

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年10月8日(08.10.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/152160 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 5/333 (2006.01) B01J 29/86 (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/059947
- (22) 国際出願日: 2015年3月30日(30.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-073071 2014年3月31日(31.03.2014) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 池永 裕一(IKENAGA, Hirokazu); 117406 シンガポール シンガポールサイエンス パーク I I サイエンス パーク ロード 50 ケンダール 06-08 三井化学シンガポール R & D センター内 Singapore (SG). 宮添 智(MIYAZOE, Satoru); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). ソーペイ(NG, Soo Pei); 117406 シンガポール シンガポールサイエンス パーク I I サイエンス パーク ロード 50 ケンダール 06-08 三井化学シンガポール R & D センター内 Singapore (SG).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING UNSATURATED HYDROCARBON

(54) 発明の名称: 不飽和炭化水素の製造方法

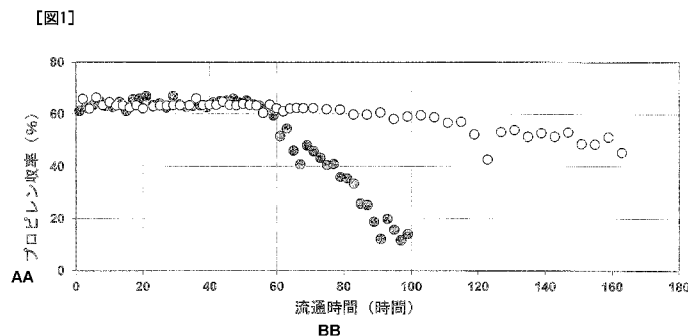
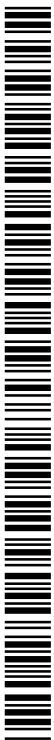


FIG. 1:
AA Yield of propylene (%)
BB Flow time (hour)

(57) Abstract: [Problem] To provide a method for producing an unsaturated hydrocarbon by dehydrogenating a hydrocarbon with use of a dehydrogenation catalyst, which stably produces an unsaturated hydrocarbon, namely an olefin and/or a diene for a long period of time by effectively suppressing volatilization of zinc from the dehydrogenation catalyst. [Solution] A method for producing an unsaturated hydrocarbon which comprises a step wherein a starting material-containing gas (1), which contains a hydrocarbon, is brought into contact with zinc metal and/or a zinc compound, and then the starting material-containing gas (1) is brought into contact with a dehydrogenation catalyst which contains zinc as one active component, thereby performing a dehydrogenation reaction of the hydrocarbon so as to produce an unsaturated hydrocarbon.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2015/152160 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

[課題] 脱水素触媒を用いて炭化水素を脱水素して不飽和炭化水素を製造する方法において、脱水素触媒上からの亜鉛の揮散を効果的に抑制することにより、長期に亘って安定的に不飽和炭化水素、すなわちオレフィンおよびまたはジエンを製造する方法を提供すること。 [解決手段] 炭化水素を含む原料含有ガス (1) を、金属亜鉛もしくは亜鉛化合物またはその両方と接触させ、次いで活性成分の 1 つとして亜鉛を含む脱水素触媒と接触させて、該炭化水素の脱水素反応を行い不飽和炭化水素を製造する工程を含む、不飽和炭化水素の製造方法。

明 細 書

発明の名称：不飽和炭化水素の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、炭化水素の脱水素反応を行うことによって不飽和炭化水素を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 不飽和炭化水素、特にオレフィンおよびジエンは、石油化学工業における種々の誘導体の基礎原料として大変有用である。代表的な低級オレフィンおよびジエンとして、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、1,3-ブタジエンなどが挙げられる。これらの低級オレフィンおよびジエンは、対応するパラフィンおよびまたはオレフィンを脱水素することによっても製造されることが知られており、例えばアルミナ担体上に酸化クロムを担持した触媒、アルミナ担体もしくはアルミン酸亜鉛のようなスピネル担体上に白金を担持した触媒などが、その製造に好適であることが知られている（非特許文献1）。また、特許文献1～9には、ゼオライト担体上に白金と亜鉛を担持した触媒は、他の触媒系に比べて長期に亘って高い活性を示すことが開示されている。

[0003] 一方、金属亜鉛の融点は約420℃と低く、しかも高い蒸気圧を有することから、活性成分として金属亜鉛を含む脱水素触媒の場合、高温低圧を要する典型的な脱水素反応条件下では金属亜鉛が継続的に触媒上から揮散し続け、その結果として触媒には非可逆的な劣化が引き起こされる。

[0004] 触媒上からの亜鉛の揮散を抑制する方法として、例えば特許文献7の本文中にはジルコニウムのような第IVB族元素の添加が効果的であると記載されている。また特許文献10には、プロパンの芳香族化触媒として亜鉛が担持されたゼオライトにガリウムを添加する方法が、特許文献11には低級炭化水素の芳香族化触媒として亜鉛を含有するゼオライトを用い、原料ガスとともに二酸化炭素やスチーム、チオフェンなどを供給する方法が開示されてい

