

(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
2017年8月24日(24.08.2017)

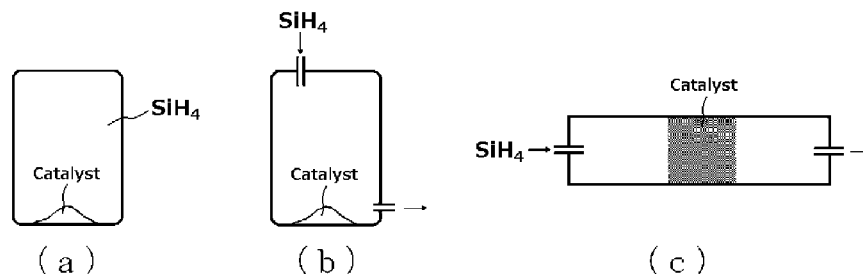


(10) 国際公開番号
WO 2017/141889 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 33/04 (2006.01) *B01J 29/40* (2006.01)
B01J 23/30 (2006.01) *B01J 29/48* (2006.01)
B01J 29/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/005240
- (22) 国際出願日: 2017年2月14日(14.02.2017)
- (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 2016-026827 2016年2月16日(16.02.2016) JP
特願 2016-225853 2016年11月21日(21.11.2016) JP
- (71) 出願人: 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.)
[JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門1丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 埜村 清志(NOMURA, Kiyoshi); 〒1058518 東京都港区芝大門1丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 内田 博(UCHIDA, Hiroshi); 〒1058518 東京都港区芝大門1丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 石原吉満(ISHIHARA, Yoshimitsu); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 島田 茂(SHIMADA, Shigeru); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 佐藤 一彦(SATO, Kazuhiko); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 五十嵐 正安(IGARASHI, Masayasu); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 平川 明, 外(HIRAKAWA, Akira et al.); 〒1030004 東京都中央区東日本橋三丁目4番10号 アクロポリス21ビル8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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, 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.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING OLIGOSILANE

(54) 発明の名称: オリゴシランの製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a method for producing an oligosilane using a specific catalyst, namely a method by which an oligosilane is able to be produced with a high yield in comparison to the cases where no catalyst is used. According to the present invention, an oligosilane is able to be efficiently produced by carrying out a dehydrogenation condensation reaction of a hydrosilane in the presence of a catalyst which contains at least one transition element selected from the group consisting of group 3 transition elements, group 4 transition elements, group 5 transition elements, group 6 transition elements and group 7 transition elements of the periodic table.

(57) 要約: 特定の触媒を用いるオリゴシランの製造方法を提供すること、すなわち、触媒を用いない場合に比べてオリゴシランを高収率で製造することができる方法を提供することを目的とする。ヒドロシランの脱水素縮合反応において、周期表第3族遷移元素、第4族遷移元素、第5族遷移元素、第6族遷移元素、及び第7族遷移元素からなる群より選択される少なくとも1種の遷移元素を含有する触媒の存在下で行うことにより、効率良くオリゴシランを製造することができる。



WO 2017/141889 A1

明 細 書

発明の名称：オリゴシランの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、オリゴシランの製造方法に関し、より詳しくはヒドロシランを脱水素縮合させてオリゴシランを生成する方法に関する。

背景技術

[0002] 代表的なオリゴシランであるジシランは、シリコン膜を形成するための前駆体等として利用することができる有用な化合物である。

オリゴシランを製造する方法としては、マグネシウムシリサイドの酸分解法（非特許文献1参照）、ヘキサクロロジシランの還元法（非特許文献2参照）、モノシランの放電法（特許文献1参照）、シランの熱分解法（特許文献2～4参照）、並びに触媒を用いたシランの脱水素縮合法（特許文献5～10参照）等が報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：米国特許第5478453号明細書

特許文献2：特許第4855462号公報

特許文献3：特開平11-260729号公報

特許文献4：特開平03-183614号公報

特許文献5：特開平01-198631号公報

特許文献6：特開平02-184513号公報

特許文献7：特開平05-032785号公報

特許文献8：特開平03-183613号公報

特許文献9：特表2013-506541号公報

特許文献10：国際公開第2015/060189号

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Hydrogen Compounds of Silicon. I. The Preparation of Mon

o- and Disilane, WARREN C. JOHNSON and SAMPSON ISENBERG, J. Am. Chem. Soc., 1935, 57, 1349.

非特許文献2: The Preparation and Some Properties of Hydrides of Elements of the Fourth Group of the Periodic System and of their Organic Derivatives, A. E. FINHOLT, A. C. BOND, J. R., K. E. WILZBACH and H. I. SCHLESINGER, J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 2692.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] オリゴシランの製造方法として報告されているマグネシウムシリサイドの酸分解法、ヘキサクロロジシランの還元法、モノシランの放電法等の方法は、一般的に製造コストが高くなり易い傾向にあり、また、シランの熱分解法や触媒を用いた脱水素縮合法等は、ジシラン等の特定のオリゴシランを選択的に合成するという点において、改善の余地を残すものであった。

本発明は、特定の触媒を用いるオリゴシランの製造方法を提供すること、すなわち、触媒を用いない場合に比べてオリゴシランを高い収率で製造することができる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

[0006] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、ヒドロシランの脱水素縮合反応において、周期表第3族遷移元素、第4族遷移元素、第5族遷移元素、第6族遷移元素、及び第7族遷移元素からなる群より選択される少なくとも1種の遷移元素を含有する触媒の存在下で行うことにより、効率良くオリゴシランを製造できることを見出し、本発明を完成させた。

[0007] 即ち、本発明は以下の通りである。

<1> ヒドロシランを脱水素縮合させてオリゴシランを生成する反応工程を含むオリゴシランの製造方法であって、

前記反応工程が、周期表第3族遷移元素、第4族遷移元素、第5族遷移元素、第6族遷移元素、及び第7族遷移元素からなる群より選択される少なくとも1種の遷移元素を含有する触媒の存在下で行われることを特徴とする、

オリゴシランの製造方法。

＜2＞ 前記触媒が、担体を含む不均一系触媒であり、前記担体の表面及び／又は内部に前記遷移元素を含有する、＜1＞に記載のオリゴシランの製造方法。

＜3＞ 前記担体が、シリカ、アルミナ、チタニア、及びゼオライトからなる群より選択される少なくとも1種である、＜2＞に記載のオリゴシランの製造方法。

＜4＞ 前記ゼオライトが、短径0.43 nm以上、長径0.69 nm以下の細孔を有する、＜3＞に記載のオリゴシランの製造方法。

＜5＞ 前記担体が、短径0.43 nm以上、長径0.69 nm以下の細孔を有するゼオライト、及びバインダーとしてのアルミナを含んだ粉体の球状又は円柱状の成型体であり、前記アルミナの含有量（アルミナ、遷移元素を含まない前記担体100質量部に対して）が、10質量部以上30質量部以下である、＜3＞に記載のオリゴシランの製造方法。

＜6＞ 前記遷移元素が、チタン、バナジウム、ニオブ、クロム、モリブデン、タングステン、マンガンからなる群より選択される少なくとも1種の遷移元素である、＜1＞～＜5＞の何れかに記載のオリゴシランの製造方法。

＜7＞ 前記遷移元素が、モリブデン及びタングステンからなる群より選択される少なくとも1種の遷移元素である、＜6＞に記載のオリゴシランの製造方法。

＜8＞ 前記触媒が、担体としてゼオライトを含み、前記ゼオライトの表面及び／又は内部に周期表第1族典型元素及び第2族典型元素からなる群より選択される少なくとも1種の典型元素をさらに含有する、＜3＞～＜7＞の何れかに記載のオリゴシランの製造方法。

＜9＞ 前記遷移元素の総含有量及び前記典型元素の総含有量（前記遷移元素及び前記典型元素を含有した状態の前記ゼオライトに対して）が、下記式（1）の条件を満たす量である、＜8＞に記載のオリゴシランの製造方法。

[数1]

$$0.1 \leq \frac{AM/A1}{1 - TM/A1} \leq 0.9 \quad \dots (1)$$

(式(1)中、 $AM/A1$ は前記ゼオライトに含有されている前記典型元素の総原子数を前記ゼオライトに含有されているアルミニウムの原子数で除した原子比を、 $TM/A1$ は前記ゼオライトに含有されている遷移元素の総原子数を前記ゼオライトに含有されているアルミニウムの原子数で除した原子比を表す。)

<10> 前記典型元素の総含有量（前記遷移元素及び前記典型元素を含有した状態の前記ゼオライトの質量に対して）が、2.1質量%以上10質量%以下である、<8>又は<9>に記載のオリゴシランの製造方法。

<11> ヒドロシランを脱水素縮合させてオリゴシランを生成する脱水素縮合用の触媒であり、担体の表面及び／又は内部に周期表第3族遷移元素、第4族遷移元素、第5族遷移元素、第6族遷移元素、及び第7族遷移元素からなる群より選択される少なくとも1種の遷移元素を含有する触媒の製造方法であって、

担体を準備する担体準備工程、

前記担体準備工程で準備した担体に周期表第3族遷移元素、第4族遷移元素、第5族遷移元素、第6族遷移元素、及び第7族遷移元素からなる群より選択される少なくとも1種の遷移元素を含有させる遷移元素導入工程、及び

前記遷移元素導入工程を経た前駆体を加熱する遷移元素加熱工程

を含むことを特徴とする、触媒の製造方法。

<12> 前記触媒が、さらに周期表第1族典型元素及び第2族典型元素からなる群より選択される少なくとも1種の典型元素を含有する触媒であり、

担体に周期表第1族典型元素及び第2族典型元素からなる群より選択される少なくとも1種の典型元素を含有させる典型元素導入工程、

を含む、<11>に記載の触媒の製造方法。

<13> 前記典型元素導入工程を経た前駆体を加熱する典型元素加熱工程を

含む、＜12＞に記載の触媒の製造方法。

＜14＞ 前記典型元素導入工程、前記典型元素加熱工程、前記遷移元素導入工程、前記遷移元素加熱工程の順番で行われる、＜13＞に記載の触媒の製造方法。

＜15＞ 前記遷移元素導入工程、前記遷移元素加熱工程、前記典型元素導入工程、前記典型元素加熱工程の順番で行われる、＜13＞に記載の触媒の製造方法。

＜16＞ 前記担体が、シリカ、アルミナ、チタニア、及びゼオライトからなる群より選択される少なくとも1種である、＜11＞～＜15＞の何れかに記載の触媒の製造方法。

＜17＞ 前記ゼオライトが、短径0.43nm以上、長径0.69nm以下の細孔を有する、＜16＞に記載の触媒の製造方法。

＜18＞ 前記担体が、短径が0.43nm以上、長径が0.69nm以下の細孔を有するゼオライト、及びバインダーとしてのアルミナを含んだ粉体の球状又は円柱状の成型体であり、前記アルミナの含有量（アルミナ、遷移元素を含まない前記担体100質量部に対して）が、10質量部以上30質量部以下である、＜16＞に記載の触媒の製造方法。

＜19＞ 前記遷移元素が、チタン、バナジウム、ニオブ、クロム、モリブデン、タングステン、マンガンからなる群より選択される少なくとも1種の遷移元素である、＜11＞～＜18＞の何れかに記載の触媒の製造方法。

＜20＞ 前記遷移元素加熱工程が、600℃以上1000℃以下で加熱する工程である、＜11＞～＜19＞の何れかに記載の触媒の製造方法。

＜21＞ 前記典型元素加熱工程が、100℃以上1000℃以下で加熱する工程である、＜13＞、＜15＞～＜20＞の何れかに記載の触媒の製造方法。

＜22＞ 前記遷移元素が、モリブデン及びタングステンからなる群より選択される少なくとも1種の遷移元素である、＜19＞～＜21＞の何れかに記載の触媒の製造方法。

<23> ヒドロシランを脱水素縮合させてオリゴシランを生成する脱水素縮合用の触媒であって、

周期表第3族遷移元素、第4族遷移元素、第5族遷移元素、第6族遷移元素、及び第7族遷移元素からなる群より選択される少なくとも1種の遷移元素を含有することを特徴とする、触媒。

<24> 担体を含む不均一系触媒であり、前記担体の表面及び／又は内部に前記遷移元素を含有する、<23>に記載の触媒。

<25> 前記担体が、シリカ、アルミナ、チタニア、及びゼオライトからなる群より選択される少なくとも1種である、<24>に記載の触媒。

<26> 前記ゼオライトが、短径0.43nm以上、長径0.69nm以下の細孔を有する、<25>に記載の触媒。

<27> 前記担体が、短径0.43nm以上、長径0.69nm以下の細孔を有するゼオライト、及びバインダーとしてのアルミナを含んだ粉体の球状又は円柱状の成型体であり、前記アルミナの含有量（アルミナ、遷移元素を含まない前記担体100質量部に対して）が、10質量部以上30質量部以下である、<25>に記載の触媒。

<28> 前記遷移元素が、チタン、バナジウム、ニオブ、クロム、モリブデン、タングステン、マンガンからなる群より選択される少なくとも1種の遷移元素である、<23>～<27>の何れかに記載の触媒。

<29> 前記遷移元素が、モリブデン及びタングステンからなる群より選択される少なくとも1種の遷移元素である、<28>に記載の触媒。

<30> 前記担体としてゼオライトを含み、前記ゼオライトの表面及び／又は内部に周期表第1族典型元素及び第2族典型元素からなる群より選択される少なくとも1種の典型元素をさらに含有する、<25>～<29>の何れかに記載の触媒。

<31> 前記遷移元素の総含有量及び前記典型元素の総含有量（前記遷移元素及び前記典型元素を含有した状態の前記ゼオライトに対して）が、下記式（1）の条件を満たす量である、<30>に記載の触媒。

[数2]

$$0.1 \leq \frac{AM/A1}{1 - TM/A1} \leq 0.9 \quad \dots (1)$$

(式(1)中、 $AM/A1$ は前記ゼオライトに含有されている前記典型元素の総原子数を前記ゼオライトに含有されているアルミニウムの原子数で除した原子比を、 $TM/A1$ は前記ゼオライトに含有されている遷移元素の総原子数を前記ゼオライトに含有されているアルミニウムの原子数で除した原子比を表す。)

<32>前記典型元素の総含有量(前記遷移元素及び前記典型元素を含有した状態の前記ゼオライトの質量に対して)が、2.1質量%以上10質量%以下である、<30>又は<31>に記載の触媒。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、効率良くオリゴシランを製造することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明のオリゴシランの製造方法に使用することができる反応器の概念図である((a):回分反応器、(b):連続槽型反応器、(c):連続管型反応器)。

[図2]反応温度のプロファイルを表した概念図である。

[図3]実施例及び比較例に使用した反応装置の概念図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明のオリゴシランの製造方法の詳細を説明するに当たり、具体例を挙げて説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限り以下の内容に限定されるものではなく、適宜変更して実施することができる。

[0011] <オリゴシランの製造方法>

本発明の一態様であるオリゴシランの製造方法(以下、「オリゴシランの製造方法」と略す場合がある。)は、ヒドロシランを脱水素縮合させてオリゴシランを生成する反応工程(以下、「反応工程」と略す場合がある。)を含む製造方法である。そして、反応工程が、周期表第3族遷移元素、第4族

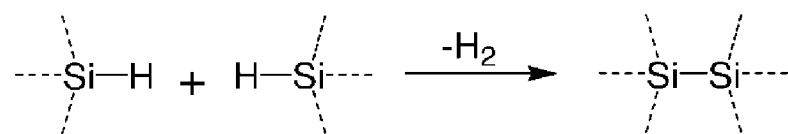
遷移元素、第5族遷移元素、第6族遷移元素、及び第7族遷移元素からなる群より選択される少なくとも1種の遷移元素（以下、「遷移元素」と略す場合がある。）を含有する触媒の存在下で行われることを特徴とする。

本発明者らは、オリゴシランの製造方法について検討を重ねた結果、ヒドロシランの脱水素縮合反応を、前述の遷移元素を含有する触媒の存在下で行うことにより、オリゴシランを効率良く製造できることを見出したのである。かかる反応における遷移元素の効果は十分に明らかとなっていないが、遷移元素がヒドロシランの脱水素縮合を促進して、オリゴシランが効率良く生成するものと考えられる。

なお、本発明において「オリゴシラン」とは、（モノ）シランが複数個（10個以下）重合したシランのオリゴマーを意味するものとし、具体的にはジシラン、トリシラン、テトラシラン等が含まれるものとする。また、「オリゴシラン」は、直鎖状のオリゴシランのみに限られず、分岐構造、架橋構造、環状構造等を有するものであってもよいものとする。

また、「ヒドロシラン」とは、ケイ素－水素（Si－H）結合を有する化合物を意味するものとし、具体的にはテトラヒドロシラン（SiH₄）が含まれるものとする。さらにヒドロシランの「脱水素縮合」とは、式の上では例えば下記反応式に示されるように、水素が脱離するヒドロシラン同士の縮合によって、ケイ素－ケイ素（Si－Si）結合が形成する反応を意味するものとする。

