ - $KCl/Al_2O_3$  catalyst in a commercial scale plant was examined for two consecutive years, during which the performance of the catalyst gradually deteriorated. The spent catalyst exhibited signs of deterioration such as a K/Cu ratio increase induced by CuCl sublimation. In order to clarify how such changes in catalyst component affect deactivation, kinetic study and XANES analysis were carried out. It was found that an increased oxidation number of Cu elevated the activation energy of the oxychlorination catalyst. This change in activation energy would be one of the factors in the deactivation of the  $CuCl_2$ - $KCl/Al_2O_3$  catalyst at the scale of commercial plant. Such changes in the activation energy could help predict the catalyst life in the plant.

## 1. 緒 言

Schemel に示す塩化ビニルモノマー(VCM)の製 造プロセスはバランスド・プロセスと呼ばれており、 数十年前から利用されてきた超大型石油化学プロセ スである[1]。近年の塩化ビニル樹脂の世界的需要増 加に伴い、今後も高い稼働率が見込まれている。その プロセスは(1)エチレンの直接塩素化反応による1,2 ージクロロエタン(EDC)の製造、(2)EDCの熱分解 反応による VCM の製造、(3)熱分解反応から回収し

\*3 研究企画部

た HCl とエチレン、酸素を原料としたオキシ塩素化 反応による EDC の製造プロセスから成る。Scheme1 の中で、熱分解反応時に VCM と等モル副生する塩化 水素を再び EDC へとリサイクルできるオキシ塩素化 工程は、環境および経済的な側面から特に重要度の高 いプロセスである。当社では、ウレタン原料であるジ フェニルメタンジイソシアネート (MDI) 製造時に副 生する塩化水素もオキシ塩素化工程でリサイクル利用 しており、合計年間 110 万トンの VCM を製造してい る。

## Scheme1

 $C_2H_4 + Cl_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2$ 

(1)

<sup>\*1</sup> ファンクショナルポリマー研究所 有機化学品グループ \*2 無機材料研究所 ゼオライト第1グループ

 $C_2H_4Cl_2 \rightarrow C_2H_3Cl + HCl$  (2)

 $C_2H_4 + 2HCl + 1/2O_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2 + H_2O \quad (3)$ 

工業的なエチレンのオキシ塩素化触媒の成分には、 他の遷移金属に比べて最も高い活性と EDC 選択性を 示す塩化銅が適している [2-7]。一般的に塩化銅触媒 によるオキシ塩素化反応は Scheme2 に示す反応機構 で進行すると提唱されている。Scheme2 において塩 化銅は酸化還元サイクル機構で反応する。そのサイ クルは CuCl<sub>2</sub> によるエチレンの塩素化反応と、還元さ れた CuCl の O<sub>2</sub>, HCl による再酸化反応から成る [5-10]。したがって、この酸化還元サイクルは、触媒の 活性や耐久性に影響することが予想され、Cu 原子の 化学状態は重要なパラメーターとなる。

Scheme2

 $2CuCl_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_4Cl_2 (EDC) + 2CuCl (4)$ 

 $2\mathrm{CuCl} + 1/2 \,\mathrm{O}_2 \to \mathrm{Cu}_2\mathrm{OCl}_2 \tag{5}$ 

 $Cu_2OCl_2 + 2HCl \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O$ (6)

エチレンのオキシ塩素化は高い熱エネルギーを伴う 発熱反応である[12]。工業的プロセスでは、局所的 な発熱がオキシ塩素化触媒の失活を引き起こす可能性 がある。従って、固定床法では、熱交換チューブ式リ アクターが採用されている[13]。しかしながら、触媒 の失活を完全に抑制することは困難であるため、触媒 の耐久性を向上させるための様々な検討がなされてい る。たとえば、触媒にアルカリ金属やアルカリ土類金 属の塩化物を添加することが耐久性向上に有効である と報告されている[10,14-22]。