る。さらに特許文献12には、芳香族化触媒中に含まれる亜鉛成分とアルミナの反応によるアルミン酸亜鉛の形成が、亜鉛の安定化に大きく貢献することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：米国特許第4,962,266号明細書
特許文献2：米国特許第5,126,502号明細書
特許文献3：米国特許第5,208,201号明細書
特許文献4：米国特許第5,324,702号明細書
特許文献5：米国特許第5,453,558号明細書
特許文献6：米国特許第6,197,717号明細書
特許文献7：米国特許第6,555,724号明細書
特許文献8：国際公開2012/020743号
特許文献9：特開2012-026197号公報
特許文献10：米国特許第4,490,569号明細書
特許文献11：米国特許第4,849,568号明細書
特許文献12：特開平10-52646号公報

非特許文献

- [0006] 非特許文献1：Industrial Organic Chemicals, Third Edition, Wiley, 214ページ

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、本発明者らが、これら芳香族化触媒の開発において見出された亜鉛の揮散抑制技術を脱水素触媒に応用したところ、いずれも得られる効果が小さい、もしくは活性の大幅な減少を伴うなど、上記の亜鉛揮散抑制技術は、決して満足できるとは言い難いことが分かった。それゆえ、脱水素触媒に適用可能な、効果的な亜鉛の安定化方法の確立が望まれる。

[0008] したがって本発明は、脱水素触媒を用いて炭化水素を脱水素して不飽和炭化水素を製造する方法において、脱水素触媒上からの亜鉛の揮散を効果的に抑制することにより、長期に亘って安定的に不飽和炭化水素、すなわちオレフィンまたはジエンを製造する方法を提供することを課題とする。

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べく鋭意検討した結果、原料含有ガスを金属亜鉛および／または亜鉛化合物と接触させた後に触媒と接触させることにより、あるいは亜鉛蒸気を含む原料含有ガスを触媒と接触させることにより、触媒からの亜鉛の揮散を効果的に抑制し、結果として長期に亘って安定的に不飽和炭化水素すなわちオレフィン、ジエンを製造できることを見出した。

[0010] すなわち本発明の一つの態様は、炭化水素を含む原料含有ガス（１）を、金属亜鉛もしくは亜鉛化合物またはその両方と接触させ、次いで活性成分の１つとして亜鉛を含む脱水素触媒と接触させて、該炭化水素の脱水素反応を行い不飽和炭化水素を製造する工程を含む不飽和炭化水素の製造方法（以下「製造方法（１）」ともいう。）である。

[0011] また、本発明の他の態様は、炭化水素および亜鉛蒸気を含む原料含有ガス（２）を、活性成分の１つとして亜鉛を含む脱水素触媒と接触させて、該炭化水素の脱水素反応を行い不飽和炭化水素を製造する工程を含む不飽和炭化水素の製造方法（以下「製造方法（２）」ともいう。）である。

前記原料含有ガス（２）は、前記原料含有ガス（１）を金属亜鉛もしくは亜鉛化合物またはその両方と接触させることにより、得ることができる。

[0012] 前記脱水素反応の反応温度が300～800℃、かつ反応圧力が0.01～1MPaであることが好ましい。

前記原料含有ガス（２）に含まれる亜鉛蒸気の分圧は、前記脱水素反応の反応温度における亜鉛の蒸気圧以下である。亜鉛蒸気の供給源としては、金属亜鉛もしくは酸化亜鉛またはその両方が好ましい。

[0013] 原料である前記炭化水素は、好ましくはプロパン、n-ブタンおよびイソ

ブタンから選ばれる少なくとも1種であるか、またはn-ブテンである。

前記製造方法(1)において、前記原料含有ガス(1)は、好ましくは水蒸気および/または水素をさらに含有する。

前記製造方法(2)において、前記原料含有ガス(2)は、好ましくは水蒸気および/または水素をさらに含有する。

[0014] また、前記脱水素触媒として好ましい形態は、ゼオライトを担体とし、活性成分として亜鉛および第VIII A族金属が担持された触媒である。このような触媒に含まれる亜鉛の量は、該触媒全体の重量を100重量%とすると、好ましくは0.01~15重量%であり、第VIII A族金属の量は、該触媒全体の重量を100重量%とすると、好ましくは0.01~5重量%である。また前記第VIII A族金属としては白金が好ましい。