[化1]



以下、「反応工程」、「触媒」等について詳細に説明する。

[0012] 反応工程は、周期表第3族遷移元素、第4族遷移元素、第5族遷移元素、第6族遷移元素、及び第7族遷移元素からなる群より選択される少なくとも1種の遷移元素を含有する触媒（以下、「触媒」と略す場合がある。）の存在下で行われることを特徴とするが、「第3族遷移元素」、「第4族遷移元

素」、「第5族遷移元素」、「第6族遷移元素」、「第7族遷移元素」等の具体的種類は特に限定されない。

第3族遷移元素としては、スカンジウム（S c）、イットリウム（Y）、ランタノイド（L a）、サマリウム（S m）等が挙げられる。

第4族遷移元素としては、チタン（T i）、ジルコニウム（Z r）、ハフニウム（H f）が挙げられる。

第5族遷移元素としては、バナジウム（V）、ニオブ（N b）、タンタル（T a）が挙げられる。

第6族遷移元素としては、クロム（C r）、モリブデン（M o）、タングステン（W）が挙げられる。

第7族遷移元素としては、マンガン（M n）、テクネチウム（T c）、レニウム（R e）が挙げられる。

本発明で使用されるのにより好ましい遷移元素は、第4族遷移元素、第5族遷移元素、第6族遷移元素、第7族遷移元素である。具体的には、チタン（T i）、バナジウム（V）、ニオブ（N b）、クロム（C r）、モリブデン（M o）、タングステン（W）、マンガン（M n）が挙げられる。

さらに好ましい遷移元素は、第5族遷移元素、第6族遷移元素である。具体的には、バナジウム（V）、ニオブ（N b）、クロム（C r）、モリブデン（M o）、タングステン（W）が挙げられる。

中でも特に好ましい遷移元素は、モリブデン（M o）、タングステン（W）である。

[0013] 触媒は、前述の遷移元素を含有するものであれば、不均一系触媒であっても均一系触媒であってもよいが、不均一系触媒であることが好ましく、担体を含む不均一系触媒で、担体の表面及び／又は内部に遷移元素を含有する触媒が特に好ましい。

なお、触媒における遷移元素の状態や組成も特に限定されないが、例えば不均一系触媒の場合、表面が酸化されていてもよい金属（単体金属、合金）の状態、金属酸化物（単一の金属酸化物、複合金属酸化物）の状態が挙げら

れる。また、触媒が担体を含む不均一系触媒の場合、担体の表面（外表面及び／又は細孔内）に金属や金属酸化物の状態で担持されているもの、イオン交換や複合化で担体内部（担体骨格）に遷移元素が導入されたものが挙げられる。

一方、均一系触媒の場合、遷移元素を中心金属とする有機金属錯体が挙げられる。

表面が酸化されていてもよい金属としては、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド、サマリウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム等が挙げられる。

金属酸化物としては、酸化スカンジウム、酸化イットリウム、酸化ランタノイド、酸化サマリウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化マンガン、酸化テクネチウム、酸化レニウムおよび、これらの複合酸化物等が挙げられる。

[0014] 触媒が担体を含む不均一系触媒の場合の担体の具体的種類は、特に限定されないが、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカーアルミナ、ゼオライト、活性炭、リン酸アルミニウム等が挙げられ、シリカ、アルミナ、チタニア、ゼオライトがより好ましい。これらの中でもシリカ、アルミナ、ゼオライトが遷移元素を担持した場合の熱安定性の点で好ましく、ゼオライトがジシラン選択率の点でより好ましく、短径0.43 nm以上、長径0.69 nm以下の細孔を有するゼオライトが特に好ましい。ゼオライトの細孔空間は、脱水素縮合の反応場として働くものと考えられ、「短径0.43 nm以上、長径0.69 nm以下」という細孔サイズが、過度な重合を抑制して、オリゴシランの選択率を向上させるために最適であると考えられる。

なお、「短径0.43 nm以上、長径0.69 nm以下の細孔を有するゼオライト」は、実際に「短径0.43 nm以上、長径0.69 nm以下の細孔」を有するゼオライトのみを意味するものではなく、結晶構造から理論的

に計算された細孔の「短径」と「長径」がそれぞれ前述の条件を満たすゼオライトも含まれるものとする。ちなみに細孔の「短径」と「長径」については、「ATLAS OF ZEOLITE FRAMEWORK TYPES, Ch. Baerlocher, L.B. McCusker and D.H. Olson, Sixth Revised Edition 2007, published on behalf of the structure Commission of the international Zeolite Association」を参考にすることができる。

ゼオライトの短径は、0.43 nm以上、好ましくは0.45 nm以上、特に好ましくは0.47 nm以上である。

ゼオライトの長径は、0.69 nm以下、好ましくは0.65 nm以下、特に好ましくは0.60 nm以下である。

なお、細孔の断面構造が円形であること等によってゼオライトの細孔径が一定である場合には、細孔径が「0.43 nm以上0.69 nm以下」であるものとする。

複数種類の細孔径を有するゼオライトの場合は、少なくとも1種類の細孔の細孔径が「0.43 nm以上0.69 nm以下」であればよい。

[0015] 具体的なゼオライトとしては、国際ゼオライト学会 (International Zeolite Association) でデータベース化されている構造コードで、AFR、AFY、ATO、BEA、BOG、BPH、CAN、CON、DFO、EON、EZT、FER、GON、IMF、ISV、ITH、IWR、IWW、IWW、MEI、MEL、MFI、OBW、MOR、MOZ、MSE、MTT、MTW、NES、OFF、OSI、PON、SFF、SFG、STI、STF、TER、TON、TUN、USI、VETに該当するゼオライトが好ましい。

構造コードが、ATO、BEA、BOG、CAN、FER、IMF、ITH、IWR、IWW、MEL、MFI、OBW、MOR、MSE、MTW、NES、OSI、PON、SFF、SFG、STF、STI、TER、TON、TUN、VETに該当するゼオライトがより好ましい。

構造コードが、BEA、MFI、TON、MOR、FERに該当するゼオ

ライトが特に好ましい。

構造コードがBEAに該当するゼオライトとしては、*Beta（ベータ）、 $[B-Si-O]-*BEA$ 、 $[Ga-Si-O]-*BEA$ 、 $[Ti-Si-O]-*BEA$ 、Al-rich beta、CIT-6、Tschernichite、pure silica beta等を挙げられる（*は3種類の構造の類似した多型の混晶であることを表す。）。

構造コードがMFIに該当するゼオライトとしては、*ZSM-5、 $[As-Si-O]-MFI$ 、 $[Fe-Si-O]-MFI$ 、 $[Ga-Si-O]-MFI$ 、AMS-1B、AZ-1、Bor-C、Boralite C、Encilite、FZ-1、LZ-105、Monoclinic H-ZSM-5、Mutinaite、NU-4、NU-5、Silicalite、TS-1、TSZ、TSZ-III、TZ-01、USC-4、USI-108、ZBH、ZKQ-1B、ZMQ-TB、organic-free ZSM-5等が挙げられる。

構造コードがTONに該当するゼオライトとしては、*Theta-1、ISI-1、KZ-2、NU-10、ZSM-22等が挙げられる。

構造コードが、MORに該当するゼオライトとしては、モルデナイトが挙げられる。

構造コードが、FERに該当するゼオライトとしては、フェリエライトが挙げられる。

特に好ましいゼオライトは、ZSM-5、ベータ、ZSM-22、MOR、FERである。

シリカ／アルミナ比（モル／モル比）としては、5～10000が好ましく、10～2000がより好ましく、20～1000が特に好ましい。

[0016] 触媒が担体を含む不均一系触媒の場合、触媒における遷移元素の総含有量（遷移元素及び後述する典型元素等を含有した状態の担体の質量に対して）は、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、さらに好ましくは0.5質量%以上であり、好ましくは50質量%以下、より

好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下である。上記範囲内であると、より効率良くオリゴシランを製造することができる。

[0017] 触媒が担体を含む不均一系触媒の場合、触媒は粉体を球状、円柱状（ペレット状）、リング状、ハニカム状等に成型した成形体の形態であることが好ましい。なお、粉体を成形するためにアルミナや粘土化合物等のバインダーを使用してもよい。バインダーの使用量があまりに少ないと成形体の強度を保つことができないし、バインダーの使用量があまりに多いと触媒活性への悪影響を与えるので、バインダーとしてアルミナを使用する場合のアルミナの含有量（アルミナ、遷移元素及び後述する典型元素を含まない（元の粉状の）担体100質量部に対して）は、好ましくは2質量部以上、より好ましくは5質量部以上、さらに好ましくは10質量部以上であり、好ましくは50質量部以下、より好ましくは40質量部以下、さらに好ましくは30質量部以下である。上記範囲内であると、担体強度を保ちながら触媒活性への悪影響を抑えることができる。

担体に前記遷移元素を担持させる方法としては、溶液状態の前駆体を用いた含浸法、イオン交換法、前駆体を昇華等により揮発させて担体に蒸着させる方法等が挙げられる。なお、含浸法は、遷移元素含有化合物が溶解した溶液に担体を接触させて、遷移元素含有化合物を担体表面に吸着させる方法である。溶媒については通常は純水が用いられるが、遷移元素含有化合物を溶解するものであればメタノール、エタノール、酢酸やジメチルホルムアミドのような有機溶媒を用いることもできる。また、イオン交換法は、遷移元素のイオンが溶解した溶液にゼオライト等酸点を持った担体を接触させて、担体の酸点に遷移元素のイオンを導入する方法である。この場合も溶媒は純水が通常は用いられるが、遷移元素を溶解するものであればメタノール、エタノール、酢酸やジメチルホルムアミドのような有機溶媒を用いることもできる。蒸着方法は遷移元素そのものまたは遷移元素酸化物を加熱して、昇華等により揮発させて担体に蒸着させる方法である。なお、含浸法、イオン交換法、蒸着法等の後に、乾燥、還元雰囲気または酸化雰囲気での焼成等の処理

を行い、触媒として所望の金属または金属酸化物の状態に調製することができる。

遷移元素の前駆体としては、モリブデンの場合には七モリブデン酸アンモニウム、ケイモリブデン酸、リンモリブデン酸、塩化モリブデン、酸化モリブデン等が挙げられる。タングステンの場合には、パラタングステン酸アンモニウム、リントングステン酸、ケイタングステン酸、塩化タングステン等が挙げられる。チタンの場合にはオキシ硫酸チタン、塩化チタン、テトラエトキシチタン等が挙げられる。バナジウムの場合にはオキシ硫酸バナジウム、オキシシュウ酸バナジウム、塩化バナジウム、三塩化酸化バナジウム、ビス(アセチルアセトナト)オキソバナジウム(IV)等が挙げられる。クロムの場合にはクロム酸アンモニウム、アセチルアセトンクロム(III)、ピリジン-2-カルボン酸クロム(III)等が挙げられる。ニオブの場合にはシュウ酸ニオブ、シュウ酸ニオブアンモニウム等が挙げられる。マンガンの場合には塩化マンガン、アセチルアセトンマンガン(II)、アセチルアセトンマンガン(III)等が挙げられる。

[0018] 触媒が不均一系触媒の場合、周期表第1族典型元素及び第2族典型元素からなる群より選択される少なくとも1種の典型元素（以下、「典型元素」と略す場合がある。）を含有することが好ましい。なお、触媒における典型元素の状態や組成は特に限定されないが、金属酸化物（単一の金属酸化物、複合金属酸化物）やイオンの状態が挙げられる。また、触媒が担体を含む不均一系触媒の場合、担体の表面（外表面及び／又は細孔内）に金属酸化物、金属塩の状態で担持されているもの、イオン交換や複合化で内部（担体骨格）に典型元素が導入されたものが挙げられる。このような典型元素を含有することによって、初期のシランの転化率を抑えて過剰な消費を抑制するとともに、初期のジシランの選択率を高くすることができる。また、初期のシランの転化率を抑えることで、触媒寿命をより長くすることもできるものと言える。

第1族典型元素としては、リチウム（Li）、ナトリウム（Na）、カリ

ウム (K)、ルビジウム (Rb)、セシウム (Cs)、フランシウム (Fr) が挙げられる。

第2族典型元素としては、ベリリウム (Be)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba)、ラジウム (Ra) が挙げられる。

この中でも、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、ルビジウム (Rb)、セシウム (Cs)、フランシウム (Fr)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba) を含有することが好ましい。

触媒が担体を含む不均一系触媒の場合、触媒への典型元素の配合方法としては、含浸法、イオン交換法等が挙げられる。なお、含浸法は、典型元素を含む化合物が溶解した溶液に担体を接触させて、典型元素を担体表面に吸着させる方法である。溶媒については通常は純水が用いられるが、典型元素を含む化合物を溶解するものであればメタノール、エタノール、酢酸やジメチルホルムアミドのような有機溶媒を用いることもできる。また、イオン交換法は、典型元素が溶解時にイオンに解離できる化合物が溶解した溶液にゼオライト等の酸点を持った担体を接触させて、担体の酸点に典型元素のイオンを導入する方法である。この場合も溶媒は純水が通常は用いられるが、典型元素イオンを溶解するものであればメタノール、エタノール、酢酸やジメチルホルムアミドのような有機溶媒を用いることもできる。また、含浸法、イオン交換法の後に、乾燥、焼成等の処理を行ってもよい。

リチウム (Li) を含有させる場合の溶液としては、硝酸リチウム (LiNO_3) 水溶液、塩化リチウム (LiCl) 水溶液、硫酸リチウム (Li_2SO_4) 水溶液、酢酸リチウム (LiOCCOCH_3) の水溶液、酢酸リチウムの酢酸溶液、酢酸リチウムのエタノール溶液等が挙げられる。

ナトリウム (Na) を含有させる場合の溶液としては、塩化ナトリウム (NaCl) 水溶液、硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) 水溶液、硝酸ナトリウム (NaNO_3) 水溶液、酢酸ナトリウム (NaOCCOCH_3) の水溶液等が挙げられる。

カリウム (K) を含有させる場合の溶液としては、硝酸カリウム (KNO_3) 水溶液、塩化カリウム (KCl) 水溶液、硫酸カリウム (K_2SO_4) 水溶液、酢酸カリウム (KOCOCH_3) の水溶液、酢酸カリウムの酢酸溶液、酢酸カリウムのエタノール溶液等が挙げられる。

ルビジウム (Rb) を含有させる場合の溶液としては、塩化ルビジウム (RbCl) 水溶液、硝酸ルビジウム (KNO_3) 水溶液等が挙げられる。

セシウム (Cs) を含有させる場合の溶液としては、塩化セシウム (CsCl)、硝酸セシウム (CsNO_3) 水溶液、硫酸セシウム (Cs_2SO_4) 水溶液、酢酸セシウム (CsOCOCH_3) の水溶液等が挙げられる。

フランシウム (Fr) を含有させる場合の溶液としては、塩化フランシウム (FrCl) 水溶液等が挙げられる。

カルシウム (Ca) を含有させる場合の溶液としては、塩化カルシウム (CaCl_2) 水溶液、硝酸カルシウム ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) 水溶液等が挙げられる。

ストロンチウム (Sr) を含有させる場合の溶液としては、硝酸ストロンチウム ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) 水溶液等が挙げられる。

バリウム (Ba) を含有させる場合の溶液としては、塩化バリウム (BaCl_2) 水溶液、硝酸バリウム ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) 水溶液、酢酸バリウム ($\text{Ba}(\text{OCOCH}_3)_2$) の水溶液等が挙げられる。

[0019] 触媒が担体を含む不均一系触媒の場合、触媒における典型元素の総含有量（遷移元素及び典型元素等を含有した状態の担体の質量に対して）は、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、さらに好ましくは0.1質量%以上、特に好ましくは0.5質量%以上、より特に好ましくは1.0質量%以上、最も好ましくは2.1質量%以上であり、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、さらに好ましくは4質量%以下である。上記範囲内であると、より効率良くオリゴシランを製造することができる。

[0020] 触媒が担体としてゼオライトを含み、ゼオライトの表面及び／又は内部に

遷移元素及び典型元素を含有する場合、遷移元素の総含有量及び典型元素の総含有量（遷移元素及び典型元素を含有した状態のゼオライトに対して）が、下記式（１）の条件を満たす量であることが好ましい。

[数3]

$$0.1 \leq \frac{AM/AI}{1-TM/AI} \leq 0.9 \quad \dots (1)$$

（式（１）中、 AM/AI は前記ゼオライトに含有されている前記典型元素の総原子数を前記ゼオライトに含有されているアルミニウムの原子数で除した原子比を、 TM/AI は前記ゼオライトに含有されている遷移元素の総原子数を前記ゼオライトに含有されているアルミニウムの原子数で除した原子比を表す。）