触媒の耐久性を向上することは重要な技術である が、商業運転を行う上では、適切な時期に触媒更新を 行うために、触媒の失活による寿命を予測する技術も また重要である。これらを実現するためには、オキシ 触媒の劣化機構を理解することが必要である。しかし、 これまでの報告では触媒の活性発現機構に関する検討 に主眼が置かれ、劣化機構に関する検討は数少ないも のであった。その理由の一つは、ラボスケールに留ま らない実験を必要とするためと思われる。劣化の過程 を精度よく観察するには、実際のプラント設備を利用 した長期試験を実施することが理想的である。しかし、 それは通常、容易に行える試験ではないため、プラン ト商業運転における触媒の劣化過程を詳細に検討した 例は極めて少なかった。唯一、R.Vetrivel[23, 24] らは、 プラント運転で劣化した CuCl<sub>2</sub>-KCl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の分析 結果を報告した。彼らは劣化前後の触媒の XPS およ び XRD 分析により、触媒の組成変化を調べた。しかし、 プラント商業運転における触媒の経時的な劣化過程の 速度論的な解析および触媒中の Cu 活性種の XANES 等の分析手法による詳細な観察はなされなかった。

そこで本研究では、詳細な劣化機構の解析を行う ため、実際のオキシ塩素化プラント設備を利用した2 年間の長期試験を実施した。2年間の運転の後、リア クターから回収した CuCl<sub>2</sub>-KCl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒について、 長期運転における触媒の活性や活性化エネルギーの変 化、並びに XRF, BET 比表面積、XANES 分析による 触媒物性の変化を調べ、オキシ触媒の劣化要因を推定 した。また、触媒劣化と活性化エネルギー変化の関係 に着目し、活性化エネルギーの挙動からプラントにお ける触媒寿命を予測する手法について検討した。

#### 2. 実験方法

#### [1] 触媒調製

CuCl<sub>2</sub>-KCl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒は、塩化銅および塩化カリウムの水溶液中に $\gamma$ -アルミナ(円筒形状品、比表面積 184m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>、細孔容積 0.62mlg<sup>-1</sup>)を含浸させることによって調製した。 含浸後、触媒を 423K で 2 時間乾燥 させ、次いで 523K で 5 時間焼成した。得られた触媒は、 13.1wt% CuCl<sub>2</sub>-4.9wt% KCl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、比表面積 112m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>、 細孔容積 0.30mlg<sup>-1</sup>であった。

## [2] 実機プラントテスト

新たに調製した触媒をオキシ塩素化の実機プラント 設備の一部へ充填し、商業運転と同じ運転条件で耐久 試験を実施した。Fig. 1 に示すように、1 年後のサン プリングでは触媒層を入口から4 区間に分割し、2 年 後のサンプリングでは触媒層を5 区間に分割してリア クターから回収した。Used 触媒は1 年使用を1Y、2 年使用を2Y と、また反応管入口側から1<sup>st</sup>, 2<sup>nd</sup>, 3<sup>rd</sup>, 4<sup>th</sup>, 5<sup>th</sup> と表記した。例えば、1 年後に反応管入口側から2 番目の区間から抜き出された触媒は1Y-2<sup>nd</sup> と表記し た。



Fig. 1 Divided samples from the commercial plant after (a) one year, and (b) two years

#### [3] 活性試験

Fresh 触媒と Used 触媒の活性は、固定床反応器を 用いて評価した。所定量の触媒と希釈剤を混合して パイレックス製反応管(直径 29mm)へ充填し、残 りの空隙部はガラスビーズを充填した。反応条件は、 HCl:  $C_2H_4: O_2: N_2 = 2.0: 1.0: 0.4: 2.8$ 、GHSV =  $400h^{-1}$ に制御した。我々はプラントでの反応条件を再 現したいがゆえに、2種類の温度条件にて反応評価を 行った。条件(1)では触媒層入りロ-2cm を 493K と し、条件(2)では触媒層の top 温度を 543K に制御した。 各条件にて単位時間および触媒体積当たりのエチレン 転化率を求めた。本論文では 2 条件で求めた触媒体積 当たりのエチレン転化率の平均値を触媒活性と定義し た。以降では、Fresh 触媒の活性を基準とし、Used 触媒の活性は Fresh 触媒の活性を 100%として相対的 に表記した。