[0015] 前記ゼオライトとしてはシリカライトまたはボロシリケートが好ましく、MF I構造を有するものがより好ましい。さらに好ましいゼオライト担体は、MF I型ボロシリケートからホウ素原子の少なくとも一部を除去して得られるシリケートであり、シリケート中のホウ素原子残存率が、MF I型ボロシリケート中のホウ素原子全量の80%以下であるものが特に好ましい。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、脱水素触媒上からの亜鉛の揮散を非常に簡便な方法で効果的に抑制でき、その結果として長期に亘って該脱水素触媒の高い活性が得られるため、経済上著しく優位に不飽和炭化水素、すなわちオレフィンまたはジエンを製造することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]触媒層に対する、反応管内のガスの流れの上流側に酸化亜鉛を充填した場合(実施例1、○でプロット)と、充填しなかった場合(比較例1、●でプロット)のプロピレン収率の経時変化の違いを示す図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の詳細を説明する。

本発明に係る不飽和炭化水素の製造方法(製造方法(1))は、炭化水素

を含む原料含有ガス（１）を、金属亜鉛もしくは亜鉛化合物またはその両方と接触させ、次いで活性成分の１つとして亜鉛を含む脱水素触媒と接触させて、該炭化水素の脱水素反応を行い不飽和炭化水素を製造する工程を含んでいる。

[0019] 本発明の他の態様においては、本発明に係る不飽和炭化水素の製造方法（製造方法（２））は、炭化水素および亜鉛蒸気を含む原料含有ガス（２）を、活性成分の１つとして亜鉛を含む脱水素触媒と接触させて、該炭化水素の脱水素反応を行い不飽和炭化水素を製造する工程を含んでいる。

なお以下の記載内容は、特に断りのない限り、前記製造方法（１）および前記製造方法（２）の両方に適用される。

[0020] 前記脱水素反応の際の反応温度の範囲は、好ましくは $300\sim 800^{\circ}\text{C}$ であり、さらに好ましくは $400\sim 700^{\circ}\text{C}$ であり、特に好ましくは $450\sim 650^{\circ}\text{C}$ である。反応温度が前記の下限值以上であると、原料である炭化水素が高い平衡転化率で不飽和炭化水素に転化するため、ワンパスで高い収率で不飽和炭化水素が製造される。また、反応温度が前記の上限値以下であると、コーキング速度が大きくなり、触媒の活性劣化が抑えられる。

[0021] 反応圧力の範囲は、好ましくは $0.01\sim 1\text{MPa}$ であり、さらに好ましくは $0.01\sim 0.5\text{MPa}$ である。反応圧力が低いほど原料である炭化水素の平衡転化率は高くなり、ワンパスでの不飽和炭化水素の収率は大きくなる。

[0022] 本発明の製造方法は気相で実施されるため、連続式の反応装置にて反応を実施することが好ましい。このとき、触媒の使用量は重量空間速度 $WHSV$ （単位重量の触媒および単位時間当たりの、原料である炭化水素の供給重量）で表すのが簡便であり、また適切である。本発明において $WHSV$ の範囲は、特に限定されないが、好ましくは $0.01\sim 50\text{h}^{-1}$ であり、さらに好ましくは $0.1\sim 20\text{h}^{-1}$ である。

[0023] 本発明は、前記製造方法（２）においては、亜鉛蒸気を含む原料含有ガスを、活性成分の１つとして亜鉛を含む触媒と接触させることを特徴とする。

触媒に亜鉛蒸気を接触させることにより、触媒上からの亜鉛の揮散が抑制される結果、触媒は長期に亘って安定した性能を示すことが可能になる。触媒と接触する原料含有ガス中に含まれる亜鉛蒸気分圧は、反応温度における亜鉛の蒸気圧以下であり、原料含有ガス中に含まれる亜鉛蒸気の濃度（体積基準）は0%を超える濃度であり、好ましくは0.01%以上であり、さらに好ましくは0.05%以上である。

[0024] 亜鉛蒸気の供給源としては、例えば金属亜鉛、酸化亜鉛、硝酸亜鉛、塩化亜鉛、酢酸亜鉛、アルミン酸亜鉛などが挙げられ、亜鉛蒸気を容易に発生させることから金属亜鉛もしくは酸化亜鉛またはその両方が好ましい。

[0025] 亜鉛蒸気の供給源は所定の分圧の亜鉛蒸気を発生させるために加熱されるが、その温度範囲は好ましくは300℃以上かつ反応温度以下であり、さらに好ましくは400℃以上反応温度以下であり、特に好ましくは450℃以上かつ反応温度以下である。

[0026] 原料含有ガスへの亜鉛蒸気の供給方法に特に制限はなく、例えば反応器（すなわち、炭化水素の脱水素反応を行う容器）とは別の室で金属亜鉛および／または亜鉛化合物を所定温度まで加熱し、そこに原料である炭化水素のガスと任意に使用される不活性ガスからなる混合ガスを通過させることにより、最大で蒸気圧分の亜鉛蒸気を原料である炭化水素のガスと不活性ガスからなる混合ガスに含ませてもよい。また、反応管内に、前記触媒を含む触媒層を形成し、この触媒層に対する、反応管内のガスの流れの上流側に酸化亜鉛またはアルミン酸亜鉛の層を設け、この層を還元性ガス（たとえば、水素ガス）の存在下で加熱することによりこの層から亜鉛蒸気を発生させ、原料である炭化水素のガス、任意に使用される不活性ガス、および任意に未反応の前記還元性ガスを含む混合ガスが触媒層と接触する直前に、最大で蒸気圧分の亜鉛蒸気をこの混合ガスに含有させてもよい。