ゼオライトに含有されているアルミニウムの原子数は、ゼオライト中の酸点の量と相関性があるが、それから算出される「 $(AM/AI)/(1-TM/AI)$ 」の値によって、遷移元素及び典型元素等に由来するイオンにイオン交換されていないゼオライト中の酸点の割合を把握することができるのである。なお、「 AM 」、「 TM 」、「 AI 」の値は、例えば触媒を強酸等で全量溶解させて、その溶液を誘導結合プラズマ質量分析法（ $ICP-MASS$ ）等で分析することで決定することができる。また、より簡易的な方法として、ゼオライト、典型元素、遷移元素の仕込量から決定することも挙げられる。

遷移元素はこのゼオライトの酸点と相互作用することにより、触媒活性を発現すると考えられる。ただし、 AI よりも過剰量使用しても、活性発現の効果がなくなるばかりでなく、 AI との相互作用がより大きくなり、ゼオライト中の AI 原子を格子外に脱落させてしまうことがあり、 AI 原子数を上回らない当量の範囲で使用すべきである（上記式中の分母はマイナスにならないように）。一方、遷移元素と相互使用しない AI は酸点として残っており、この酸点により副反応が生起し、特に反応初期の選択率や触媒寿命に対して悪影響を与える。そのために、この酸点は中和しておくことが望ましい

。

典型元素を用いれば、ほぼゼオライト中の酸点とイオン交換により、酸点を中和できるので、この酸点を反応に影響を与えない程度に、一部を中和しておくことが望ましい。一方で酸点よりも過剰に使用した場合には活性が低下してしまうので、過剰量の使用は避けたほうがよい。

そこで、「 $(AM/AI)/(1-TM/AI)$ 」の値は、好ましくは0.1以上、より好ましくは0.2以上であり、好ましくは0.9以下、より好ましくは0.8以下である。上記範囲内であると、ゼオライト中の酸点が適度に残存していることになり、より効率良くオリゴシランを製造することができる。

[0021] 触媒が不均一系触媒の場合、周期表第13族典型元素を含有してもよい。なお、触媒における周期表第13族典型元素の状態や組成は特に限定されないが、表面が酸化されていてもよい金属（単体金属、合金）の状態、金属酸化物（単一の金属酸化物、複合金属酸化物）の状態が挙げられる。また、触媒が担体を含む不均一系触媒の場合、担体の表面（外表面及び／又は細孔内）に金属酸化物の状態で担持されているもの、イオン交換や複合化で内部（担体骨格）に周期表第13族典型元素が導入されているものが挙げられる。周期表第13族典型元素を含有することによっても、初期のシランの転化率を抑えて過剰な消費を抑制するとともに、初期のジシランの選択率を高くすることができる。また、初期のシランの転化率を抑えることで、触媒寿命をより長くすることもできるものと言える。

第13族典型元素としては、アルミニウム（Al）、ガリウム（Ga）、インジウム（In）、タリウム（Tl）が挙げられる。

触媒への周期表第13族典型元素の配合方法としては、周期表第1族典型元素等の場合と同様である。

[0022] 触媒が不均一系触媒の場合、触媒における周期表第13族典型元素の含有量（前述の遷移元素、前述の典型元素、及び周期表第13族典型元素を含有した状態の担体の質量に対して）は、好ましくは0.01質量%以上、より

好ましくは0.05質量%以上、さらに好ましくは0.1質量%以上、特に好ましくは0.5質量%以上、より特に好ましくは1.0質量%以上、最も好ましくは2.1質量%以上であり、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、さらに好ましくは4質量%以下である。上記範囲内であると、より効率良くオリゴシランを製造することができる。

[0023] 触媒は、下記(i)の条件を満たすものであることが好ましく、下記(i)及び(ii)の条件を満たすものであることがより好ましく、下記(i)～(iii)の全ての条件を満たすものであることがさらに好ましく、下記(i)～(iv)の全ての条件を満たすものであることが特に好ましい。これらの条件を満たすものであると、より効率良くオリゴシランを製造することができる。また、工業的に実施する上では(v)の条件を満たすことが好ましい。

(i) 担体を含む不均一系触媒であり、担体の表面及び／又は内部に遷移元素を含有する。

(ii) 担体が短径0.43nm以上、長径0.69nm以下の細孔を有するゼオライトである。

(iii) 担体を含む不均一系触媒であり、担体の表面及び／又は内部に典型元素を含有する。

(iv) 遷移元素の総含有量及び典型元素の総含有量（遷移元素及び典型元素を含有した状態のゼオライトに対して）が、下記式(1)の条件を満たす量である。

[数4]

$$0.1 \leq \frac{AM/AI}{1 - TM/AI} \leq 0.9 \quad \dots (1)$$

(式(1)中、AM/AIは前記ゼオライトに含有されている前記典型元素の総原子数を前記ゼオライトに含有されているアルミニウムの原子数で除した原子比を、TM/AIは前記ゼオライトに含有されている遷移元素の総原子数を前記ゼオライトに含有されているアルミニウムの原子数で除した原子

比を表す。)

(v) 粉体状担体を球状又は円柱状の成型体にしたものであり、アルミナの含有量が10質量%以上30質量%以下である。

[0024] 反応工程に使用する反応器、操作手順、反応条件等は特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。以下、反応器、操作手順、反応条件等について具体例を挙げて説明するが、これらの内容に限定されるものではない。

反応器は、図1(a)に示されるような回分反応器、図1(b)に示されるような連続槽型反応器、図1(c)に示されるような連続管型反応器の何れのタイプの反応器を使用してもよい。

[0025] 操作手順は、例えば回分反応器を用いる場合、乾燥させた本発明に係るゼオライトを反応器内に設置し、反応器内の空気を減圧ポンプ等を利用して除去した後、ヒドロシラン等を投入して密閉し、反応器内を反応温度まで昇温して反応を開始する方法が挙げられる。

一方、連続槽型反応器又は連続管型反応器を用いる場合、乾燥させた本発明に係るゼオライトを反応器内に設置し、反応器内の空気を減圧ポンプ等を利用して除去した後、ヒドロシラン等を流通させ、反応器内を反応温度まで昇温して反応を開始する方法が挙げられる。

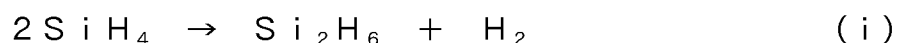
[0026] 反応温度は、好ましくは100℃以上、より好ましくは150℃以上、さらに好ましくは200℃以上であり、好ましくは450℃以下、より好ましくは400℃以下、さらに好ましくは350℃以下である。上記範囲内であると、より効率良くオリゴシランを製造することができる。なお、反応温度は、図2(a)に示されるように、反応工程中において一定に設定するほか、図2(b1)、(b2)に示されるように、反応開始温度を低めに設定し、反応工程中において昇温させても、或いは図2(c1)、(c2)に示されるように、反応開始温度を高めに設定し、反応工程中において降温させてもよい(反応温度の昇温は、図2(b1)に示されるように連続的であっても、図2(b2)に示されるように段階的であってもよい。同様に反応温度

の降温は、図2（c1）に示されるように連続的であっても、図2（c2）に示されるように段階的であってもよい。）。特に反応開始温度を低めに設定し、反応工程中において反応温度を昇温させることが好ましい。反応開始温度を低めに設定することによって、本発明に係るゼオライト等の劣化が抑制され、より効率良くオリゴシランを製造することができる。反応温度を昇温させる場合の反応開始温度は、好ましくは50℃以上、より好ましくは100℃以上、さらに好ましくは150℃以上であり、好ましくは350℃以下、より好ましくは300℃以下、さらに好ましくは250℃以下である。

[0027] 反応器には、ヒドロシラン及び本発明に係るゼオライト以外の化合物を投入又は流通させてもよい。ヒドロシラン及び本発明に係るゼオライト以外の化合物としては、水素ガス、ヘリウムガス、窒素ガス、アルゴンガス等のガスやシリカ、水素化チタンなどのヒドロシランに対してほとんど反応性の無い固形物等が挙げられるが、特に水素ガスの存在下で行われることが好ましい。水素ガスの存在下であると、ゼオライト等の劣化が抑制されて、長時間安定的にオリゴシランを製造することができる。

ヒドロシランの脱水素縮合によって、下記反応式（i）に示されるようにジシラン（ Si_2H_6 ）が生成することになるが、生成したジシランの一部は下記反応式（ii）に示されるようにテトラヒドロシラン（ SiH_4 ）とジヒドロシリレン（ SiH_2 ）に分解されるものと考えられる。さらに生成したジヒドロシリレンは、下記反応式（iii）に示されるように重合して固体状のポリシラン（ Si_nH_{2n} ）となり、このポリシランがゼオライトの表面に吸着して、ヒドロシランの脱水素縮合活性が低下するためにジシランを含むオリゴシランの収率が低下するものと考えられる。

一方、水素ガスが存在すると、下記反応式（iv）に示されるようにジヒドロシリレンからテトラヒドロシランが生成し、ポリシランの生成が抑制されるため、長時間安定的にオリゴシランを製造することができるものと考えられる。





なお、反応器内は、水分が極力含まれないことが好ましい。例えば、反応前にゼオライトや反応器を十分に乾燥させたりすることが好ましい。

[0028] 反応圧力は、絶対圧力で好ましくは0.1 MPa以上、より好ましくは0.15 MPa以上、さらに好ましくは0.2 MPa以上であり、好ましくは1000 MPa以下、より好ましくは500 MPa以下、さらに好ましくは100 MPa以下である。なお、ヒドロシランの分圧は、好ましくは0.0001 MPa以上、より好ましくは0.0005 MPa以上、さらに好ましくは0.001 MPa以上であり、好ましくは通常100 MPa以下、より好ましくは50 MPa以下、さらに好ましくは10 MPa以下である。上記範囲内であると、より効率良くオリゴシランを製造することができる。

反応工程が水素ガスの存在下で行われる場合の水素ガスの分圧は、好ましくは0.01 MPa以上、より好ましくは0.03 MPa以上、さらに好ましくは0.05 MPa以上であり、好ましくは10 MPa以下、より好ましくは5 MPa以下、さらに好ましくは1 MPa以下である。上記範囲内であると、長時間安定的にオリゴシランを製造することができる。

[0029] 連続槽型反応器又は連続管型反応器を用いる場合、流通させるヒドロシランの流量は、触媒との接触時間が短いと転化率が低くなりすぎるし、あまりに長いとポリシランが生成しやすくなるので、接触時間が0.01秒から30分になるようにしたほうがよい。この場合、本発明に係るゼオライト1.0 gに対して、ガスマスフローで設定した流量（1分間に流通させるテトラヒドロシランガスの標準状態（0℃-1atm）での体積換算量）は好ましくは0.01 mL/分以上、より好ましくは0.05 mL/分以上、さらに好ましくは0.1 mL/分以上であり、好ましくは1000 mL/分以下、より好ましくは500 mL/分以下、さらに好ましくは100 mL/分以下である。上記範囲内であると、より効率良くオリゴシランを製造することがで

きる。また、オートクレーブ等により回分式で反応を行う場合にも、長時間にわたり反応を行うとポリシランができやすくなるし、あまりに短時間では反応転化率が低くなりすぎるので、反応時間は1分から1時間、より好ましくは5分から30分程度にしたほうがよい。

反応工程が水素ガスの存在下で行われる場合の流通させる水素ガスの流量は、本発明に係るゼオライト1.0gに対して、ガスマスフローで設定した流量（1分間に流通させるテトラヒドロシランガスの標準状態（0°C-1atm）での体積換算量）は好ましくは0.01mL/分以上、より好ましくは0.05mL/分以上、さらに好ましくは0.1mL/分以上であり、好ましくは100mL/分以下、より好ましくは50mL/分以下、さらに好ましくは10mL/分以下である。上記範囲内であると、長時間安定的にオリゴシランを製造することができる。

[0030] <触媒>

ヒドロシランの脱水素縮合反応を、前述の遷移元素の存在下で行うことにより、オリゴシランを効率良く製造できること前述したが、ヒドロシランを脱水素縮合させてオリゴシランを生成する脱水素縮合用の触媒であって、周期表第3族遷移元素、第4族遷移元素、第5族遷移元素、第6族遷移元素、及び第7族遷移元素からなる群より選択される少なくとも1種の遷移元素を含有することを特徴とする触媒も本発明の一態様である。

なお、触媒の詳細については、<オリゴシランの製造方法>で説明したものと同様であり、詳しい説明は省略するものとする。

[0031] <触媒の製造方法>

ヒドロシランを脱水素縮合させてオリゴシランを生成する脱水素縮合用の触媒として、担体を含む不均一系触媒で、担体の表面及び／又は内部に遷移元素を含有する触媒が好ましいことを前述したが、かかる触媒を製造することができる触媒の製造方法、即ち、下記の担体準備工程、遷移元素導入工程、及び遷移元素加熱工程を含むことを特徴とする触媒の製造方法も本発明の一態様（以下、「触媒の製造方法」と略す場合がある。）である。

担体準備工程：担体を準備する工程

遷移元素導入工程：担体準備工程で準備した担体に周期表第3族遷移元素、第4族遷移元素、第5族遷移元素、第6族遷移元素、及び第7族遷移元素からなる群より選択される少なくとも1種の遷移元素を含有させる工程

遷移元素加熱工程：遷移元素導入工程を経た前駆体を加熱する工程

なお、製造される触媒の詳細については、＜オリゴシランの製造方法＞で説明したものと同様であり、詳しい説明は省略するものとする。

以下、「担体準備工程」、「遷移元素導入工程」、「遷移元素加熱工程」等について詳細に説明する。

[0032] 担体準備工程は、使用する担体を準備するものであれば、具体的な方法は特に限定されず、担体入手しても、自ら担体を調製してもよい。

担体の具体的種類は、前述したようにシリカ、アルミナ、チタニア、ゼオライト、活性炭、リン酸アルミニウム等が挙げられるが、使用する担体は1種類に限られず、2種類以上を混ぜ合わせて使用してもよい。

担体は、粉体を球状又は円柱状に成型した成形体の形態であってもよく、粉体を成形するためにアルミナや粘土化合物等のバインダーを使用してもよい。バインダーとしてアルミナを使用する場合のアルミナの含有量（アルミナ、遷移元素及び後述する典型元素を含まない（元の粉状の）担体100質量部に対して）は、好ましくは2質量部以上、より好ましくは5質量部以上、さらに好ましくは10質量部以上であり、好ましくは50質量部以下、より好ましくは40質量部以下、さらに好ましくは30質量部以下である。上記範囲内であると、担体強度を保ちながら触媒活性への悪影響を抑えることができる。

[0033] 遷移元素導入工程は、担体準備工程で準備した担体に周期表第3族遷移元素、第4族遷移元素、第5族遷移元素、第6族遷移元素、及び第7族遷移元素からなる群より選択される少なくとも1種の遷移元素を含有させる工程であるが、遷移元素を含有させる方法は特に限定されず、前述のように含浸法、イオン交換法、蒸着法等の公知の方法を適宜利用することができる。具体

的には、遷移元素の前駆体化合物を溶解させた水溶液に担体を接触させる方法が挙げられる。以下、水溶液に担体を接触させる方法における詳細な条件を説明する。

タングステン (W) を含有させる場合の前駆体化合物としては、タングステン酸アンモニウム五水和物 ($(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、リンタングステン酸、ケイタングステン酸等が挙げられる。

バナジウム (V) を含有させる場合の前駆体化合物としては、オキシ硫酸バナジウム ($\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=3\sim 4$))、オキシシュウ酸バナジウム ($\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 等が挙げられる。

モリブデン (Mo) を含有させる場合の前駆体化合物としては、セモリブデン酸六アンモニウム四水和物 ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸等が挙げられる。

クロム (Cr) を含有させる場合の前駆体化合物としては、クロム酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$)、アセチルアセトンクロム(III)、ピリジン-2-カルボン酸クロム(III)等が挙げられる。

ニオブ (Nb) を含有させる場合の前駆体化合物としては、シュウ酸ニオブアンモニウム塩 ($(\text{NH}_4)[\text{Nb}(\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$)、ペントキス(シュウ酸水素)ニオブ(V)(n 水和物) $[\text{Nb}(\text{HC}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ 等が挙げられる。

水溶液における遷移元素の前駆体化合物の濃度は、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、さらに好ましくは0.5質量%以上であり、好ましくは通常30質量%以下、より好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。

水溶液の温度は、好ましくは通常5℃以上、より好ましくは10℃以上、さらに好ましくは15℃以上であり、好ましくは80℃以下、より好ましくは60℃以下、さらに好ましくは50℃以下である。

担体と水溶液の接触(含浸)時間は、好ましくは10分以上、より好ましくは30分以上、さらに好ましくは1時間以上であり、含浸時間が長くても

それほど悪影響は与えないが触媒の生産効率の点から好ましくは2日以下、より好ましくは1日以下、さらに好ましくは12時間以下である。

[0034] 遷移元素加熱工程は、遷移元素導入工程を経た前駆体を加熱する工程であるが、加熱温度等の条件について、以下詳細に説明する。

遷移元素加熱工程の加熱温度は、用いる担体の耐熱性に応じて500℃～1100℃の範囲で設定することができる。好ましくは600℃以上、より好ましくは700℃以上、さらに好ましくは750℃以上、特に好ましくは800℃以上であり、好ましくは1100℃以下、より好ましくは1000℃以下、さらに好ましくは950℃以下である。加熱時間としては所定の温度に到達してから、好ましくは30分以上、24時間以内であり、より好ましくは1時間以上、12時間以内である。前記範囲内であると、活性のより高い触媒を製造することができる。