#### [4] 速度論的解析

反応速度式における活性化エネルギーの測定は、上記と同じ反応装置を用いた。サンプルは円筒形状のまま充填し、プラントの入口と同様のガス組成(HCl:  $C_2H_4:O_2:N_2 = 24:12:2.8:61$ )で反応を行った。反応律速領域となるように低い転化率(~8%)で反応を行い、異なる4つの温度条件にてEDC生成量を測定した。これらの測定結果から、アレニウスプロットを作成し、その傾きから活性化エネルギーを求めた。

#### [5] キャラクタリゼーション

触媒中の塩化銅と塩化カリウムの担持量はXRF (Rigaku Co., ZSX PrimusII)で測定した。予めポアフィ リング法によって塩化銅と塩化カリウムの担持量が異 なる5点の標準サンプルを調製し、これらの標準試料 の測定結果から検量線を作成した。サンプルの前処理 は、はじめに試料をパウダー状に粉砕し、乾燥、次に 約3gのパウダー状試料を30mm ∮のプレートリング に充填し、11MPa, 40 秒、その後5.0MPa, 20 秒の条 件でプレス成型した。最後に水分を除くために試料プ レートを真空乾燥し、測定を行った。

表面積と細孔容積はN<sub>2</sub>吸着法(Microtrac bell BELSORP mini)で測定した。0.1 ~ 0.2gの試料を計量し、200℃,4h 真空乾燥した後に測定を行った。

Cu K 端 XANES は愛知県瀬戸市のあいちシンクロ トロン BL5S1 で測定した。蓄積電子エネルギーは 1.2 GeV、電流値は 300mA であった。スペクトルは透過 法にて室温で測定した。XANES の解析ソフトウェア は、REX-2000 (Rigaku Co.)を使用した。反応中の銅 化合物種の状態を観察するため、XANES 分析試料は、 あらかじめオキシ塩素化雰囲気(553K)で8時間暴 露した直後のものを真空シールして測定に用いた。標 準試料は、CuCl<sub>2</sub>(Wako 95% purity)、CuCl(Wako, JIS Special grade)、KCuCl<sub>3</sub>、CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を用いた。KCuCl<sub>3</sub> は CuCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O と等モルの KCl の混合水溶液を蒸 発乾固して得た。CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は含浸法にて $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に CuCl<sub>2</sub>を浸漬させた後、1000℃で 16h 焼成して得た。

#### 3. 結果と考察

#### [1] 実機プラントで使用した触媒の性能

**Table 1** にオキシ塩素化触媒の活性評価結果を示 す。ここに示す活性は、初期触媒性能を 100%とした 相対活性である。条件(1)と(2)の結果は概ね同様の 傾向を示した。Used 触媒では、活性は運転時間と共 に低下した。入口側(1<sup>st</sup>、2<sup>nd</sup>)から採取した触媒は大 幅に失活したが、中間(3<sup>rd</sup>, 4<sup>th</sup>)と出口(5<sup>th</sup>)の触媒は顕 著な失活は見られなかった。

Fig. 2に実機プラント試験触媒の反応管温度を2年間の平均値で示した。実機プラント運転では、温度プロフィールは鋭いピークを描く。Fig. 2の中では、2<sup>nd</sup>区間の平均温度が最も高く、これは2<sup>nd</sup>区間の手前側で反応が主に進んでいたことを示している。

#### [2] 触媒の物理化学的特性

触媒の BET 比表面積および細孔容積を Table 2 に 示す。Used 触媒の BET 比表面積と細孔容積は、全層 にわたって Fresh 触媒に対して低下した。特に、2<sup>nd</sup>

Table 1 Activity of oxychlorination catalysts

Catalyst		ethyle	Activity		
		(1) (2) <b>AVE</b>		Fresh cat.)	
		[%/ cc]	[%/ cc]	[%/ cc]	[%]
Fresh		3.1	2.9	3.0	100
	$1^{\rm st}$	2.2	2.4	2.3	76
one	$2^{nd}$	2.5	2.2	2.3	78
year	$3^{rd}$	3.5	2.6	3.1	103
	$4^{\text{th}}$	2.9	2.8	2.9	95
	$1^{st}$	1.7	16.	1.7	56
	$2^{nd}$	2.1	1.9	2.0	66
two years	$3^{\rm rd}$	3.0	2.4	2.7	89
	$4^{\text{th}}$	2.9	2.8	2.8	95
	$5^{\text{th}}$	2.6	2.6	2.6	88

a) ethylene conversion/volume of catalyst

(1); 493K at-2cm from inlet of catalyst layer

(2); peak temparature of catalyst layer was 543K AVE ; average of (1) and (2).