[0027] 亜鉛蒸気の供給は連続的でも断続的でもよいが、断続的に供給する場合は、反応器とは別の室を設ける必要がある。

本発明では、脱水素反応により不飽和炭化水素へと変換される炭化水素が

反応器に供給される。本発明で製造される不飽和炭化水素は、工業的な有用性の観点から好ましくはオレフィン（二重結合が1分子内に1つ存在する不飽和炭化水素）およびジエン（二重結合が1分子内に2つ存在する不飽和炭化水素）である。すなわち本発明の不飽和炭化水素の製造方法は、好ましくはオレフィンまたはジエンの製造方法である。

[0028] 原料である炭化水素として特に好ましい化合物はプロパン、*n*-ブタン、イソブタン、1-ブテン、2-ブテンおよびこれらの混合物であり、上記不飽和炭化水素として特に好ましい化合物は、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、1,3-ブタジエンおよびこれらの混合物である。1-ブテンと2-ブテンとの混合物は通常、*n*-ブテンと呼ばれる。

[0029] 原料である炭化水素のガスは、本発明の効果を阻害しない他のガスとともに反応器に供給されても良く、前記他のガスの例として水蒸気、窒素ガス、二酸化炭素ガス、水素ガス、メタンガスなどを挙げることができる。このうち特に、脱水素触媒の寿命を長くできる点で水蒸気が好ましい。また、他のガスとして、酸化亜鉛から亜鉛蒸気を発生させるために用いられた水素ガスの残分が供給されてもよい。炭化水素ガスと前記他のガスとの混合方法および混合比率については特に制限されない。

[0030] 本発明で用いられる反応形式は特に限定されず、公知の方法を採用することができ、例えば固定床、移動床、流動床などが挙げられる。プロセス設計の容易さの観点から、特に好ましくは固定床形式である。

[0031] 本発明では、活性成分の1つとして亜鉛を含む脱水素触媒が用いられ、好ましくはゼオライトを担体とし、活性成分として亜鉛および第VIII A族金属を担持した触媒が用いられる。

[0032] 亜鉛および第VIII A族金属は、例えば対応する金属硝酸塩、金属塩化物または金属錯体などの金属化合物を使用して、ゼオライトに担持することが可能である。ゼオライトへの担持は、イオン交換法あるいは含浸法など公知の方法により実施することができ、担持の序列についても特に制限されない。

[0033] 前記の亜鉛化合物としては、例えば硝酸亜鉛、塩化亜鉛、酢酸亜鉛などが

挙げられる。前記の第VIII A族金属化合物としては、例えば塩化白金酸、塩化テトラアンミン白金、水酸化テトラアンミン白金、硝酸テトラアンミン白金などが挙げられる。

[0034] 前記脱水素触媒に含まれる亜鉛の量の範囲は、触媒全体の重量（100重量%）に対する亜鉛金属原子の重量の割合として、好ましくは0.01～15重量%、さらに好ましくは0.05～5重量%、特に好ましくは0.1～3重量%である。

[0035] 前記脱水素触媒に含まれる第VIII A族金属の量の範囲は、触媒全体の重量（100重量%）に対する第VIII A族金属原子の重量の割合として、好ましくは0.01～5重量%、さらに好ましくは0.05～3重量%、特に好ましくは0.1～1.5重量%である。

[0036] 亜鉛と第VIII A族金属との割合は、モル比（Znのモル数／第VIII A族金属のモル数）として通常0.5以上、好ましくは0.5～50、より好ましくは1～30、さらに好ましくは1～20である。

[0037] 前記第VIII A族金属とは、旧IUPAC方式の表記であり、IUPAC方式で言えば、第8～10族の金属である。第VIII A族の金属として、例えば白金、パラジウム、ルテニウム、イリジウム、ロジウム、ニッケルなどが挙げられる。これらの中でも、触媒活性の観点から白金が好ましい。

[0038] 前記脱水素触媒の製造方法の一例では、前記亜鉛化合物および任意に第VII A族金属化合物をゼオライトに担持した後、乾燥および焼成を行う。乾燥条件は特に制限されないが、乾燥は、通常は80～150℃で所定の時間実施される。焼成条件も特に制限されないが、焼成は、通常は400～600℃で所定の時間実施される。焼成時の雰囲気も特に制限されないが、通常は空気流通下で乾燥および焼成が実施される。