なお、担体がゼオライトである場合の遷移元素加熱工程の加熱温度は、好ましくは500℃以上、より好ましくは600℃以上、さらに好ましくは700℃以上であり、好ましくは1000℃以下、より好ましくは900℃以下、さらに好ましくは800℃以下である。

ただし、ゼオライトの種類によっては、適用できる温度が異なることがあり、例えば担体がZSM-5、ZSM-22である場合の遷移元素加熱工程の加熱温度は、好ましくは700℃以上、より好ましくは750℃以上、さらに好ましくは800℃以上であり、好ましくは1050℃以下、より好ましくは1000℃以下、さらに好ましくは950℃以下である。

また、担体がベータである場合の遷移元素加熱工程の加熱温度は、好ましくは500℃以上、より好ましくは600℃以上、さらに好ましくは700℃以上であり、好ましくは1000℃以下、より好ましくは900℃以下、さらに好ましくは800℃以下である。

遷移元素加熱工程を実施する雰囲気は、通常大気雰囲気である。

[0035] 触媒の製造方法は、前述の遷移元素導入工程及び遷移元素加熱工程を含むものであればその他については特に限定されないが、触媒が周期表第1族典

型元素及び第2族典型元素からなる群より選択される少なくとも1種の典型元素を含有する触媒である場合、下記の典型元素導入工程及び典型元素加熱工程を含むことが好ましい。

典型元素導入工程：担体に周期表第1族典型元素及び第2族典型元素からなる群より選択される少なくとも1種の典型元素を含有させる工程

典型元素加熱工程：典型元素導入工程を経た前駆体を加熱する工程

以下、「典型元素導入工程」、「典型元素加熱工程」等について詳細に説明する。

[0036] 典型元素導入工程は、担体に周期表第1族典型元素及び第2族典型元素からなる群より選択される少なくとも1種の典型元素を含有させる工程であるが、典型元素を含有させる方法は特に限定されず、含浸法、イオン交換法等の公知の方法を適宜利用することができる。具体的には、典型元素の前駆体化合物を溶解させた水溶液に担体を接触させる方法が挙げられる。以下、水溶液に担体を接触させる方法における詳細な条件を説明する。

カリウム (K) を含有させる場合の前駆体化合物としては、硝酸カリウム (KNO_3)、水酸化カリウム (KOH)、炭酸カリウム (K_2CO_3)、硫酸カリウム (K_2SO_4)、酢酸カリウム (KOCOCH_3) 等が挙げられる。

バリウム (Ba) を含有させる場合の前駆体化合物としては、塩化バリウム (BaCl_2)、硝酸バリウム ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)、水酸化バリウム ($\text{Ba}(\text{OH})_2$)、酢酸バリウム ($\text{Ba}(\text{OCOCH}_3)_2$) 等が挙げられる。

セシウム (Cs) を含有させる場合の前駆体化合物としては、硝酸セシウム (CsNO_3)、水酸化セシウム (CsOH)、炭酸セシウム (Cs_2CO_3)、酢酸セシウム (CsOCOCH_3) 等が挙げられる。

水溶液における典型元素の前駆体化合物の濃度は、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは1質量%以上、さらに好ましくは3質量%以上であり、好ましくは50質量%以下、より好ましくは30質量%以下、さらに好ましくは20質量%以下である。

水溶液の温度は、好ましくは5℃以上、より好ましくは10℃以上、さら

に好ましくは15℃以上であり、好ましくは80℃以下、より好ましくは60℃以下、さらに好ましくは50℃以下である。

担体と水溶液の接触（含浸）時間は、好ましくは10分以上、より好ましくは30分以上、さらに好ましくは1時間以上であり、含浸時間が長くてもそれほど悪影響は与えないが触媒の生産効率の点から好ましくは2日以下、より好ましくは1日以下、さらに好ましくは12時間以下である。

[0037] 典型元素加熱工程は、典型元素導入工程を経た前駆体を加熱する工程であるが、加熱温度、雰囲気等について、以下詳細に説明する。

典型元素加熱工程の加熱温度は、通常乾燥できる温度であるが、好ましくは100℃以上、より好ましくは110℃以上であり、好ましくは1000℃以下、より好ましくは900℃以下、さらに好ましくは700℃以下、特に好ましくは500℃以下である。加熱時間としては所定の温度に到達してから、好ましくは30分以上、24時間以内であり、より好ましくは1時間以上、12時間以内である。前記範囲内であると、活性のより高い触媒を製造することができる。

典型元素加熱工程を実施する雰囲気は、通常大気雰囲気である。

[0038] 触媒の製造方法は、前述の担体準備工程、遷移元素導入工程、及び遷移元素加熱工程を含むものであれば、その他については特に限定されないが、担体準備工程等を行う順番としては、下記の実施形態1～3が挙げられる。

・実施形態1：担体準備工程、遷移元素導入工程、遷移元素加熱工程の順番で実施。

・実施形態2：担体準備工程、遷移元素導入工程、遷移元素加熱工程、典型元素導入工程、典型元素加熱工程の順番で実施。

・実施形態3：担体準備工程、典型元素導入工程、典型元素加熱工程、遷移元素導入工程、遷移元素加熱工程の順番で実施。

なお、遷移元素導入工程等の実施回数は、それぞれ1回に限られず、2回以上行ってもよい。

実施例

[0039] 以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。なお、実施例及び比較例は、図3に示される反応装置（概念図）の反応管内の固定床にゼオライトを固定して、ヘリウムガス等で希釈したテトラヒドロシランを含む反応ガスを流通させることにより行った。生成したガスは、株式会社島津製作所社製ガスクロマトグラフGC-17Aを用いて、TCD（熱伝導度検出器）で分析を行った。また、GCで検出できなかった場合（検出限界以下）は、収率は0%と表記した。ジシラン等の定性分析は、MASS（質量分析計）で行った。なお、図3のフィルター10は、反応ガスサンプルリング用ではあるが、実施例では特に冷却等を行いサンプリングするような操作はせず、直接反応ガスをガスクロマトグラフに導入して分析した。本評価に使用した反応装置は試験、研究用であるため、生成物を安全な形で系外に排出するための除外装置13を装備している。

使用したゼオライトの細孔は、以下の通りである。

・ Zeolite Y（Y型ゼオライト）（構造コード：FAU H-Y型ゼオライト、Na-Y型ゼオライト等を含む）：

＜111＞短径0.74nm、長径0.74nm

・ ZSM-5（構造コード：MFI H-ZSM-5、NH₄-ZSM-5等を含む。）：

＜100＞短径0.51nm、長径0.55nm

＜010＞短径0.53nm、長径0.56nm

・ ZSM-22（構造コード：TON）：

＜001＞短径0.46nm、長径0.57nm

・ Beta（ベータ）（構造コード：BEA）：

＜100＞短径0.66nm、長径0.67nm

＜001＞短径0.56nm、長径0.56nm

・ ホーモルデナイト（構造コード：MOR）：

$\langle 001 \rangle$ 短径 0.65 nm、長径 0.70 nm

$\langle 010 \rangle$ 短径 0.34 nm、長径 0.48 nm

$\langle 001 \rangle$ 短径 0.26 nm、長径 0.57 nm

・ H-フェリエライト (構造コード: FER) :

$\langle 001 \rangle$ 短径 0.42 nm、長径 0.54 nm

$\langle 010 \rangle$ 短径 0.35 nm、長径 0.48 nm

なお、細孔の短径、長径の数値は、「<http://www.jaz-online.org/introduction/qanda.html>」、及び「ATLAS OF ZEOLITE FRAMEWORK TYPES, Ch. Baerlocher, L.B. McCusker and D.H. Olson, Sixth Revised Edition 2007, published on behalf of the structure Commission of the international Zeolite Association」に記載されているものである。

[0040] [周期表第3族遷移元素等担持シリカの調製]

<調製例1: タングステン (W) 担持シリカの調製>

ビーズ状シリカ (富士シリシア製: 製品名 Q-10) 10 g に、 $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.14 g (W換算で1質量%担持に相当) を蒸留水 10 g に溶解させた水溶液を加えて、1時間混合した。その後、110℃で4時間大気雰囲気下で乾燥させた後、900℃で2時間大気雰囲気下で焼成して、粉体状のW1質量%担持シリカを得た。なお、この場合の担持量は使用した原料ゼオライト1質量部に対する外数としての質量% (1質量%なら原料ゼオライト100質量部に対してW1質量部の意) である。

[0041] [周期表第3族遷移元素等担持ゼオライトの調製]

<調製例2: タングステン (W) 担持ゼオライトの調製1>

H-Y型ゼオライト (シリカ/アルミナ比=5.5、東ソー製 触媒学会 参照触媒: JRC-Z-HY5.5) 10 g に、 $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.14 g (W換算で1質量%担持に相当) を加熱した蒸留水 10 g に溶解させた水溶液を加えて、加熱しながら1時間混合した。その後、110℃で4時間大気雰囲気下で乾燥させた後、900℃で2時間大気雰囲気下で焼成して、粉体状のW1質量%担持Y型ゼオライトを得た。

[0042] <調製例3：タングステン（W）担持ゼオライトの調製>

$\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ （シリカ／アルミナ比＝23、東ソー製：製品名 HSZ-800タイプ820NHA）20gに、 $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.28g（W換算で1質量％担持に相当）を加熱した蒸留水20gに溶解させた水溶液を加えて、加熱しながら1時間混合した。その後、110℃で4時間大気雰囲気下で乾燥させた後、900℃で2時間大気雰囲気下で焼成して、粉体状のW1質量％担持ZSM-5（シリカ／アルミナ比＝23）を得た。

[0043] <調製例4：モリブデン（Mo）担持ゼオライトの調製>

$\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ （シリカ／アルミナ比＝23、東ソー製：製品名 HSZ-800タイプ820NHA）20gに、蒸留水20g、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.37g（Mo換算で1質量％担持に相当）を加えて、室温で1時間混合した。その後、110℃で4時間大気雰囲気下で乾燥させた後、900℃で2時間大気雰囲気下で焼成して、粉体状のMo1質量％担持ZSM-5（シリカ／アルミナ比＝23）を得た。

[0044] <調製例5：バナジウム（V）担持ゼオライトの調製>

$\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ （シリカ／アルミナ比＝23、東ソー製：製品名 HSZ-800タイプ820NHA）20gに、 $\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ $n=3\sim 4$ ）0.89g（V換算で1質量％担持に相当）を加熱した蒸留水20gに溶解させた水溶液を加えて、加熱しながら1時間混合した。その後、110℃で4時間大気雰囲気下で乾燥させた後、900℃で2時間大気雰囲気下で焼成して、粉体状のV1質量％担持ZSM-5（シリカ／アルミナ比＝23）を得た。

[0045] <調製例6：チタン（Ti）担持ゼオライトの調製>

$\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ （シリカ／アルミナ比＝23、東ソー製：製品名 HSZ-800タイプ820NHA）20gに、塩化チタン水溶液（Ti16質量％含有）1.2g（Ti換算で1質量％担持に相当）を蒸留水20gで希釈した水溶液を加えて、加熱しながら1時間混合した。その後、110℃で4

時間大気雰囲気下で乾燥させた後、900℃で2時間大気雰囲気下で焼成して、粉体状のTi1質量%担持ZSM-5（シリカ／アルミナ比＝23）を得た。

[0046] [遷移元素非含有シリカの調製]

＜調製例7：遷移元素非含有シリカの調製＞

ビーズ状シリカ（富士シリシア製：製品名 Q-10）10gを700℃で2時間大気雰囲気下で焼成して、焼成シリカを得た。

[0047] [遷移元素非含有ゼオライトの調製]

＜調製例8：遷移元素非含有ゼオライトの調製1＞

H-Y型ゼオライト（シリカ／アルミナ比＝5.5、東ソー製 触媒学会参照触媒：JRC-Z-HY5.5）10gを110℃で4時間大気雰囲気下で乾燥させた後、900℃で2時間大気雰囲気下で焼成して、焼成したY型ゼオライトを得た。

[0048] ＜調製例9：遷移元素非含有ゼオライトの調製2＞

NH₄-ZSM-5（シリカ／アルミナ比＝23、東ソー製：製品名 HSZ-800タイプ820NHA）20gを110℃で4時間大気雰囲気下で乾燥させた後、900℃で2時間大気雰囲気下で焼成して、粉体状の遷移元素非含有のZSM-5（シリカ／アルミナ比＝23）を得た。

[0049] [周期表第1族典型元素等及び周期表第3族遷移元素等担持ゼオライトの調製]

＜調製例10：K含有モリブデン（Mo）担持ゼオライトの調製＞

調製例4で調製したMo1質量%担持ZSM-5（シリカ／アルミナ比＝23）5gに蒸留水5g、KNO₃ 0.32g（K換算で2.4質量%担持に相当）を加えて、室温で1時間混合した。その後、110℃で4時間大気雰囲気下で乾燥させた後、900℃で2時間大気雰囲気下で焼成して、Kが2.4質量%含有されたMo1質量%担持ZSM-5（シリカ／アルミナ比＝23）を得た。なお、得られたK含有モリブデン（Mo）担持ZSM-5について、下記式（1）中の「 $(AM/AI)/(1-TM/AI)$ 」の値を

計算した結果、0.49となった（ZSM-5のシリカ／アルミナ比から「Al」は1.35 mol/kgと、Kの含有量から「AM」は0.61 mol/kgと、Moの含有量（10 g/1.0 kg担体）から「TM」は0.10 mol/kgと計算した。）。また、Kの総含有量の分析を行ったところ、2.1質量%であった（Kの分析値は内数）。なお、本分析はICP発光分光分析法（装置名：analytikjena PQ9000（メーカー；アナリティクイェナ））を用いて以下の手順で行った。

試料をメノウ乳鉢で粉砕後（粉砕操作は工程を一定にするため粉末試料についても実施した。）、0.02 gを白金ルツボ内で精秤した。これに過酸化ナトリウム0.50 g、メタほう酸リチウム0.50 gを加えて熔融した。融成物はHF及びHNO₃を加えて白金ルツボから剥離させ、超純水を加えて溶解した。これを250 mLに定容し、ICP発光法で分析した。一連の分析は各水準に対し、n = 2で実施し、各々の分析値と平均値を求めた。

[数5]

$$0.1 \leq \frac{AM/Al}{1 - TM/Al} \leq 0.9 \quad \dots (1)$$

[0050] <調製例11：K含有タングステン（W）担持ゼオライトの調製>

調製例3で調製したW1質量%担持ZSM-5（シリカ／アルミナ比＝23）5 gに蒸留水5 g、KNO₃ 0.32 g（K換算で2.4質量%担持に相当）を加えて、室温で1時間混合した。その後、110℃で4時間大気雰囲気下で乾燥させた後、900℃で2時間大気雰囲気下で焼成して、Kが2.4質量%含有されたW1質量%担持ZSM-5（シリカ／アルミナ比＝23）を得た。なお、得られたK含有タングステン（W）担持ZSM-5について、式（1）中の「（AM／Al）／（1－TM／Al）」の値を計算した結果、0.69となった。同様に、Kの総含有量は2.1質量%であった。

[0051] <調製例12：Ba含有モリブデン（Mo）担持ゼオライトの調製>

調製例4で調製したMo1質量%担持ZSM-5（シリカ／アルミナ比＝23）5 gに蒸留水5 g、BaCl₂ 0.19 g（Ba換算で2.4質量%

担持に相当)を加えて、室温で1時間混合した。その後、110℃で4時間大気雰囲気下で乾燥させた後、900℃で2時間大気雰囲気下で焼成して、Baが2.4質量%含有されたMo1質量%担持ZSM-5（シリカ／アルミナ比＝23）を得た。なお、得られたBa含有モリブデン（Mo）担持ZSM-5について、式（1）中の「 $(AM/AI) / (1 - TM/AI)$ 」の値を計算した結果、0.14となった。Baの総含有量は2.3質量%であった。

[0052] <調製例13：Cs含有モリブデン（Mo）担持ゼオライトの調製>

調製例4で調製したMo1質量%担持ZSM-5（シリカ／アルミナ比＝23）5gに蒸留水5g、CsNO₃ 0.18g（Cs換算で2.4質量%担持に相当)を加えて、室温で1時間混合した。その後、110℃で4時間大気雰囲気下で乾燥させた後、900℃で2時間大気雰囲気下で焼成して、Csが2.4質量%含有されたMo1質量%担持ZSM-5（シリカ／アルミナ比＝23）を得た。なお、得られたCs含有モリブデン（Mo）担持ZSM-5について、式（1）中の「 $(AM/AI) / (1 - TM/AI)$ 」の値を計算した結果、0.15となった。Csの総含有量は2.1質量%であった。