Fig. 2 Average temperature of the reaction tube during the commercial plant test

区間の触媒のBET比表面積は1年目、2年目いずれ においても約60%に減少した。

触媒の組成を **Table 3** に示す。Used 触媒の K 元素 の担持量は Fresh 触媒とおおむね同じだったが、一方 で Cu 元素の担持量は運転時間と共に減少した。オキ シ塩素化触媒サイクルで形成された CuCl は昇華性を 有するため、Cu 元素のみが減少したと推測される [25 -27]。また、このような Cu 元素の減少は、反応が主 に進行する入口側(1<sup>st</sup>、2<sup>nd</sup>)で顕著に現れた。

Catalyst		BET surface area $[m^2/g]$	Pore volume [cc/g]
Fresh		112	0.30
	$1^{st}$	80	0.30
one	$2^{nd}$	68	0.25
year	$3^{\rm rd}$	78	0.27
	$4^{\text{th}}$	83	0.29
	$1^{st}$	85	0.31
	$2^{nd}$	71	0.27
two years	$3^{\rm rd}$	73	0.27
	$4^{\text{th}}$	76	0.29
	$5^{\text{th}}$	76	0.28

 Table 2
 Physical properties of oxychlorination catalysts

#### [3] 触媒性能に影響を及ぼす因子

Fig. 3は、反応器の各位置からサンプリングされた 触媒のオキシ塩素化活性および BET 比表面積、Cu元 素の担持量を示す。Fig. 3において、活性の傾向は、 BET 比表面積の傾向とは一致せず、Cu元素の担持量 の傾向とほぼ一致している。特に、入口側の BET 比 表面積は、活性とは対照的に高かった。この結果は、 BET 比表面積の減少は Used 触媒の主な失活因子では ないことを示している。したがって、エチレンのオキ



Fig. 3 Oxychlorination performance of the used catalysts after (a) one year, and (b) two years

		Amount				
Catalyst		Cu K others		others	K/ Cu	
		[wt%]	[wt%]	[wt%]	[mol/mol]	
Fresh		6.2	2.6	91.3	0.68	
	$1^{\rm st}$	5.0	2.5	92.5	0.81	
one	$2^{nd}$	5.0	2.5	92.5	0.81	
year	$3^{\rm rd}$	6.0	2.5	91.5	0.68	
	$4^{\text{th}}$	5.7	2.5	91.8	0.71	
	$1^{st}$	4.6	2.4	93.0	0.85	
two years	$2^{nd}$	4.8	2.4	92.8	0.81	
	$3^{\rm rd}$	6.1	2.4	91.5	0.64	
	$4^{\text{th}}$	6.2	2.4	91.4	0.63	
	$5^{\text{th}}$	5.8	2.5	91.7	0.70	

Table 3 Chemical composition of catalysts

シ塩素化は構造鈍感型(触媒反応速度が表面に露出している金属原子の数のみで決まり、表面構造によらない)の触媒反応であることが示唆される。一方、入口 側での高い発熱エネルギープロファイルに起因する銅成分の昇華が、CuCl<sub>2</sub>-KCl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の失活要因の1 つであることが推測された。

### [4] 反応速度論的解析

さらに、触媒性能の劣化を速度論的解析によって詳 細に評価した。オキシ塩素化の反応速度式は Eq.1 に 示されており、A は頻度因子、*Ea* は活性化エネルギー、  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  はそれぞれ C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> と O<sub>2</sub>、HCl の分圧依存性 を示す。

 $\mathbf{r} = \mathbf{A} \times \exp\left(-Ea / RT\right) \times \mathbf{P} \left(\mathbf{C}_{2}\mathbf{H}_{4}\right)^{a} \times \mathbf{P} \left(\mathbf{O}_{2}\right)^{\beta} \times \mathbf{P} \left(\mathbf{HCl}\right)^{\gamma}$ (Eq.1)