[0039] 前記ゼオライトとは、結晶性の多孔質アルミノケイ酸塩の総称として用いられる名前であり、トポロジーに従った構造コードにより分類される。各構造コードに対しては構造、組成、結晶学的データに関する情報が知られている（例えばAtlas of Zeolite Structure Ty

pes、4th Ed.、Elsevier 1996、他にCollection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites、Elsevier 1996)。また、同様の結晶構造を有するアルミノケイ酸塩以外の化合物として、アルミニウムを含まないシリカライトや、アルミニウムの代わりに鉄、ガリウム、チタンなどを含むメタロケイ酸塩などもゼオライトに含まれる（例えばゼオライトの科学と工学、講談社サイエンティフィック）。

[0040] 本発明においては、アルミニウムを含まないシリカライトもしくはアルミニウムの代わりにホウ素を含むメタロケイ酸塩であるボロシリケートを、触媒担体として用いることが好ましい。

[0041] 本発明で用いられるシリカライトもしくはボロシリケート中のアルミニウム含有量は特に限定されないが、これらゼオライト中のシリカ／アルミナモル比（ SiO_2 のモル数／ Al_2O_3 のモル数）は100以上であることが好ましく、500以上であることがより好ましく、1000以上であることが特に好ましく、2000以上であることが最も好ましい。シリカ／アルミナモル比が100以上であると、アルミニウムに起因する酸点上で進行するオリゴマー化などの副反応が抑制される。シリカ／アルミナモル比が2000以上であれば、こうした副反応をさらに効果的に抑制できる。

[0042] ボロシリケート中のホウ素含有量は特に限定されないが、100～30000 ppmが好ましく、500～10000 ppmがより好ましく、1000～80000 ppmが特に好ましい。

[0043] シリカライトもしくはボロシリケート中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量は特に限定されないが、これらの金属が実質的に存在しないことが好ましい。「実質的に存在しない」とは、シリカライトもしくはボロシリケート中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量が各々300 ppm以下であることを指す。

[0044] さらには、前記シリカライトおよび前記ボロシリケートがMF1構造を有していることが好ましい。

MF I 構造を有するボロシリケート（以下「MF I 型ボロシリケート」ともいう。）をそのまま担体として用いてもよいが、前記MF I 型ボロシリケートからホウ素原子の少なくとも一部を除去して得られるシリケートを担体として用いることが好ましい。

[0045] 前記MF I 型ボロシリケートからホウ素原子の少なくとも一部を除去した後のシリケート中のホウ素原子残存率は、前記ボロシリケート中のホウ素原子全量の80%以下であることが好ましく、50%以下であることがより好ましく、30%以下であることが特に好ましく、20%以下であることが最も好ましい。

[0046] ホウ素原子残存率は、ホウ素原子を除去する前のボロシリケートにおけるホウ素原子の含有量と、ホウ素原子を除去した後のシリケートにおけるホウ素原子の含有量との比較により算出される。前記ボロシリケートからホウ素原子の少なくとも一部を除去する方法に制限はなく、公知の方法、例えば無機酸もしくは有機酸の水溶液で処理する方法などが採用される。

[0047] 反応器に充填する触媒は、粉末状であってもよく、成型体であってもよい。成型方法について制限はなく、押し出し成型、打錠成型、コーティング成型など公知の方法が採用される。

[0048] 触媒を反応器に充填した後および反応開始前に、触媒を活性化するための前処理を実施しても良く、前処理では、通常は、前記触媒に水素あるいは一酸化炭素などの還元性ガスを接触させる。これらの還元性ガスは希釈せずに用いても良いし、上述の不活性ガスで適宜希釈して用いても良い。

[0049] 反応開始より一定時間が経過し、触媒活性の低下が確認された場合には反応を中止し、再生処理と呼ばれる方法によって触媒を再活性化してもよい。その方法は特に制限されないが、通常は所定の温度で酸素を含むガスを触媒と接触させることにより、触媒表面上に付着したコークとよばれる炭化水素の重質物を燃焼除去する方法がとられる。

実施例

[0050] 以下に実施例を示して本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実

施例に限定されるものではない。

(触媒調製1)

ホウ素原子を3200 ppm含有するMF I型ボロシリケート10gを、1N硝酸水溶液200ml中で80℃、2時間攪拌した後、ろ過してケーキとろ液に分別した。さらに、ろ別されたケーキを、1N硝酸水溶液200ml中で80℃、2時間攪拌した後、ろ過してケーキとろ液に分別する、という操作を2回繰り返し、次いでろ別されたケーキを、使用された洗浄液が中性になるまで蒸留水で洗浄した。洗浄されたケーキを、空気を流通させ120℃に保持した静置式電気炉内で3時間かけて乾燥させた後、引き続いて500℃で4時間焼成し、MF I型ボロシリケートからホウ素原子の少なくとも一部を除去したシリケートを得た。得られたシリケート中のホウ素原子量は260 ppmであり、このときのホウ素原子残存率は8%であった。