[0053] <調製例14：K含有モリブデン（Mo）担持ゼオライトの調製>

調製例4で調製したMo1質量%担持ZSM-5（シリカ／アルミナ比＝23）5gに蒸留水5g、KNO₃ 0.64g（K換算で4.9質量%担持に相当)を加えて、室温で1時間混合した。その後、110℃で4時間大気雰囲気下で乾燥させた後、900℃で2時間大気雰囲気下で焼成して、Kが4.9質量%含有されたMo1質量%担持ZSM-5（シリカ／アルミナ比＝23）を得た。なお、得られたK含有モリブデン（Mo）担持ZSM-5について、式（1）中の「 $(AM/AI) / (1 - TM/AI)$ 」の値を計算した結果、1.0となった。Kの総含有量は4.6質量%であった。

[0054] <調製例15：モリブデン（Mo）担持ゼオライトの調製>

NH₄-ZSM-5（シリカ／アルミナ比＝40、東ソー製：製品名 HS

Z-800タイプ840NHA) 20 gに、蒸留水20 g、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.185 g (Mo換算で0.5質量%担持に相当)を加えて、室温で1時間混合した。その後、110℃で4時間大気雰囲気下で乾燥させた後、900℃で2時間大気雰囲気下で焼成して、粉体状のMo 0.5質量%担持ZSM-5 (シリカ/アルミナ比=40)を得た。

[0055] <調製例16: Ba含有モリブデン (Mo) 担持ゼオライトの調製>

調製例15で調製したMo 0.5質量%担持ZSM-5 (シリカ/アルミナ比40) 5 gに蒸留水10 g、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0.238 g (Ba換算で2.5質量%担持に相当)を加えて、室温で1時間混合した。その後、110℃で4時間大気雰囲気下で乾燥させた後、900℃で2時間大気雰囲気下で焼成して、Baが2.4質量%含有されたMo 0.5質量%担持ZSM-5 (シリカ/アルミナ比=40)を得た。なお、得られたBa含有モリブデン (Mo) 担持ZSM-5について、式(1)中の「 $(\text{AM}/\text{Al}) / (1 - \text{TM}/\text{Al})$ 」の値を計算した結果、0.24となった。Baの総含有量は2.3質量%であった。

[0056] <調製例17: Ba含有モリブデン (Mo) 担持ゼオライトの調製>

$\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ (シリカ/アルミナ比=40、東ソー製: 製品名 HS Z-800タイプ840NHA) 5 gに、蒸留水10 g、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0.238 g (Ba換算で2.4質量%担持に相当)を加えて、室温で1時間混合した。その後、250℃で2時間大気雰囲気下で乾燥させた。乾燥後、蒸留水5 g、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.046 g (Mo換算で0.5質量%担持に相当)を加えて、室温で1時間混合した。その後、110℃で4時間大気雰囲気下で乾燥させた後、900℃で2時間大気雰囲気下で焼成して、粉体状のBaが2.4質量%含有されたMo 0.5質量%担持ZSM-5 (シリカ/アルミナ比=40)を得た。なお、得られたBa含有モリブデン (Mo) 担持ZSM-5について、式(1)中の「 $(\text{AM}/\text{Al}) / (1 - \text{TM}/\text{Al})$ 」の値を計算した結果、0.24となった。Baの総含有量は2.3質量%であった。

[0057] <調製例 18 : モリブデン (Mo) 担持ペレット状ゼオライトの調製>

ペレット状の H-ZSM-5 (シリカ/アルミナ比=23、東ソー製:製品名 HSZ 品種 822HOD3A、アルミナ 18~22 質量%含有 (SDS 記載値)) 20 g に、蒸留水 20 g、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.37 g (Mo 換算で 1 質量%担持に相当)を加えて、室温で 1 時間混合した。その後、110℃で 4 時間大気雰囲気下で乾燥させた後、700℃で 2 時間大気雰囲気下で焼成して、Mo 1 質量%担持 ZSM-5 (ペレット状)を得た。

[0058] <調製例 19 : モリブデン (Mo) 担持ペレット状ゼオライトの調製>

ペレット状の H-ZSM-5 (シリカ/アルミナ比=23、東ソー製:製品名 HSZ 品種 822HOD3A、アルミナ 18~22 質量%含有 (SDS 記載値)) 14.2 g に、蒸留水 10 g、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.131 g (Mo 換算で 0.5 質量%担持に相当)を加えて、室温で 1 時間混合した。その後、110℃で 4 時間大気雰囲気下で乾燥させた後、700℃で 2 時間大気雰囲気下で焼成して、Mo 0.5 質量%担持 ZSM-5 (ペレット状)を得た。

[0059] <調製例 20 : Ba 含有モリブデン (Mo) 担持ペレット状ゼオライトの調製>

調製例 19 で調製した Mo 0.5 質量%担持ペレット状 ZSM-5 5 g に蒸留水 10 g、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0.238 g (Ba 換算で 2.4 質量%担持に相当)を加えて、室温で 1 時間混合した。その後、110℃で 4 時間大気雰囲気下で乾燥させた後、700℃で 2 時間焼成して、Ba が 2.4 質量%含有された Mo 0.5 質量%担持 ZSM-5 (ペレット状)を得た。なお、得られた上記 Ba 含有モリブデン (Mo) 担持ペレット状 ZSM-5 について、式 (1) 中の「 $(\text{AM}/\text{Al}) / (1 - \text{TM}/\text{Al})$ 」の値を計算した結果、0.18 (バインダーを 2 割含んでおり、その分を考慮して計算)となった。Ba の総含有量は 2.3 質量%であった。

[0060] <調製例 21 : モリブデン (Mo) 担持ペレット状ゼオライトの調製>

ペレット状のH-ベータ（シリカ／アルミナ比＝17.1、東ソー製：製品名HSZ 品種920HOD1A、アルミナ18～22質量％含有（SDS記載値））20gに、蒸留水20g、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.37g（Mo換算で1質量％担持に相当）を加えて、室温で1時間混合した。その後、大気雰囲気下110℃で4時間大気雰囲気下で乾燥させた後、大気雰囲気下600℃で6時間焼成して、Mo1質量％担持ベータ（ペレット状）を得た。

[0061] ＜調製例22：モリブデン（Mo）担持ペレット状ゼオライトの調製＞

ペレット状のH-モルデナイト（シリカ／アルミナ比＝17.8、東ソー製：製品名HSZ 品種640HOD1A、アルミナ18～22質量％含有（SDS記載値））20gに、蒸留水20g、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.37g（Mo換算で1質量％担持に相当）を加えて、室温で1時間混合した。その後、大気雰囲気下110℃で4時間大気雰囲気下で乾燥させた後、大気雰囲気下600℃で6時間焼成して、Mo1質量％担持モルデナイト（ペレット状）を得た。

[0062] ＜調製例23：モリブデン（Mo）担持ペレット状ゼオライトの調製＞

ペレット状のH-フェリエライト（シリカ／アルミナ比＝18.7、東ソー製：製品名HSZ 品種722HOD1A、アルミナ18～22質量％含有（SDS記載値））20gに、蒸留水20g、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.37g（Mo換算で1質量％担持に相当）を加えて、室温で1時間混合した。その後、大気雰囲気下110℃で4時間大気雰囲気下で乾燥させた後、大気雰囲気下600℃で6時間焼成して、Mo1質量％担持フェリエライト（ペレット状）を得た。

[0063] ＜調製例24：モリブデン（Mo）担持ペレット状ゼオライトの調製＞

ペレット状のH-Y（シリカ／アルミナ比＝6.1、東ソー製：製品名HSZ 品種330HOD1A、アルミナ18～22質量％含有（SDS記載値））20gに、蒸留水20g、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.37g（Mo換算で1質量％担持に相当）を加えて、室温で1時間混合した。その

後、大気雰囲気下 110℃で4時間大気雰囲気下で乾燥させた後、大気雰囲気下 600℃で6時間焼成して、Mo 1 質量%担持 Y (ペレット状)を得た。

[0064] <調製例 25 : モリブデン (Mo) 担持ペレット状ゼオライトの調製>

焼成温度を 700℃から 900℃に変更した以外は調製例 18 と同様に触媒を調製し、Mo 1 質量%担持 ZSM-5 (ペレット状)を得た。

[0065] <調製例 26 : Ba 含有モリブデン (Mo) 担持ペレット状ゼオライトの調製>

ペレット状の H-ZSM-5 (シリカ/アルミナ比=23、東ソー製：製品名 HSZ 品種 822HOD3A、アルミナ 18~22 質量%含有 (SDS 記載値)) 14.2 g に、酢酸バリウム 40 質量%水溶液 (大崎工業株式会社製) 1.78 g (Ba 換算で 2.4 質量%担持に相当)に純水を加え、6.0 ml としたものを含浸し、110℃で2時間乾燥した。この乾燥した担体に $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.261 g (Mo 換算で 1 質量%担持に相当)を含有する水溶液 5.0 ml を用いて含浸させ、1時間風乾に引き続き、110℃で2時間大気雰囲気下で乾燥させた後、900℃で2時間大気雰囲気下で焼成して、Ba が 2.4 質量%含有された Mo 1.0 質量%担持 ZSM-5 (ペレット状)を得た。なお、得られた上記 Ba 含有モリブデン (Mo) 担持ペレット状 ZSM-5 について、式 (1) 中の「 $(\text{AM}/\text{Al}) / (1 - \text{TM}/\text{Al})$ 」の値を計算した結果、0.14 (バインダーを 2 割含んでおり、その分を考慮して計算)となった。

[0066] <調製例 27 : マンガン (Mn) 担持ペレット状ゼオライトの調製>

ペレット状の H-ZSM-5 (シリカ/アルミナ比=23、東ソー製：製品名 HSZ 品種 822HOD3A、アルミナ 18~22 質量%含有 (SDS 記載値)) 20.0 g に、塩化マンガン四水和物 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業株式会社製) 0.72 g (Mn 換算で 1 質量%担持に相当)を 8.4 g の水で溶解した水溶液を含浸させ、1時間風乾に引き続き、110℃で2時間大気雰囲気下で乾燥させた後、700℃で2時間大気雰囲気下で焼成して、Mn 1.0 質量%担持 ZSM-5 (ペレット状)を得た。

[0067] <調製例 28 : バナジウム (V) 担持ペレット状ゼオライトの調製>

ペレット状の H-ZSM-5 (シリカ/アルミナ比=23、東ソー製:製品名 H5Z 品種 822HOD3A、アルミナ18~22質量%含有 (SDS記載値)) 20.0g に、オキシシュウ酸バナジウム V (C_2O_4) $O \cdot nH_2O$ (シュウ酸を約40質量%含有、和光純薬工業株式会社製、純度分析値58.8質量%) 0.88g (V換算で0.84質量%担持に相当)を8.4gの水で溶解した水溶液を含浸させ、1時間風乾に引き続き、110℃で2時間大気雰囲気下で乾燥させた後、900℃で2時間大気雰囲気下で焼成して、V0.8質量%担持ZSM-5 (ペレット状)を得た。

[0068] <調製例 29 : ニオブ (Nb) 担持ペレット状ゼオライトの調製>

ペレット状の H-ZSM-5 (シリカ/アルミナ比=23、東ソー製:製品名 H5Z 品種 822HOD3A、アルミナ18~22質量%含有 (SDS記載値)) 20.0g に、シュウ酸ニオブアンモニウム塩 (NH_4) $[Nb(O)(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ (H. C. Starck社製) 0.46g (Nb換算で1質量%担持に相当)を4.2gの熱水で溶解した水溶液を含浸させ、1時間風乾に引き続き、110℃で2時間大気雰囲気下で乾燥させた後、900℃で2時間大気雰囲気下で焼成して、Nb1.0質量%担持ZSM-5 (ペレット状)を得た。

[0069] <調製例 30 : 酸化モリブデン使用モリブデン (Mo) 担持ペレット状ゼオライトの調製>

ペレット状の H-ZSM-5 (シリカ/アルミナ比=23、東ソー製:製品名 H5Z 品種 822HOD3A、アルミナ18~22質量%含有 (SDS記載値)) 20.0g をビーカーに入れた。酸化モリブデン (和光純薬工業株式会社製) 0.30g (Mo換算で1質量%担持に相当)に水1gを加えて乳鉢で粉碎後、7.4gの水で洗いながら、ゼオライトペレットの入ったビーカーに移し、出来るだけ均一に混ざるように振り混ぜた (酸化モリブデンは水には溶解せず、乳白色のスラリーの状態で混合)。混合したペレットを110℃で2時間大気雰囲気下で乾燥させた後、900℃で2時間大気

雰囲気下で焼成して、酸化モリブデン使用Mo 1.0質量%担持ZSM-5（ペレット状）を得た。

[0070] <調製例31：クロム（Cr）担持粉末状ゼオライトの調製>

粉末状のZSM-22（ACS社製 シリカ／アルミナ比＝65－80ホームページ記載値）2.05gに、クロム酸アンモニウム（ $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ （和光純薬工業株式会社製）0.059g（Cr換算で1質量%担持に相当）を4gの水で溶解した水溶液を含浸させ、1時間風乾に引き続き、110℃で2時間大気雰囲気下で乾燥させた後、700℃で2時間大気雰囲気下で焼成して、Cr 1.0質量%担持ZSM-22（粉末状）を得た。

[0071] [周期表第3族遷移元素等含有触媒存在下におけるオリゴシランの生成]

<実施例1>

調製例1で調製したW 1質量%担持シリカ 1.0gを反応管に設置し、減圧ポンプを使って反応管内の空気を除去した後、ヘリウムガスで置換した。ヘリウムガスを20mL／分の速度で流通させ、200℃に昇温後、1時間流通させた。その後、アルゴンとシランの混合ガス（Ar：20%、 SiH_4 ：80%（体積比））2mL／分と水素ガス2mL／分とヘリウムガス16mL／分をガスミキサーで混合して流通させた。5分後にアルゴンとシランの混合ガスを1mL／分に、水素ガスを1mL／分に、ヘリウムガスを8mL／分に変更し、表1に示すようにそれぞれの時間経過後の反応ガスの組成をガスクロマトグラフで分析し、シランの転化率、ジシランの収率、ジシランの選択率、ジシランの空時収率（STY）を算出した。結果を表1に示す。表中、「接触（滞留）時間」は、反応器内を流通するガスの反応器内滞留時間、すなわち、ヒドロシランと触媒の接触時間である。ジシランの空時収率（STY）は以下の式により算出した。

$$\text{STY} = 1 \text{ 時間当たりのジシランの生成質量} / \text{触媒の体積}$$

[0072]

[表1]

表 1

反応温度 [°C]	時間 [h]	流速[ml/分]				シラン 転化率 [%]	ジシランの 収率 [%]	ジシランの 選択率 [%]	接触(滞留) 時間 [秒]	STY [g/kg/h]
		シラン	Ar	He	H ₂					
200	1	0.8	0.2	8	1	3.1	0.1	4	34	0.1
200	2	0.8	0.2	8	1	2.7	0.1	5	34	0.1
200	3	0.8	0.2	8	1	0.5	0.1	25	34	0.1

[0073] <比較例 1>

調製例 1 で調製した W 1 質量%担持シリカ 1.0 g を調製例 7 で調製した焼成シリカ 1.0 g に変更した以外は実施例 1 と同様の条件で反応させ、表 2 に示すようにそれぞれの時間経過後の反応ガスの組成を実施例 1 同様にガスクロマトグラフで分析し、シランの転化率、ジシランの収率、ジシランの選択率、ジシランの空時収率 (STY) を算出した。結果を表 2 に示す。

[0074] [表2]

表 2

反応温度 [°C]	時間 [h]	流速[ml/分]				シラン 転化率 [%]	ジシランの 収率 [%]	ジシランの 選択率 [%]	接触(滞留) 時間 [秒]	STY [g/kg/h]
		シラン	Ar	He	H ₂					
200	1	0.8	0.2	8	1	2.6	0	0	34	0
200	2	0.8	0.2	8	1	2.5	0	0	34	0
200	3	0.8	0.2	8	1	0.9	0	0	34	0

[0075] <実施例 2>

調製例 1 で調製した W 1 質量%担持シリカ 1.0 g を調製例 2 で調製した W 1 質量%担持 Y 型ゼオライト 1.0 g に変更した以外は実施例 1 と同様の条件で反応させ、表 3 に示すようにそれぞれの時間経過後の反応ガスの組成を実施例 1 同様にガスクロマトグラフで分析し、シランの転化率、ジシランの収率、ジシランの選択率、ジシランの空時収率 (STY) を算出した。結果を表 3 に示す。

[0076]

[表3]