Fig. 4 Relationship bet ween the K/Cu ratio and Ea

Fresh 触媒での活性化エネルギーは 55.6kcal/mol と 見積もられた。この値はこれまでに報告された CuCl<sub>2</sub> - KCl/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の値と同等であった [8]。

Fig. 4 に Fresh 触媒と Used 触媒での K 元素と Cu 元素の比(K/Cu)と活性化エネルギーとの関係を示す。 Fig. 4 から K/Cu 比の増加は活性化エネルギーの増加 と相関し、オキシ塩素化触媒の失活を示唆しているこ とが明らかになった。これらの結果は、K/Cu の変化 により Cu 元素の化学状態が変化する可能性があるこ とを示唆している。

#### [5] X 線吸収端近傍構造(XANES)解析

次に我々は、Cu 元素の化学状態変化を明らかに するため、XANES 解析を行った。Fig. 5 に Cu K 端 XANES スペクトルを示す。Cu K 端 XANES のスペク トルパターンは、いずれの触媒試料も類似の形状を示



Fig. 5 Cu K-edge XANES spectra
(a) High activity group (1Y-3<sup>rd</sup>, 2Y-4<sup>th</sup>, 2Y-5<sup>th</sup>),
(b) Low activity group (1Y-1<sup>st</sup>, 1Y-2<sup>nd</sup>, 2Y-1<sup>st</sup>, 2Y-2<sup>nd</sup>). Reference samples were CuCl<sub>2</sub>, KCuCl<sub>3</sub>, CuCl, and CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Sample		Edge position <sup>a)</sup>	XANES linear-combination fitting [%]			
		[eV]	CuCl <sub>2</sub>	CuCl	KCuCl <sub>3</sub>	$CuAl_2O_4$
Fresh		8983.3	12	13	66	9
	$1^{st}$	8984.2	7	10	68	14
one	$2^{\rm nd}$	8984.0	12	13	72	3
year	$3^{\rm rd}$	8983.3	16	14	68	3
	$4^{\text{th}}$	—	—	—	_	_
	$1^{st}$	8984.2	0	13	74	14
	$2^{nd}$	8984.0	8	12	75	4
two vears	$3^{rd}$	—	_	—	_	_
	$4^{\text{th}}$	8983.6	18	16	66	0
	$5^{\mathrm{th}}$	8983.6	13	16	68	2

Table 4 Results of XANES spectra analysis

a) CuCl(8980.6ke V), CuCl<sub>2</sub>(8984.2KeV).

した。そのスペクトルパターンは過去の報告と同様 に bulk CuCl<sub>2</sub> と類似であったことに加え、KCuCl<sub>3</sub> と も類似していた[28-31]。**Table 4**に各試料の XANES スペクトルの解析結果を示した。標準試料の CuCl<sub>2</sub>、 CuCl の XANES スペクトルにおけるエッジポジショ ンの値はそれぞれ 8984.2eV、8980.6eV であり、Cu 元 素の電子状態が酸化側に傾くほど、エッジポジション の値は高エネルギー側にシフトする。Fig. 6 に活性化 エネルギーに対する触媒のエッジポジションの値の関 係を示した。活性化エネルギーの上昇が見られた触媒 ほどエッジポジションの値は高エネルギー側に現れ、 失活した触媒では Cu 元素の電子状態が酸化側に傾い ていることが分かった。

さらに、XANES スペクトルの線形結合フィッティ ングから同定した触媒試料中の銅化合物種の組成比と 活性化エネルギーの関係を Fig. 7 に示した。XANES スペクトルの線形結合フィッティングでは、モデル 化合物として CuCl<sub>2</sub>、CuCl、KCuCl<sub>3</sub>、および CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を用いた。その結果、Fresh 触媒中の銅化合物種は、 KCuCl<sub>3</sub> が主成分だった。活性化エネルギーの値が Fresh 触媒と同等であった Used 触媒( $1Y-3^{rd}, 2Y-4^{th},$  $2Y-5^{th}$ )では、Fresh 触媒に対し KCuCl<sub>3</sub> が同等であっ た。一方で、活性化エネルギーの上昇が見られた触媒 ( $1Y-1^{st}, 1Y-2^{nd}, 2Y-1^{st}, 2Y-2^{nd}$ )では、CuCl<sub>2</sub>の減少 と KCuCl<sub>3</sub> や CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の増加が見られた。