[0051] (触媒調製2)

触媒調製1で得たシリケート2gに、硝酸亜鉛六水和物0.058gを含む水溶液0.66gを添加して、incipient-wetness法にて亜鉛イオンを含浸させた。亜鉛イオンが含浸されたシリケートを、空気を流通させ120℃に保持した静置式電気炉内で3時間かけて乾燥させた後、引き続いて500℃、4時間焼成して亜鉛が担持されたシリケートを調製した。

[0052] (触媒調製3)

触媒調製2で得た亜鉛が担持されたシリケート1.5gに、塩化白金酸六水和物0.0127gを含有する水溶液0.375gを添加して、incipient-wetness法にて白金イオンを含浸させた。白金イオンが含浸されたシリケートを、空気を流通させ120℃に保持した静置式電気炉内で3時間かけて乾燥させた後、引き続いて500℃、4時間焼成して白金および亜鉛が担持されたシリケート触媒の粉末を得た。このシリケート触媒の白金担持量は0.32重量%、亜鉛担持量は0.64重量%であった。

[0053] [実施例1]

内径 6 mm のアルミナの内挿管が装着された SUS 製チューブに、触媒調製 3 で得た白金および亜鉛が担持されたシリケート触媒 0.2 g を充填し、次いでシリカウールを挟んで触媒の上流側に酸化亜鉛（シグマアルドリッチ製）0.1 g を充填し、それらの前後にアルミナボールを充填して触媒および酸化亜鉛を固定することにより反応管を製作した。反応管に、600℃、常圧で水素 20 sccm と水蒸気 0.064 g/分とからなる混合ガスを 2 時間流して触媒を前処理した後、水素 2.1 sccm、プロパン 13.55 sccm、および水蒸気 0.022 g/分を供給してプロパンの脱水素反応を開始した。また、反応開始とともに反応温度を 650℃まで上げた。

触媒は長期に亘って安定した活性を示し、約 120 時間に亘ってプロピレン収率 60% を示した。

[0054] [比較例 1]

酸化亜鉛を充填しなかった以外は実施例 1 と同じ方法で反応管を製作し、実施例 1 と同じ前処理条件および反応条件でプロパンの脱水素反応を開始した。触媒は約 60 時間に亘ってプロピレン収率 60% を示した。

[0055] [比較例 2]

シリケート触媒を充填しなかった以外は実施例 1 と同じ方法で反応管を製作し、実施例 1 と同様に、反応管に、600℃、常圧で水素 20 sccm と水蒸気 0.064 g/分とからなる混合ガスを 2 時間流した後、650℃で、水素 2.1 sccm、プロパン 13.55 sccm、および水蒸気 0.022 g/分を供給した。酸化亜鉛は、プロパンの脱水素反応における触媒活性を全く示さなかった。

以上の結果から、触媒の上流に充填された酸化亜鉛自体に触媒活性はない一方、酸化亜鉛の存在によって触媒が長期に亘って高い活性を示すことは明らかである。

[0056] [参考例]

アルミナ内挿管が装着された SUS 製チューブの代わりに、触媒を固定するための加工を施した石英製チューブを用い、アルミナボールを充填しな

った以外は比較例2と同じ方法で反応管を製作し、比較例2と同様に、反応管に、600℃、常圧で水素20 s c c mと水蒸気0.064 g /分とからなる混合ガスを2時間流した後、650℃で、水素2.1 s c c m、プロパン13.55 s c c m、および水蒸気0.022 g /分を供給した。比較例2と同様、酸化亜鉛はプロパンの脱水素反応における触媒活性を全く示さなかったが、反応後の石英チューブ下部には銀色かつ帯状の膜が形成されていた。この膜を希硝酸で溶かした後の溶液をICP（誘導結合プラズマ）で分析した結果、銀色かつ帯状の膜は亜鉛であることが確認された。

[0057] 以上の結果から、酸化亜鉛の少なくとも一部が前処理中および反応中に還元されて金属亜鉛となり、さらにそこから亜鉛蒸気が発生して気相中を移動したことが明らかである。またこのときの亜鉛蒸気分圧は、反応温度である650℃における亜鉛の蒸気圧以下であることも明らかである。