表 3

反応温度 [°C]	時間 [h]	流速[ml/分]				シラン 転化率 [%]	ジシランの 収率 [%]	ジシランの 選択率 [%]	接触(滞留) 時間 [秒]	STY [g/kg h]
		シラン	Ar	He	H ₂					
200	1	0.8	0.2	8	1	3.1	1.2	38	34	0.7
200	2	0.8	0.2	8	1	6.0	1.1	19	34	0.7
200	3	0.8	0.2	8	1	5.1	1.2	23	34	0.7
200	4	0.8	0.2	8	1	4.0	1.2	29	34	0.8
200	5	0.8	0.2	8	1	2.0	1.2	60	34	0.8
200	6	0.8	0.2	8	1	1.3	1.2	97	34	0.8

[0077] <比較例 2>

調製例 1 で調製した W 1 質量%担持シリカ 1.0 g を調製例 8 で調製した焼成 Y 型ゼオライト 1.0 g に変更した以外は実施例 1 と同様の条件で反応させ、表 4 に示すようにそれぞれの時間経過後の反応ガスの組成を実施例 1 同様にガスクロマトグラフで分析し、シランの転化率、ジシランの収率、ジシランの選択率、ジシランの空時収率 (STY) を算出した。結果を表 4 に示す。

[0078] [表4]

表 4

反応温度 [°C]	時間 [h]	流速[ml/分]				シラン 転化率 [%]	ジシランの 収率 [%]	ジシランの 選択率 [%]	接触(滞留) 時間 [秒]	STY [g/kg h]
		シラン	Ar	He	H ₂					
200	1	0.8	0.2	8	1	1.4	0	0	34	0
200	2	0.8	0.2	8	1	1.3	0	0	34	0
200	3	0.8	0.2	8	1	4.2	0	0	34	0

[0079] <実施例 3>

調製例 1 で調製した W 1 質量%担持シリカ 1.0 g を調製例 3 で調製した W 1 質量%担持 ZSM-5 (シリカ/アルミナ比=23) 1.0 g に変更した以外は実施例 1 と同様の条件で反応させ、表 5 に示すようにそれぞれの時間経過後の反応ガスの組成を実施例 1 同様にガスクロマトグラフで分析し、

シランの転化率、ジシランの収率、ジシランの選択率、ジシランの空時収率（STY）を算出した。結果を表5に示す。

[0080] [表5]

表 5

反応温度 [°C]	時間 [h]	流速[ml/分]				シラン 転化率 [%]	ジシランの 収率 [%]	ジシランの 選択率 [%]	接触(滞留) 時間 [秒]	STY [g/kg h]
		シラン	Ar	He	H ₂					
200	1	0.8	0.2	8	1	19.6	4.5	23	34	2.9
200	2	0.8	0.2	8	1	10.0	4.8	48	34	3.1
200	3	0.8	0.2	8	1	10.8	4.7	44	34	3.0
200	4	0.8	0.2	8	1	12.0	5.2	43	34	3.3
200	5	0.8	0.2	8	1	10.5	5.4	51	34	3.5
200	6	0.8	0.2	8	1	9.3	5.3	57	34	3.4

[0081] <実施例4>

調製例1で調製したW1質量%担持シリカ 1.0gを調製例4で調製したMo1質量%担持ZSM-5（シリカ/アルミナ比=23）1.0gに変更した以外は実施例1と同様の条件で反応させ、表6に示すようにそれぞれの時間経過後の反応ガスの組成を実施例1同様にガスクロマトグラフで分析し、シランの転化率、ジシランの収率、ジシランの選択率、ジシランの空時収率（STY）を算出した。結果を表6に示す。

[0082] [表6]

表 6

反応温度 [°C]	時間 [h]	流速[ml/分]				シラン 転化率 [%]	ジシランの 収率 [%]	ジシランの 選択率 [%]	接触(滞留) 時間 [秒]	STY [g/kg h]
		シラン	Ar	He	H ₂					
200	1	0.8	0.2	8	1	32.5	2.4	7	34	1.5
200	2	0.8	0.2	8	1	16.8	4.3	26	34	2.8
200	3	0.8	0.2	8	1	13.4	4.8	36	34	3.1
200	4	0.8	0.2	8	1	12.4	5.3	43	34	3.4
200	5	0.8	0.2	8	1	11.9	5.5	46	34	3.5
200	6	0.8	0.2	8	1	11.1	5.5	49	34	3.5

[0083] <実施例5>

調製例 1 で調製した W 1 質量%担持シリカ 1.0 g を調製例 5 で調製した V 1 質量%担持 Z S M-5 (シリカ/アルミナ比=23) 1.0 g に変更した以外は実施例 1 と同様の条件で反応させ、表 7 に示すようにそれぞれの時間経過後の反応ガスの組成を実施例 1 同様にガスクロマトグラフで分析し、シランの転化率、ジシランの収率、ジシランの選択率、ジシランの空時収率 (S T Y) を算出した。結果を表 7 に示す。

[0084] [表7]

表 7

反応温度 [°C]	時間 [h]	流速[ml/分]				シラン 転化率 [%]	ジシランの 収率 [%]	ジシランの 選択率 [%]	接触(滞留) 時間 [秒]	STY [g/kg h]
		シラン	Ar	He	H ₂					
200	1	0.8	0.2	8	1	35.9	2.1	6	34	1.3
200	2	0.8	0.2	8	1	20.4	3.8	19	34	2.4
200	3	0.8	0.2	8	1	16.0	4.5	28	34	2.9
200	4	0.8	0.2	8	1	13.0	4.9	38	34	3.2
200	5	0.8	0.2	8	1	12.4	5.1	41	34	3.3
200	6	0.8	0.2	8	1	12.2	5.2	42	34	3.3

[0085] <実施例 6>

調製例 1 で調製した W 1 質量%担持シリカ 1.0 g を調製例 6 で調製した T i 1 質量%担持 Z S M-5 (シリカ/アルミナ比=23) 1.0 g に変更した以外は実施例 1 と同様の条件で反応させ、表 8 に示すようにそれぞれの時間経過後の反応ガスの組成を実施例 1 同様にガスクロマトグラフで分析し、シランの転化率、ジシランの収率、ジシランの選択率、ジシランの空時収率 (S T Y) を算出した。結果を表 8 に示す。

[0086]

[表8]

表 8

反応温度 [°C]	時間 [h]	流速[ml/分]				シラン 転化率 [%]	ジシランの 収率 [%]	ジシランの 選択率 [%]	接触(滞留) 時間 [秒]	STY [g/kg h]
		シラン	Ar	He	H ₂					
200	1	0.8	0.2	8	1	6.8	1.3	19	34	0.8
200	2	0.8	0.2	8	1	3.6	1.7	47	34	1.1
200	3	0.8	0.2	8	1	3.4	1.9	28	34	1.2
200	4	0.8	0.2	8	1	2.2	2.0	42	34	1.3

[0087] <比較例 3>

調製例 1 で調製した W 1 質量%担持シリカ 1.0 g を調製例 9 で調製した Z S M-5 (シリカ/アルミナ比=23) 1.0 g に変更した以外は実施例 1 と同様の条件で反応させ、表 9 に示すようにそれぞれの時間経過後の反応ガスの組成を実施例 1 同様にガスクロマトグラフで分析し、シランの転化率、ジシランの収率、ジシランの選択率、ジシランの空時収率 (STY) を算出した。結果を表 9 に示す。

[0088] [表9]

表 9

反応温度 [°C]	時間 [h]	流速[ml/分]				シラン 転化率 [%]	ジシランの 収率 [%]	ジシランの 選択率 [%]	接触(滞留) 時間 [秒]	STY [g/kg h]
		シラン	Ar	He	H ₂					
200	1	0.8	0.2	8	1	8.1	0.8	10	34	0.5
200	2	0.8	0.2	8	1	4.8	1.0	21	34	0.6
200	3	0.8	0.2	8	1	4.8	1.2	25	34	0.8
200	4	0.8	0.2	8	1	3.1	1.2	37	34	0.7

[0089] <実施例 7>

調製例 1 で調製した W 1 質量%担持シリカ 1.0 g を調製例 10 で調製した K 2.4 質量%含有 M o 1 質量%担持 Z S M-5 (シリカ/アルミナ比=23) 1.0 g に変更した以外は実施例 1 と同様の条件で反応させ、表 10 に示すようにそれぞれの時間経過後の反応ガスの組成を実施例 1 同様にガスクロマトグラフで分析し、シランの転化率、ジシランの収率、ジシランの選

択率、ジシランの空時収率（S T Y）を算出した。結果を表 1 0 に示す。

[0090] [表10]

表 1 0

反応温度 [°C]	時間 [h]	流速[ml/分]				シラン 転化率 [%]	ジシランの 収率 [%]	ジシランの 選択率 [%]	接触(滞留) 時間 [秒]	STY [g/kg h]
		シラン	Ar	He	H ₂					
200	1	0.8	0.2	8	1	22.1	3.9	17	34	2.5
200	2	0.8	0.2	8	1	16.7	4.7	28	34	3.0
200	3	0.8	0.2	8	1	13.5	5.1	38	34	3.3
200	4	0.8	0.2	8	1	12.1	5.2	43	34	3.3
200	5	0.8	0.2	8	1	13.1	5.4	41	34	3.5
200	6	0.8	0.2	8	1	12.7	5.4	43	34	3.5

[0091] <実施例 8>

調製例 1 で調製した W 1 質量%担持シリカ 1. 0 g を調製例 1 1 で調製した K 2. 4 質量%含有 W 1 質量%担持 Z S M-5（シリカ/アルミナ比=2 3）1. 0 g に変更した以外は実施例 1 と同様の条件で反応させ、表 1 1 に示すようにそれぞれの時間経過後の反応ガスの組成を実施例 1 同様にガスクロマトグラフで分析し、シランの転化率、ジシランの収率、ジシランの選択率、ジシランの空時収率（S T Y）を算出した。結果を表 1 1 に示す。

[0092] [表11]

表 1 1

反応温度 [°C]	時間 [h]	流速[ml/分]				シラン 転化率 [%]	ジシランの 収率 [%]	ジシランの 選択率 [%]	接触(滞留) 時間 [秒]	STY [g/kg h]
		シラン	Ar	He	H ₂					
200	1	0.8	0.2	8	1	13.4	4.9	36	34	3.1
200	2	0.8	0.2	8	1	12.4	5.2	42	34	3.3
200	3	0.8	0.2	8	1	11.9	5.4	45	34	3.5
200	4	0.8	0.2	8	1	11.3	5.4	48	34	3.5
200	5	0.8	0.2	8	1	11.1	5.4	49	34	3.5
200	6	0.8	0.2	8	1	9.6	5.7	59	34	3.6

[0093] <実施例 9>

調製例 1 で調製した W 1 質量%担持シリカ 1. 0 g を調製例 1 2 で調製し

たBa 2.4質量%含有Mo 1質量%担持ZSM-5（シリカ／アルミナ比＝23）1.0gに変更した以外は実施例1と同様の条件で反応させ、表12に示すようにそれぞれの時間経過後の反応ガスの組成を実施例1同様にガスクロマトグラフで分析し、シランの転化率、ジシランの収率、ジシランの選択率、ジシランの空時収率（STY）を算出した。結果を表12に示す。

[0094] [表12]

表 1 2

反応温度 [°C]	時間 [h]	流速[ml/分]				シラン 転化率 [%]	ジシランの 収率 [%]	ジシランの 選択率 [%]	接触(滞留) 時間 [秒]	STY [g/kg/h]
		シラン	Ar	He	H ₂					
200	1	0.8	0.2	8	1	25.3	3.6	14	34	2.3
200	2	0.8	0.2	8	1	18.1	4.7	26	34	3.0
200	3	0.8	0.2	8	1	14.8	5.2	35	34	3.3
200	4	0.8	0.2	8	1	12.8	5.6	43	34	3.6
200	5	0.8	0.2	8	1	12.3	5.7	46	34	3.7
200	6	0.8	0.2	8	1	11.8	5.6	47	34	3.6

[0095] <実施例10>

調製例1で調製したW 1質量%担持シリカ 1.0gを調製例13で調製したCs 2.4質量%含有Mo 1質量%担持ZSM-5（シリカ／アルミナ比＝23）1.0gに変更した以外は実施例1と同様の条件で反応させ、表13に示すようにそれぞれの時間経過後の反応ガスの組成を実施例1同様にガスクロマトグラフで分析し、シランの転化率、ジシランの収率、ジシランの選択率、ジシランの空時収率（STY）を算出した。結果を表13に示す。

[0096]

[表13]

表 1 3

反応温度 [°C]	時間 [h]	流速[ml/分]				シラン 転化率 [%]	ジシランの 収率 [%]	ジシランの 選択率 [%]	接触(滞留) 時間 [秒]	STY [g/kg _h]
		シラン	Ar	He	H ₂					
200	1	0.8	0.2	8	1	27.1	3.5	13	34	2.2
200	2	0.8	0.2	8	1	20.1	4.5	22	34	2.9
200	3	0.8	0.2	8	1	15.6	5.0	32	34	3.2
200	4	0.8	0.2	8	1	13.6	5.2	38	34	3.3
200	5	0.8	0.2	8	1	13.8	5.5	40	34	3.5
200	6	0.8	0.2	8	1	12.1	5.5	45	34	3.5

[0097] <実施例 1 1>

調製例 1 で調製した W 1 質量%担持シリカ 1.0 g を調製例 1 4 で調製した K 4.9 質量%含有 M o 1 質量%担持 Z S M-5 1.0 g (「(A M/A I) / (1 - T M/A I)」 = 1.0) に変更した以外は実施例 1 と同様の条件で反応させ、表 1 4 に示すようにそれぞれの時間経過後の反応ガスの組成を実施例 1 同様にガスクロマトグラフで分析し、シランの転化率、ジシランの収率、ジシランの選択率、ジシランの空時収率 (S T Y) を算出した。結果を表 1 4 に示す。

[0098] [表14]

表 1 4

反応温度 (°C)	時間 (h)	流速(ml/分)				シラン 転化率(%)	ジシランの 収率(%)	ジシランの 選択率(%)	接触(滞留) 時間 (秒)	STY (g/kg _h)
		シラン	Ar	He	H ₂					
200	1	0.8	0.2	8	1	7.1	2.8	39	34	1.8
200	2	0.8	0.2	8	1	5.1	2.1	41	34	1.3
200	3	0.8	0.2	8	1	3.0	1.8	60	34	1.2
200	4	0.8	0.2	8	1	3.0	1.7	57	34	1.1
200	5	0.8	0.2	8	1	2.9	1.6	55	34	1.0
200	6	0.8	0.2	8	1	2.7	1.5	56	34	1.0

[0099] <実施例 1 2>

調製例 1 で調製した W 1 質量%担持シリカ 1.0 g を調製例 1 5 で調製した M o 0.5 質量%担持 Z S M-5 (シリカ/アルミナ比 = 40) 1.0 g に変更した以外は実施例 1 と同様の条件で反応させ、表 1 5 に示すようにそれぞれの時間経過後の反応ガスの組成を実施例 1 同様にガスクロマトグラフ

で分析し、シランの転化率、ジシランの収率、ジシランの選択率、ジシランの空時収率（S T Y）を算出した。結果を表 1 5 に示す。

[0100] [表15]

表 1 5

反応温度 (°C)	時間 (h)	流速(ml/分)				シラン 転化率(%)	ジシランの 収率(%)	ジシランの 選択率(%)	接触(滞留) 時間 (秒)	STY (g/kg h)
		シラン	Ar	He	H ₂					
200	1	0.8	0.2	8	1	30.8	2.3	7	34	1.5
200	2	0.8	0.2	8	1	18.7	4.5	24	34	2.9
200	3	0.8	0.2	8	1	14.2	4.6	32	34	3.0
200	4	0.8	0.2	8	1	12.1	5.1	42	34	3.3
200	5	0.8	0.2	8	1	10.6	5.2	49	34	3.3
200	6	0.8	0.2	8	1	10.7	5.2	49	34	3.3

[0101] <実施例 1 3>

調製例 1 で調製した W 1 質量%担持シリカ 1. 0 g を調製例 1 6 で調製した B a 2. 4 質量%含有 M o 0. 5 質量%担持 Z S M-5（シリカ／アルミナ比=4 0）（ $\left(\frac{AM}{AI} \right) / \left(1 - \frac{TM}{AI} \right) = 0. 24$ ）1. 0 g に変更した以外は実施例 1 と同様の条件で反応させ、表 1 6 に示すようにそれぞれの時間経過後の反応ガスの組成を実施例 1 同様にガスクロマトグラフで分析し、シランの転化率、ジシランの収率、ジシランの選択率、ジシランの空時収率（S T Y）を算出した。結果を表 1 6 に示す。

[0102] [表16]