以上の結果から、失活した触媒では、KCuCl<sub>3</sub>の 組成比率が増加することによりCu元素の電子状態 が酸化側に傾き、その結果、エチレンの塩素化過程 (Scheme2(4))の活性化エネルギーが上昇したと推測 される。このような銅化合物種の変化による活性化エ ネルギーの上昇が、実機プラントにおける触媒失活の 支配的な要因であると考えられる。



Fig. 6 Activation energy on edge position



Fig. 7 Fraction of Cu species fraction on Ea



Fig. 8 Increase of activation energy with the operation time

#### [6] 触媒寿命予測技術への応用

上述のように我々は触媒失活の支配的要因は、プ ラント稼動期間に伴う活性化エネルギーの上昇であ ると推測した。そのため、活性化エネルギーの経時変 化から、プラントにおける触媒寿命を見積もることが 可能であると考えた。Fig. 8 は、プラント稼働期間と 活性化エネルギーの関係を示す。Fig. 8 では全区間の Used 触媒での活性化エネルギーの平均値をプロット した。その結果、実機プラントにおける活性化エネル ギーの変化は、線形近似のような時間に対する関数と して表すことができることが分かった。したがって、 特定の運転時間(t)における実機プラントにおける活 性化エネルギーは、Eq.2 のように表すことができる。  $Ea = Ea_0 + (\Delta Ea \times t)$  (Eq.2)

Ea<sub>0</sub>: Fresh 触媒での活性化エネルギー

Eq.2 において、△ Ea はプラント稼働時間に対する 触媒の劣化率を表す係数である。この近似式を使うこ とで、稼働時間から触媒の活性を見積もることができ る。すなわち、Eq.2 はプラントにおける触媒寿命の 予測に利用することができる。我々の実績では、触媒 の生産負荷が異なる場合でも、負荷に応じた△ Ea を 見積もることで、精度の高い寿命予測ができることを 確認している。

#### 4.結 論

オキシ塩素化の実機プラントで2年間運転した CuCl<sub>2</sub>-KCl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を用いて、長期運転による触 媒の失活の原因を調べた。その結果、Cu元素の昇華 によるK/Cu比の増加は活性化エネルギーの増加を 伴って触媒失活を引き起こすことが示唆された。更に XANES 解析により銅化合物種の状態変化を解析した 結果、失活した触媒では Fresh 触媒に対する KCuCl<sub>3</sub> 種の増加と共に Cu 元素の電子状態が酸化側へシフト する様子が観測された。このような銅化合物種の変化 による活性化エネルギーの上昇が、実機プラントにお ける触媒失活の支配的な要因であると推測した。

また、実機プラントにおける活性化エネルギーの変 化は、時間の関数としての大まかな直線近似として表 すことができた。特定の運転時間における触媒劣化率 を推定することができれば、プラントにおける触媒寿 命の予測に利用することができる。このような寿命予 測技術は、オキシ塩素化プラントの安定した運転と生 産管理に大きく貢献することが期待される。

## 5. 謝辞

本研究を進めるにあたり、XANESの測定と解析は、 静岡大学福原長寿教授、渡部綾准教授にご指導を賜り ました。また、実機プラントテストに関しては四日市 ソーダ・塩ビ製造部、南陽塩ビ製造部にご協力頂きま した。関係各位に深く感謝し、御礼申し上げます。

#### 6. 参考文献

[1] K, Bungaku, Hitotsubashi journal of social sciences, 16, 2 (1991)

[2] P.G. Hall, P. Heaton, D. R. Rosseinsky, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 80, 3059 (1984)

[3] J. A. Allen, A. J. Clark, Rev. Pure and appl. Chem., 21, 145 (1971)

[4] Allen, J. A. J. Appl. Chem (London), 12, 406 (1962)

[5] N.Todo, M.Kurita, H.Hagiwara, Kougyoukagakuzasshi, 69,8 (1966)