請求の範囲

- [請求項1] 炭化水素を含む原料含有ガス（1）を、金属亜鉛もしくは亜鉛化合物またはその両方と接触させ、次いで活性成分の1つとして亜鉛を含む脱水素触媒と接触させて、該炭化水素の脱水素反応を行い不飽和炭化水素を製造する工程を含む、不飽和炭化水素の製造方法。
- [請求項2] 前記原料含有ガス（1）が水蒸気をさらに含む請求項1に記載の不飽和炭化水素の製造方法。
- [請求項3] 前記原料含有ガス（1）が水素をさらに含む請求項1または2に記載の不飽和炭化水素の製造方法。
- [請求項4] 炭化水素を含む原料含有ガス（1）を、金属亜鉛もしくは亜鉛化合物またはその両方と接触させて炭化水素および亜鉛蒸気を含む原料含有ガス（2）を得て、該原料含有ガス（2）を、活性成分の1つとして亜鉛を含む脱水素触媒と接触させて、該炭化水素の脱水素反応を行い不飽和炭化水素を製造する工程を含む、請求項1に記載の不飽和炭化水素の製造方法。
- [請求項5] 前記原料含有ガス（2）に含まれる亜鉛蒸気分圧が、前記脱水素反応の反応温度における亜鉛の蒸気圧以下である請求項4に記載の不飽和炭化水素の製造方法。
- [請求項6] 前記原料含有ガス（2）が水蒸気をさらに含む請求項4または5に記載の不飽和炭化水素の製造方法。
- [請求項7] 前記原料含有ガス（2）が水素をさらに含む請求項4～6のいずれか一項に記載の不飽和炭化水素の製造方法。
- [請求項8] 前記脱水素反応の際の反応温度が300～800℃、かつ反応圧力が0.01～1MPaの範囲にある請求項1～7のいずれか一項に記載の不飽和炭化水素の製造方法。
- [請求項9] 前記亜鉛化合物が酸化亜鉛である請求項1～8のいずれか一項に記載の不飽和炭化水素の製造方法。
- [請求項10] 前記炭化水素が、プロパン、n-ブタンおよびイソブタンから選ば

れる少なくとも1種の炭化水素である請求項1～9のいずれか一項に記載の不飽和炭化水素の製造方法。

[請求項11] 前記炭化水素が、*n*-ブテンである請求項1～9のいずれか一項に記載の不飽和炭化水素の製造方法。

[請求項12] 前記脱水素触媒が、ゼオライトを担体とし、活性成分として亜鉛および第VIII A族金属を担持した触媒である請求項1～11のいずれか一項に記載の不飽和炭化水素の製造方法。

[請求項13] 前記脱水素触媒に含まれる亜鉛の量が、該触媒全体の重量を100重量%とすると、0.01～15重量%である請求項12に記載の不飽和炭化水素の製造方法。

[請求項14] 前記脱水素触媒に含まれる第VIII A族金属の量が、該触媒全体の重量を100重量%とすると、0.01～5重量%である請求項12または13に記載の不飽和炭化水素の製造方法。

[請求項15] 前記第VIII A族金属が白金である請求項12～14のいずれか一項に記載の不飽和炭化水素の製造方法。

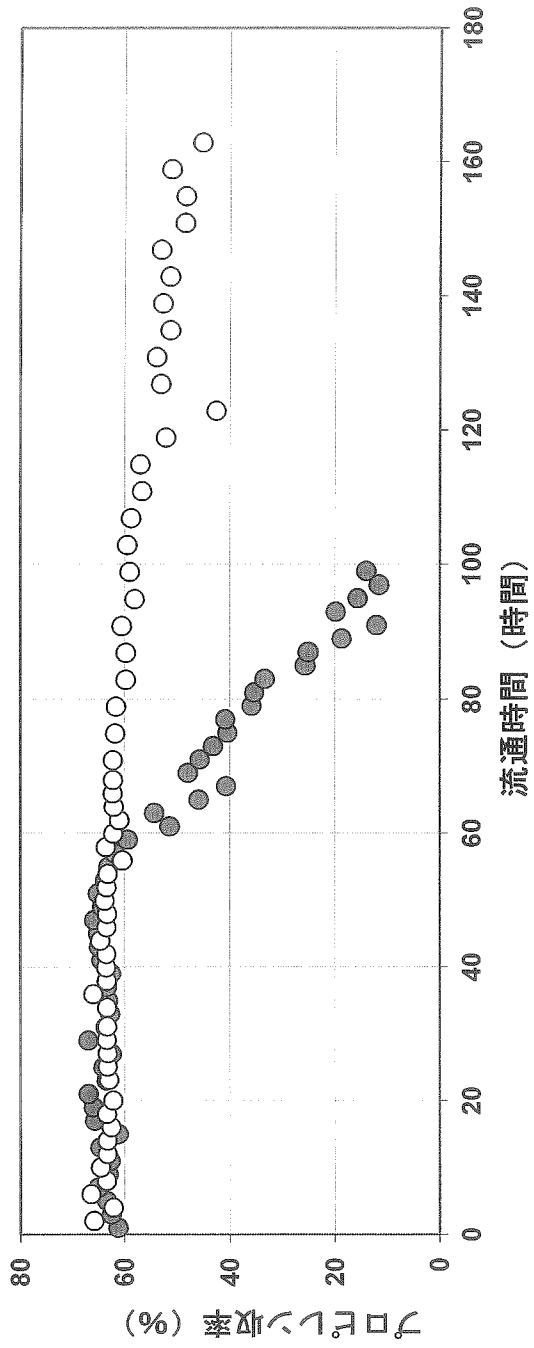
[請求項16] 前記ゼオライトがシリカライトまたはボロシリケートである請求項12～15のいずれか一項に記載の不飽和炭化水素の製造方法。