表 1 6

反応温度 (°C)	時間 (h)	流速(ml/分)				シラン 転化率(%)	ジシランの 収率(%)	ジシランの 選択率(%)	接触(滞留) 時間 (秒)	STY (g/kg h)
		シラン	Ar	He	H ₂					
200	1	0.8	0.2	8	1	22.3	3.5	16	34	2.2
200	2	0.8	0.2	8	1	17.2	4.8	28	34	3.1
200	3	0.8	0.2	8	1	14.1	5.4	38	34	3.5
200	4	0.8	0.2	8	1	12.8	5.8	45	34	3.7
200	5	0.8	0.2	8	1	11.3	6.0	53	34	3.9
200	6	0.8	0.2	8	1	11.1	6.1	55	34	3.9

[0103] <実施例 1 4>

調製例 1 で調製した W 1 質量%担持シリカ 1. 0 g を調製例 1 7 で調製した B a 2. 4 質量%含有 M o 0. 5 質量%担持 Z S M-5（シリカ／アルミナ比=4 0）（ $\left(\frac{AM}{AI} \right) / \left(1 - \frac{TM}{AI} \right) = 0. 24$ ）1. 0 g に変更した以外は実施例 1 と同様の条件で反応させ、表 1 7 に示すようにそれぞれの時間経過後の反応ガスの組成を実施例 1 同様にガスクロマトグ

ラフで分析し、シランの転化率、ジシランの収率、ジシランの選択率、ジシランの空時収率（STY）を算出した。結果を表17に示す。

[0104] [表17]

表 1 7

反応温度 (°C)	時間 (h)	流速(ml/分)				シラン 転化率(%)	ジシランの 収率(%)	ジシランの 選択率(%)	接触(滞留) 時間 (秒)	STY (g/kg/h)
		シラン	Ar	He	H ₂					
200	1	0.8	0.2	8	1	18.9	3.3	17	34	2.1
200	2	0.8	0.2	8	1	17.0	4.5	26	34	2.9
200	3	0.8	0.2	8	1	13.7	5.1	37	34	3.3
200	4	0.8	0.2	8	1	11.8	5.6	47	34	3.6
200	5	0.8	0.2	8	1	10.5	5.8	55	34	3.7
200	6	0.8	0.2	8	1	10.6	5.7	54	34	3.7

[0105] <実施例 1 5>

調製例 1 で調製した W 1 質量%担持シリカ 1. 0 g を調製例 1 8 で調製した M o 1. 0 質量%担持 Z S M-5（シリカ／アルミナ比＝23 ペレット）1. 0 g に変更した以外は実施例 1 と同様の条件で反応させ、表 1 8 に示すようにそれぞれの時間経過後の反応ガスの組成を実施例 1 同様にガスクロマトグラフで分析し、シランの転化率、ジシランの収率、ジシランの選択率、ジシランの空時収率（STY）を算出した。結果を表 1 8 に示す。

[0106] [表18]

表 1 8

反応温度 (°C)	時間 (h)	流速(ml/分)				シラン 転化率(%)	ジシランの 収率(%)	ジシランの 選択率(%)	接触(滞留) 時間 (秒)	STY (g/kg/h)
		シラン	Ar	He	H ₂					
200	1	0.8	0.2	8	1	36.4	3.2	9	34	2.1
200	2	0.8	0.2	8	1	21.2	4.7	22	34	3.0
200	3	0.8	0.2	8	1	15.4	5.2	34	34	3.3
200	4	0.8	0.2	8	1	13.2	5.5	42	34	3.5
200	5	0.8	0.2	8	1	12.1	5.4	45	34	3.5
200	6	0.8	0.2	8	1	12.5	5.6	45	34	3.6

[0107] <実施例 1 6>

調製例 1 で調製した W 1 質量%担持シリカ 1. 0 g を調製例 1 9 で調製した M o 0. 5 質量%担持 Z S M-5（シリカ／アルミナ比＝23 ペレット）（「(AM/AI)/(1-TM/AI)」＝0. 18）1. 0 g に変更した以外は実施例 1 と同様の条件で反応させ、表 1 9 に示すようにそれぞれの時間経過後の反応ガスの組成を実施例 1 同様にガスクロマトグラフで分析し、シランの転化率、ジシランの収率、ジシランの選択率、ジシランの空時収率（STY）を算出した。結果を表 1 9 に示す。

[0108] [表19]

表19

反応温度 (°C)	時間 (h)	流速(ml/分)				シラン 転化率(%)	ジシランの 収率(%)	ジシランの 選択率(%)	接触(滞留)時間 (秒)	STY (g/kg/h)
		シラン	Ar	He	H ₂					
200	1	0.8	0.2	8	1	33.4	3.0	9	34	1.9
200	2	0.8	0.2	8	1	20.5	4.4	21	34	2.8
200	3	0.8	0.2	8	1	14.6	4.9	34	34	3.1
200	4	0.8	0.2	8	1	12.6	4.7	37	34	3.0
200	5	0.8	0.2	8	1	12.8	4.8	38	34	3.1
200	6	0.8	0.2	8	1	12.3	4.7	38	34	3.0

[0109] <実施例 1 7>

調製例 1 で調製した W 1 質量%担持シリカ 1.0 g を調製例 2 0 で調製した B a 2.4 質量%含有 M o 0.5 質量%担持 Z S M-5 (シリカ/アルミナ比=23 ペレット) ($\frac{(AM/AI)}{(1-TM/AI)} = 0.18$) 1.0 g に変更した以外は実施例 1 と同様の条件で反応させ、表 2 0 に示すようにそれぞれの時間経過後の反応ガスの組成を実施例 1 同様にガスクロマトグラフで分析し、シランの転化率、ジシランの収率、ジシランの選択率、ジシランの空時収率 (S T Y) を算出した。結果を表 2 0 に示す。

[0110] [表20]

表20

反応温度 (°C)	時間 (h)	流速(ml/分)				シラン 転化率(%)	ジシランの 収率(%)	ジシランの 選択率(%)	接触(滞留)時間 (秒)	STY (g/kg/h)
		シラン	Ar	He	H ₂					
200	1	0.8	0.2	8	1	21.3	4.1	19	34	2.6
200	2	0.8	0.2	8	1	19.8	5.2	26	34	3.3
200	3	0.8	0.2	8	1	16.7	5.5	33	34	3.5
200	4	0.8	0.2	8	1	15.3	5.8	38	34	3.7
200	5	0.8	0.2	8	1	12.8	5.6	44	34	3.6
200	6	0.8	0.2	8	1	12.8	5.7	45	34	3.7

[0111] <実施例 1 8>

調製例 1 で調製した W 1 質量%担持シリカ 1.0 g を調製例 2 1 で調製した M o 1 質量%担持ベータ (ペレット状) 1.0 g に変更した以外は実施例 1 と同様の条件で反応させ、表 2 1 に示すようにそれぞれの時間経過後の反応ガスの組成を実施例 1 同様にガスクロマトグラフで分析し、シランの転化率、ジシランの収率、ジシランの選択率、ジシランの空時収率 (S T Y) を算出した。結果を表 2 1 に示す。

[0112]

[表21]

表21

反応温度 (°C)	時間 (h)	流速(ml/分)				シラン 転化率(%)	ジシランの 収率(%)	ジシランの 選択率(%)	接触(滞留)時間 (秒)	STY (g/kg h)
		シラン	Ar	He	H ₂					
200	1	0.8	0.2	8	1	40.1	2.8	7	34	1.8
200	2	0.8	0.2	8	1	31.6	4.5	14	34	2.9
200	3	0.8	0.2	8	1	20.3	4.8	24	34	3.1
200	4	0.8	0.2	8	1	18.4	4.7	26	34	3.0
200	5	0.8	0.2	8	1	16.8	4.9	29	34	3.1
200	6	0.8	0.2	8	1	16.2	4.8	30	34	3.1

[0113] <実施例 19>

調製例 1 で調製した W 1 質量%担持シリカ 1.0 g を調製例 22 で調製した M o 1 質量%担持モルデナイト（ペレット状）1.0 g に変更した以外は実施例 1 と同様の条件で反応させ、表 22 に示すようにそれぞれの時間経過後の反応ガスの組成を実施例 1 同様にガスクロマトグラフで分析し、シランの転化率、ジシランの収率、ジシランの選択率、ジシランの空時収率（STY）を算出した。結果を表 22 に示す。

[0114] [表22]

表22

反応温度 (°C)	時間 (h)	流速(ml/分)				シラン 転化率(%)	ジシランの 収率(%)	ジシランの 選択率(%)	接触(滞留)時間 (秒)	STY (g/kg h)
		シラン	Ar	He	H ₂					
200	1	0.8	0.2	8	1	28.3	2.4	8	34	1.5
200	2	0.8	0.2	8	1	16.7	3.9	23	34	2.5
200	3	0.8	0.2	8	1	10.8	4.1	38	34	2.6
200	4	0.8	0.2	8	1	8.9	4.4	49	34	2.8
200	5	0.8	0.2	8	1	9.2	4.2	46	34	2.7
200	6	0.8	0.2	8	1	8.8	4.3	49	34	2.8

[0115] <実施例 20>

調製例 1 で調製した W 1 質量%担持シリカ 1.0 g を調製例 23 で調製した M o 1 質量%担持フェリエライト（ペレット状）1.0 g に変更した以外は実施例 1 と同様の条件で反応させ、表 23 に示すようにそれぞれの時間経過後の反応ガスの組成を実施例 1 同様にガスクロマトグラフで分析し、シランの転化率、ジシランの収率、ジシランの選択率、ジシランの空時収率（STY）を算出した。結果を表 23 に示す。

[0116]

[表23]

表23

反応温度 (°C)	時間 (h)	流速(ml/分)				シラン 転化率(%)	ジシランの 収率(%)	ジシランの 選択率(%)	接触(滞留)時間 (秒)	STY (g/kg h)
		シラン	Ar	He	H ₂					
200	1	0.8	0.2	8	1	26.2	2.3	9	34	1.5
200	2	0.8	0.2	8	1	16.2	3.8	23	34	2.4
200	3	0.8	0.2	8	1	11.2	4.0	36	34	2.6
200	4	0.8	0.2	8	1	10.0	4.2	42	34	2.7
200	5	0.8	0.2	8	1	9.8	4.1	42	34	2.6
200	6	0.8	0.2	8	1	9.5	4.0	42	34	2.6

[0117] <実施例 2 1>

調製例 1 で調製した W 1 質量%担持シリカ 1.0 g を調製例 2 4 で調製した M o 1 質量%担持 Y (ペレット状) 1.0 g に変更した以外は実施例 1 と同様の条件で反応させ、表 2 4 に示すようにそれぞれの時間経過後の反応ガスの組成を実施例 1 同様にガスクロマトグラフで分析し、シランの転化率、ジシランの収率、ジシランの選択率、ジシランの空時収率 (STY) を算出した。結果を表 2 4 に示す。

[0118] [表24]

表24

反応温度 (°C)	時間 (h)	流速(ml/分)				シラン 転化率(%)	ジシランの 収率(%)	ジシランの 選択率(%)	接触(滞留)時間 (秒)	STY (g/kg h)
		シラン	Ar	He	H ₂					
200	1	0.8	0.2	8	1	10.3	2.1	20	34	1.3
200	2	0.8	0.2	8	1	8.2	1.8	22	34	1.2
200	3	0.8	0.2	8	1	6.2	1.9	31	34	1.2
200	4	0.8	0.2	8	1	6.6	1.8	27	34	1.2
200	5	0.8	0.2	8	1	6.5	2.0	31	34	1.3
200	6	0.8	0.2	8	1	6.1	1.7	28	34	1.1

[0119] <実施例 2 2>

調製例 1 で調製した W 1 質量%担持シリカ 1.0 g を調製例 2 5 で調製した M o 1 質量%担持 Z S M-5 (ペレット状) 1.0 g に変更した以外は実施例 1 と同様の条件で反応させ、表 2 5 に示すようにそれぞれの時間経過後の反応ガスの組成を実施例 1 同様にガスクロマトグラフで分析し、シランの転化率、ジシランの収率、ジシランの選択率、ジシランの空時収率 (STY) を算出した。結果を表 2 5 に示す。

[0120]

[表25]

表25

反応温度 (°C)	時間 (h)	流速(ml/分)				シラン 転化率(%)	ジシランの 収率(%)	ジシランの 選択率(%)	接触(滞留)時間 (秒)	STY (g/kg h)
		シラン	Ar	He	H ₂					
200	1	0.8	0.2	8	1	31.5	4.7	15	34	3.0
200	2	0.8	0.2	8	1	20.3	5.1	25	34	3.3
200	3	0.8	0.2	8	1	12.3	5.8	47	34	3.7
200	4	0.8	0.2	8	1	12.3	6.0	49	34	3.9
200	5	0.8	0.2	8	1	12.4	5.9	48	34	3.8
200	6	0.8	0.2	8	1	12.5	5.8	46	34	3.7

[0121] <実施例 2 3>

調製例 1 で調製した W 1 質量%担持シリカ 1.0 g を調製例 2 6 で調製した Ba 2.4 質量%含有 Mo 1 質量%担持 ZSM-5 (ペレット状) 1.0 g に変更した以外は実施例 1 と同様の条件で反応させ、表 2 6 に示すようにそれぞれの時間経過後の反応ガスの組成を実施例 1 同様にガスクロマトグラフで分析し、シランの転化率、ジシランの収率、ジシランの選択率、ジシランの空時収率 (STY) を算出した。結果を表 2 6 に示す。

[0122] [表26]

表26

反応温度 (°C)	時間 (h)	流速(ml/分)				シラン 転化率(%)	ジシランの 収率(%)	ジシランの 選択率(%)	接触(滞留)時間 (秒)	STY (g/kg h)
		シラン	Ar	He	H ₂					
200	1	0.8	0.2	8	1	26.3	4.1	16	34	2.6
200	2	0.8	0.2	8	1	19.1	5.5	29	34	3.5
200	3	0.8	0.2	8	1	15.6	5.6	36	34	3.6
200	4	0.8	0.2	8	1	13.7	5.5	40	34	3.5
200	5	0.8	0.2	8	1	13.3	5.6	42	34	3.6
200	6	0.8	0.2	8	1	12.7	5.5	43	34	3.5

[0123] <実施例 2 4>

調製例 1 で調製した W 1 質量%担持シリカ 1.0 g を調製例 2 7 で調製した Mn 1 質量%担持 ZSM-5 (ペレット状) 1.0 g に変更した以外は実施例 1 と同様の条件で反応させ、表 2 7 に示すようにそれぞれの時間経過後の反応ガスの組成を実施例 1 同様にガスクロマトグラフで分析し、シランの転化率、ジシランの収率、ジシランの選択率、ジシランの空時収率 (STY) を算出した。結果を表 2 7 に示す。

[0124]

[表27]

表27

反応温度 (°C)	時間 (h)	流速(ml/分)				シラン 転化率(%)	ジシランの 収率(%)	ジシランの 選択率(%)	接触(滞留)時間 (秒)	STY (g/kg h)
		シラン	Ar	He	H ₂					
200	1	0.8	0.2	8	1	12.3	2.2	18	34	1.4
200	2	0.8	0.2	8	1	10.5	2.5	24	34	1.6
200	3	0.8	0.2	8	1	7.8	2.7	35	34	1.7
200	4	0.8	0.2	8	1	6.5	2.7	42	34	1.7
200	5	0.8	0.2	8	1	6.2	2.6	42	34	1.7
200	6	0.8	0.2	8	1	5.8	2.5	43	34	1.6

[0125] <実施例 2 5>

調製例 1 で調製した W 1 質量%担持シリカ 1.0 g を調製例 2 8 で調製した V 0.8 質量%担持 Z S M-5 (ペレット状) 1.0 g に変更した以外は実施例 1 と同様の条件で反応させ、表 2 8 に示すようにそれぞれの時間経過後の反応ガスの組成を実施例 1 同様にガスクロマトグラフで分析し、シランの転化率、ジシランの収率、ジシランの選択率、ジシランの空時収率 (S T Y) を算出した。結果を表 2 8 に示す。

[0126] [表28]

表28

反応温度 (°C)	時間 (h)	流速(ml/分)				シラン 転化率(%)	ジシランの 収率(%)	ジシランの 選択率(%)	接触(滞留)時間 (秒)	STY (g/kg h)
		シラン	Ar	He	H ₂					
200	1	0.8	0.2	8	1	30.8	4.5	15	34	2.9
200	2	0.8	0.2	8	1	27.6	5.7	21	34	3.7
200	3	0.8	0.2	8	1	22.3	5.7	26	34	3.7
200	4	0.8	0.2	8	1	18.7	5.7	30	34	3.7
200	5	0.8	0.2	8	1	17.6	5.8	33	34	3.7
200	6	0.8	0.2	8	1	17.7	5.7	32	34	3.7

[0127] <実施例 2 6>

調製例 1 で調製した W 1 質量%担持シリカ 1.0 g を調製例 2 9 で調製した N b 1 質量%担持 Z S M-5 (ペレット状) 1.0 g に変更した以外は実施例 1 と同様の条件で反応させ、表 2 9 に示すようにそれぞれの時間経過後の反応ガスの組成を実施例 1 同様にガスクロマトグラフで分析し、シランの転化率、ジシランの収率、ジシランの選択率、ジシランの空時収率 (S T Y) を算出した。結果を表 2 9 に示す。