[ 6 ] N.Kominami, K.Kawarazaki, Y.Yamazaki, T. Sakurai, Catalyst, 7, 359 (1965)

[7] N.Kominami, K.Kawarazaki, Y.Yamazaki, T. Sakurai, Catalyst, 7, 363 (1965)

[8] K. Miyauchi, Y. Sato, K. Higuchi, K. Fujimoto, Kougyoukagakuzasshi, 71, 5 (1968)

[9] X. Youchang, Z. Huixin, W. Ronghua, Sci, Sin., 23, 979 (1980)

[10] V.M.Zhernosek, I.B.Vasileva, A.K.Avetisov, A.I.Gelbshtein, Kinetics and Catalysis, 12 (2) 407 (1971)

[11] M.P.Dmitrieva, Y.M.Bakshi, A.I.Gelbshtein,

Kinetics and Catalysis, 26, 1171 (1985)

[12] Z. Czarny, M. Repelewicz, Chem. Stosow, 3, 227(1990)

[13] R.W.McPherson, C.W.Starks, G.J.Fryar, J.
HYDROCARBON PROC., 58, 75 (1979)
[14] A.arcoya, A.Cortes, X.L.Seoane, the Can. J. Chem.
Eng., 60, 55 (1982)
[15] C.Lamberti, C.Prestipino, F.Bonino, L.Capello,
S.Bordiga, G.Spoto, A.Zechina, S.D.Moreno,
B.Cremaschi, M.Garilli, A.Marsella, D.Carmello, S.
Vidotto, G.Leofanti, Angew.chem.int.Ed., 41 (13) 2341
(2002)
[16] M. R. Flid, Catalysis in Industry, 8 (1) 23 (2016)
[17] N.B.Muddada, U.Olsbye, L. Caccialupi, F. Cavani,
G. Leofanti, D. Gianolio, S. Bordiga, C. Lamberti, Phys.
Chem. Chem. Phys., 12, 5605 (2010)
[18] A.J.Rouco, Journal of catalysis, 157, 380 (1995)
[19] Naresh B. Muddada, Terje Fuglerud, Carlo
Lamberti, Unni Olsbye, Top. Catal., 57, 741 (2014)
[20] K.Zurowski, Polish J. Chem., 69, 1718 (1995)
[21] Wm. C. Conner, Jr., W.J.M.Pieters, A.J.Signorelli,
Applied Catalysis, 11, 59 (1984)
[22] Yu.M.Sorokin, Yu.M.Bakshi, A.I.Gelbshtein,
KINETICS AND CATALYSIS, 17, 1023 (1976)
[23] R.Vetrivel, K.Seshan, K.R.Krishnamurthy,
T.S.R.Prasada Rao, Bull. Mater. Sci., 9, 75 (1987)
[24] R. Vetrivel, K.V. Rao, K. Seshan, K.R.
Krishnamurthy and T.S.R. Prasada Rao, 9th
International Congress on Catalysis, 1766 (1988)
[25] T.Kekeshi, K.Miura, M.Isshiki, Bulletin of the
Institute for Advanced Materials Processing Tohoku
University, 50 (1,2) 16 (1994)
[26] P.S.S.Prasad, K.B.S.Prasad, M.S.Ananth, Ind.Eng.
Chem.Res., 40, 5487 (2001)
[27] M.M.Mallikarjunan and S.Zahed Hussain, Journal
of scientific and industrial research, 43, 94 (1984)
[28] C. Lamberti, C. Prestipino, L. Capello,S. Bordiga,
A. Zecchina, G. Spoto, S. D. Moreno, A. Marsella, B.
Cremaschi, M. Garillil, S. Vidotto, G. Leofanti, Int. Mol.
Sci., 2, 230 (2001)
[29] M. Loos, J. Goulon, M. Bertucci, R. Bachelard,
Physica B, 158, 188 (1989)
[30] N. B. Muddada, U. Olsbye, G. Leofanti, D.
Gianolio, F. Bonino, S. Bordiga, T. Fuglerud, S. Vidotto,
A. Marsella, C. Lamberti, Dalton Trans., 39, 8437 (2010)
[31] D. Gianolio, N. B. Muddada, U. Olsbye, C.
Lamberti, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 284, 53
(2012)