[請求項17] 前記シリカライトまたはおよび前記ボロシリケートがMF I構造を有する請求項16に記載の不飽和炭化水素の製造方法。

[請求項18] 前記ゼオライトがMF I型ボロシリケートからホウ素原子の少なくとも一部を除去して得られるシリケートである請求項12～15のいずれか一項に記載の不飽和炭化水素の製造方法。

[請求項19] 前記シリケート中のホウ素原子残存率が、前記MF I型ボロシリケート中のホウ素原子全量の80%以下である請求項18に記載の不飽和炭化水素の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/059947

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07C5/333(2006.01)i, C07C11/06(2006.01)i, B01J29/86(2006.01)n, C07B61/00(2006.01)n According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C5/00, C07C11/00, B01J29/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ALMUTAIRI, Sami M. T. et al., Structure and Reactivity of Zn-Modified ZSM-5 Zeolites: The Importance of Clustered Cationic Zn Complexes, ACS Catalysis, 2012, 2(1), p.71-83	1-19
A	JP 2011-529781 A (Uhde GmbH), 15 December 2011 (15.12.2011), claims 1 to 17 & US 2011/0144400 A1 & WO 2010/015341 A1 & EP 2331256 A1	1-19
A	JP 2005-8575 A (Japan Science and Technology Agency), 13 January 2005 (13.01.2005), claims 1 to 42 (Family: none)	1-19
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 10 June 2015 (10.06.15)		Date of mailing of the international search report 30 June 2015 (30.06.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/059947

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-37629 A (Chiyoda Corp.), 08 February 2000 (08.02.2000), claims 1 to 8 (Family: none)	1-19
A	JP 9-75732 A (Chiyoda Corp.), 25 March 1997 (25.03.1997), claims 1 to 3 (Family: none)	1-19
A	JP 6-49460 A (Japan Petroleum Exploration Co., Ltd.), 22 February 1994 (22.02.1994), claims 1 to 4 (Family: none)	1-19

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C07C5/333(2006.01)i, C07C11/06(2006.01)i, B01J29/86(2006.01)n, C07B61/00(2006.01)n</p>											
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C07C5/00, C07C11/00, B01J29/00</p>											
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年	
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2015年										
日本国実用新案登録公報	1996-2015年										
日本国登録実用新案公報	1994-2015年										
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>											
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>ALMUTAIRI, Sami M. T. et al., Structure and Reactivity of Zn-Modified ZSM-5 Zeolites: The Importance of Clustered Cationic Zn Complexes, ACS Catalysis, 2012, 2(1), p.71-83</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2011-529781 A (ウーデ ゲゼルシャフト ミット ベシユレンクテル ハフツング) 2011.12.15, 請求項1-17 & US 2011/0144400 A1 & WO 2010/015341 A1 & EP 2331256 A1</td> <td>1-19</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	ALMUTAIRI, Sami M. T. et al., Structure and Reactivity of Zn-Modified ZSM-5 Zeolites: The Importance of Clustered Cationic Zn Complexes, ACS Catalysis, 2012, 2(1), p.71-83	1-19	A	JP 2011-529781 A (ウーデ ゲゼルシャフト ミット ベシユレンクテル ハフツング) 2011.12.15, 請求項1-17 & US 2011/0144400 A1 & WO 2010/015341 A1 & EP 2331256 A1	1-19
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
A	ALMUTAIRI, Sami M. T. et al., Structure and Reactivity of Zn-Modified ZSM-5 Zeolites: The Importance of Clustered Cationic Zn Complexes, ACS Catalysis, 2012, 2(1), p.71-83	1-19									
A	JP 2011-529781 A (ウーデ ゲゼルシャフト ミット ベシユレンクテル ハフツング) 2011.12.15, 請求項1-17 & US 2011/0144400 A1 & WO 2010/015341 A1 & EP 2331256 A1	1-19									
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>											
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> <p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>											
<p>国際調査を完了した日</p> <p>10.06.2015</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>30.06.2015</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>前田 憲彦</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3443</p>	<p>4H 8318</p>									

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-8575 A (独立行政法人 科学技術振興機構) 2005.01.13, 請求項 1 - 4 2 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2000-37629 A (千代田化工建設株式会社) 2000.02.08, 請求項 1 - 8 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 9-75732 A (千代田化工建設株式会社) 1997.03.25, 請求項 1 - 3 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 6-49460 A (石油資源開発株式会社) 1994.02.22, 請求項 1 - 4 (ファミリーなし)	1-19