[0128]

[表29]

表29

反応温度 (°C)	時間 (h)	流速(ml/分)				シラン 転化率(%)	ジシランの 収率(%)	ジシランの 選択率(%)	接触(滞留)時間 (秒)	STY (g/kg h)
		シラン	Ar	He	H ₂					
200	1	0.8	0.2	8	1	10.8	2.1	19	34	1.3
200	2	0.8	0.2	8	1	8.7	2.2	25	34	1.4
200	3	0.8	0.2	8	1	5.8	2.5	43	34	1.6
200	4	0.8	0.2	8	1	5.7	2.5	44	34	1.6
200	5	0.8	0.2	8	1	5.5	2.4	44	34	1.5
200	6	0.8	0.2	8	1	5.2	2.2	42	34	1.4

[0129] <実施例 2 7>

調製例 1 で調製した W 1 質量%担持シリカ 1. 0 g を調製例 3 0 で調製した酸化モリブデン使用 M o 1 質量%担持 Z S M-5 (ペレット状) 1. 0 g に変更した以外は実施例 1 と同様の条件で反応させ、表 3 0 に示すようにそれぞれの時間経過後の反応ガスの組成を実施例 1 同様にガスクロマトグラフで分析し、シランの転化率、ジシランの収率、ジシランの選択率、ジシランの空時収率 (S T Y) を算出した。結果を表 3 0 に示す。

[0130] [表30]

表30

反応温度 (°C)	時間 (h)	流速(ml/分)				シラン 転化率(%)	ジシランの 収率(%)	ジシランの 選択率(%)	接触(滞留)時間 (秒)	STY (g/kg h)
		シラン	Ar	He	H ₂					
200	1	0.8	0.2	8	1	24.3	4.5	19	34	2.9
200	2	0.8	0.2	8	1	21.3	5.7	27	34	3.7
200	3	0.8	0.2	8	1	16.7	5.8	35	34	3.7
200	4	0.8	0.2	8	1	14.9	5.7	38	34	3.7
200	5	0.8	0.2	8	1	14.1	5.8	41	34	3.7
200	6	0.8	0.2	8	1	13.8	5.6	41	34	3.6

[0131] <実施例 2 8>

調製例 1 で調製した W 1 質量%担持シリカ 1. 0 g を調製例 3 1 で調製した C r 1 質量%担持粉末状 Z S M-2 2 ゼオライト 1. 0 g に変更した以外は実施例 1 と同様の条件で反応させ、表 3 1 に示すようにそれぞれの時間経過後の反応ガスの組成を実施例 1 同様にガスクロマトグラフで分析し、シランの転化率、ジシランの収率、ジシランの選択率、ジシランの空時収率 (S T Y) を算出した。結果を表 3 1 に示す。

[0132]

[表31]

表31

反応温度 (°C)	時間 (h)	流速(ml/分)				シラン 転化率(%)	ジシランの 収率(%)	ジシランの 選択率(%)	接触(滞留)時間 (秒)	STY (g/kg h)
		シラン	Ar	He	H ₂					
200	1	0.8	0.2	8	1	24.3	4.7	19	34	3.0
200	2	0.8	0.2	8	1	22.3	6.1	27	34	3.9
200	3	0.8	0.2	8	1	15.8	5.5	35	34	3.5
200	4	0.8	0.2	8	1	14.2	5.6	39	34	3.6
200	5	0.8	0.2	8	1	14.0	5.5	39	34	3.5
200	6	0.8	0.2	8	1	13.9	5.6	40	34	3.6

[0133] <比較例4> (無触媒)

反応管に触媒を入れずに、減圧ポンプを使って反応管内の空気を除去した後、ヘリウムガスで置換した。ヘリウムガスを20 mL/分の速度で流通させ、350°Cに昇温後、1時間流通させた。その後、アルゴンとシランの混合ガス(Ar:20%、SiH₄:80%(体積比))2 mL/分と水素ガス2 mL/分とヘリウムガス16 mL/分をガスミキサーで混合して流通させた。5分後にアルゴンとシランの混合ガスを1 mL/分に、水素ガスを1 mL/分に、ヘリウムガスを8 mL/分に変更し、表32に示すように1時間経過後の反応ガスの組成を実施例1同様にガスクロマトグラフで分析し、シランの転化率、ジシランの収率、ジシランの選択率、ジシランの空時収率(STY)を算出した。結果を表32に示す。

[0134] [表32]

表32

反応温度 (°C)	時間 (h)	流速(ml/分)				シラン 転化率(%)	ジシランの 収率(%)	ジシランの 選択率(%)	接触(滞留)時間 (秒)	STY (g/kg h)
		シラン	Ar	He	H ₂					
350	1	0.8	0.2	8	1	0.0	0.0	-	-	-

[0135] 実施例1と比較例1、実施例2と比較例2、実施例3と比較例3の比較から、周期表第3族遷移元素等含有触媒を用いることで、周期表第3族遷移元素等を含有しない触媒を用いるよりも高いジシラン収率が得られることがわかる。また、実施例1(反応温度200°C)と比較例4(反応温度350°C)の比較から、周期表第3族遷移元素等含有触媒を用いることで無触媒の場合よりも低い温度で高い収率でジシランが得られることがわかる。

また、実施例1と実施例2の比較から、担体としてシリカよりもゼオライ

トを用いることで高いジシラン収率が得られることがわかる。さらに、実施例2と実施例3の比較から、担体として用いるゼオライトの中でも特定の範囲の細孔径を有するゼオライトを用いることで高いジシラン収率が得られることがわかる。

また、実施例3、実施例4、実施例5から、第5族遷移元素又は第6族遷移元素を含有するゼオライトを用いると特に高いジシラン収率が得られることがわかる。また、実施例7、実施例8、実施例9、実施例10と実施例3、実施例4の比較から、周期表第1族典型元素等含有周期表第3族遷移元素等担持ゼオライトを用いることで、1時間後のジシランの収率とジシランの選択率が高くなり、特に初期の反応において周期表第1族典型元素等を含有させることに効果があることがわかる。

実施例7と実施例11の比較より、「 $(AM/AI)/(1-TM/AI)$ 」の値が1.0よりも0.49のほうが、高いジシラン収率が得られていることがわかる。

実施例12はシリカ／アルミナ比が40であるZSM-5を用いた実施例であり、実施例28はシリカ／アルミナ比が65-80であるZSM-22を用いた実施例である。

また実施例13および14はシリカ／アルミナ比が40であるZSM-5を用いた調製工程が異なるBa含有Mo担持触媒の実施例である。

実施例15から27より、ペレット状に成型したゼオライトを用いても問題なく反応が実施できることがわかる。

[0136] 本発明は、以上の実施の形態、実施例に限定されることなく、種々の変更が可能であり、それらも本発明の範囲内に包含されるものであることは言うまでもない。本出願は、2016年2月16日出願の日本特許出願（特願2016-026827号）及び2016年11月21日出願の日本特許出願（特願2016-225853号）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0137] 本発明のオリゴシランの製造方法によって得られたジシランは、半導体用シリコンの製造ガスとして利用されることが期待できる。

符号の説明

[0138]	1	テトラヒドロシランガス (SiH_4) ボンベ (Ar 20%混合)
	2	水素ガス (H_2) ボンベ
	3	ヘリウムガス (He) ボンベ
	4	緊急遮断弁 (ガス検連動遮断弁)
	5	減圧弁
	6	マスフローコントローラ (MFC)
	7	圧力計
	8	ガスミキサー
	9	反応管
	10	フィルター
	11	ロータリーポンプ
	12	ガスクロマトグラフ
	13	除害装置

請求の範囲

- [請求項1] ヒドロシランを脱水素縮合させてオリゴシランを生成する反応工程を含むオリゴシランの製造方法であって、
- 前記反応工程が、周期表第3族遷移元素、第4族遷移元素、第5族遷移元素、第6族遷移元素、及び第7族遷移元素からなる群より選択される少なくとも1種の遷移元素を含有する触媒の存在下で行われることを特徴とする、オリゴシランの製造方法。
- [請求項2] 前記触媒が、担体を含む不均一系触媒であり、前記担体の表面及び／又は内部に前記遷移元素を含有する、請求項1に記載のオリゴシランの製造方法。
- [請求項3] 前記担体が、シリカ、アルミナ、チタニア、及びゼオライトからなる群より選択される少なくとも1種である、請求項2に記載のオリゴシランの製造方法。
- [請求項4] 前記ゼオライトが、短径0.43 nm以上、長径0.69 nm以下の細孔を有する、請求項3に記載のオリゴシランの製造方法。
- [請求項5] 前記担体が、短径0.43 nm以上、長径0.69 nm以下の細孔を有するゼオライト、及びバインダーとしてのアルミナを含んだ粉体の球状又は円柱状の成型体であり、前記アルミナの含有量（アルミナ、遷移元素を含まない前記担体100質量部に対して）が、10質量部以上30質量部以下である、請求項3に記載のオリゴシランの製造方法。
- [請求項6] 前記遷移元素が、チタン、バナジウム、ニオブ、クロム、モリブデン、タングステン、マンガンからなる群より選択される少なくとも1種の遷移元素である、請求項1～5の何れか1項に記載のオリゴシランの製造方法。
- [請求項7] 前記遷移元素が、モリブデン及びタングステンからなる群より選択される少なくとも1種の遷移元素である、請求項6に記載のオリゴシランの製造方法。

[請求項8] 前記触媒が、担体としてゼオライトを含み、前記ゼオライトの表面及び／又は内部に周期表第1族典型元素及び第2族典型元素からなる群より選択される少なくとも1種の典型元素をさらに含有する、請求項3～7の何れか1項に記載のオリゴシランの製造方法。

[請求項9] 前記遷移元素の総含有量及び前記典型元素の総含有量（前記遷移元素及び前記典型元素を含有した状態の前記ゼオライトに対して）が、下記式（1）の条件を満たす量である、請求項8に記載のオリゴシランの製造方法。

[数1]

$$0.1 \leq \frac{AM/A1}{1 - TM/A1} \leq 0.9 \quad \dots (1)$$

（式（1）中、 $AM/A1$ は前記ゼオライトに含有されている前記典型元素の総原子数を前記ゼオライトに含有されているアルミニウムの原子数で除した原子比を、 $TM/A1$ は前記ゼオライトに含有されている遷移元素の総原子数を前記ゼオライトに含有されているアルミニウムの原子数で除した原子比を表す。）

[請求項10] 前記典型元素の総含有量（前記遷移元素及び前記典型元素を含有した状態の前記ゼオライトの質量に対して）が、2.1質量%以上10質量%以下である、請求項8又は9に記載のオリゴシランの製造方法。

[請求項11] ヒドロシランを脱水素縮合させてオリゴシランを生成する脱水素縮合用の触媒であり、担体の表面及び／又は内部に周期表第3族遷移元素、第4族遷移元素、第5族遷移元素、第6族遷移元素、及び第7族遷移元素からなる群より選択される少なくとも1種の遷移元素を含有する触媒の製造方法であって、

担体を準備する担体準備工程、

前記担体準備工程で準備した担体に周期表第3族遷移元素、第4族遷移元素、第5族遷移元素、第6族遷移元素、及び第7族遷移元素が

らなる群より選択される少なくとも1種の遷移元素を含有させる遷移元素導入工程、及び

前記遷移元素導入工程を経た前駆体を加熱する遷移元素加熱工程を含むことを特徴とする、触媒の製造方法。

[請求項12] 前記触媒が、さらに周期表第1族典型元素及び第2族典型元素からなる群より選択される少なくとも1種の典型元素を含有する触媒であり、

担体に周期表第1族典型元素及び第2族典型元素からなる群より選択される少なくとも1種の典型元素を含有させる典型元素導入工程、を含む、請求項11に記載の触媒の製造方法。

[請求項13] 前記典型元素導入工程を経た前駆体を加熱する典型元素加熱工程を含む、請求項12に記載の触媒の製造方法。

[請求項14] 前記典型元素導入工程、前記典型元素加熱工程、前記遷移元素導入工程、前記遷移元素加熱工程の順番で行われる、請求項13に記載の触媒の製造方法。

[請求項15] 前記遷移元素導入工程、前記遷移元素加熱工程、前記典型元素導入工程、前記典型元素加熱工程の順番で行われる、請求項13に記載の触媒の製造方法。

[請求項16] 前記担体が、シリカ、アルミナ、チタニア、及びゼオライトからなる群より選択される少なくとも1種である、請求項11～15の何れか1項に記載の触媒の製造方法。

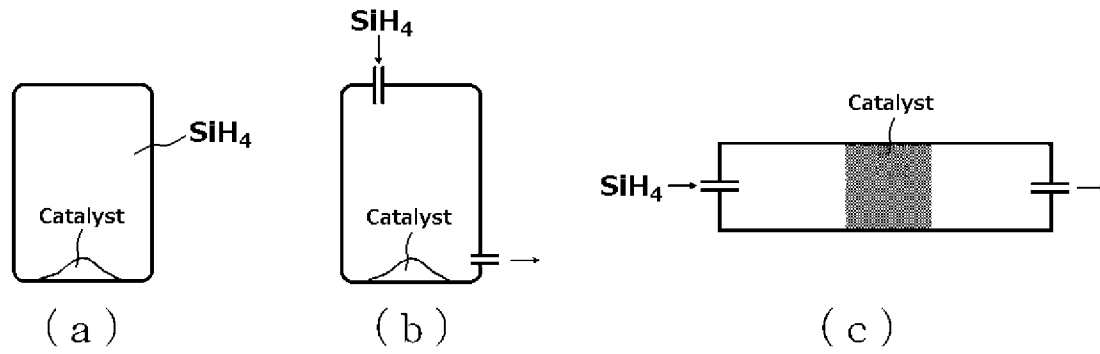
[請求項17] 前記ゼオライトが、短径0.43nm以上、長径0.69nm以下の細孔を有する、請求項16に記載の触媒の製造方法。

[請求項18] 前記担体が、短径が0.43nm以上、長径が0.69nm以下の細孔を有するゼオライト、及びバインダーとしてのアルミナを含んだ粉体の球状又は円柱状の成型体であり、前記アルミナの含有量（（アルミナ、遷移元素を含まない前記担体100質量部に対して）が、10質量部以上30質量部以下である、請求項16に記載の触媒の製造

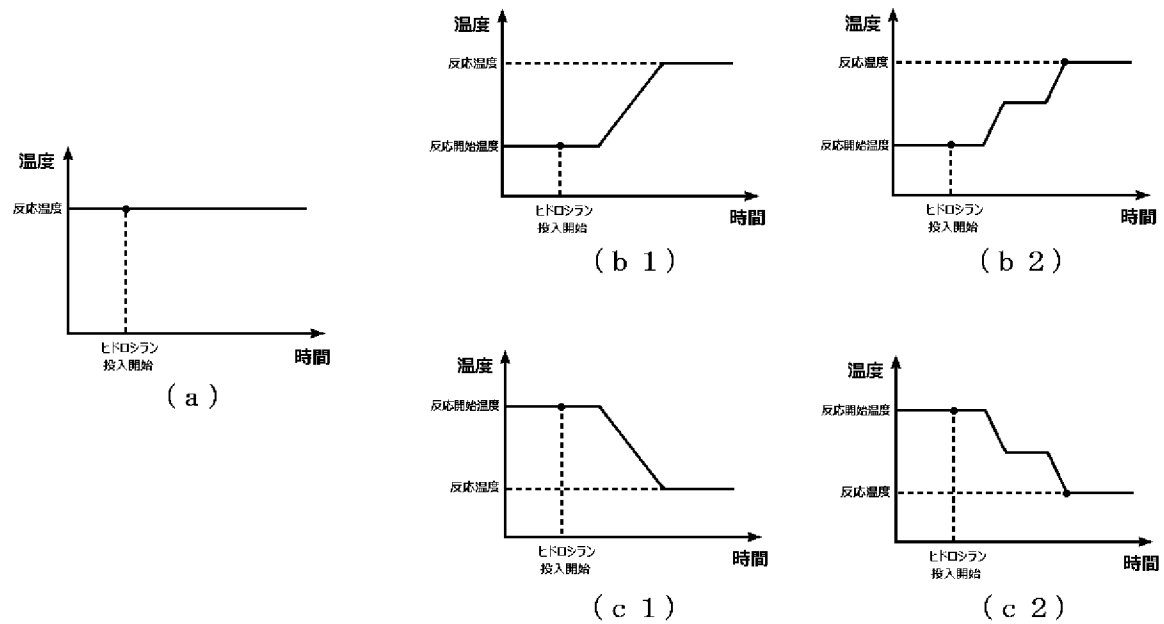
方法。

[請求項19] 前記遷移元素が、チタン、バナジウム、ニオブ、クロム、モリブデン、タングステン、マンガンからなる群より選択される少なくとも1種の遷移元素である、請求項11～18の何れか1項に記載の触媒の製造方法。

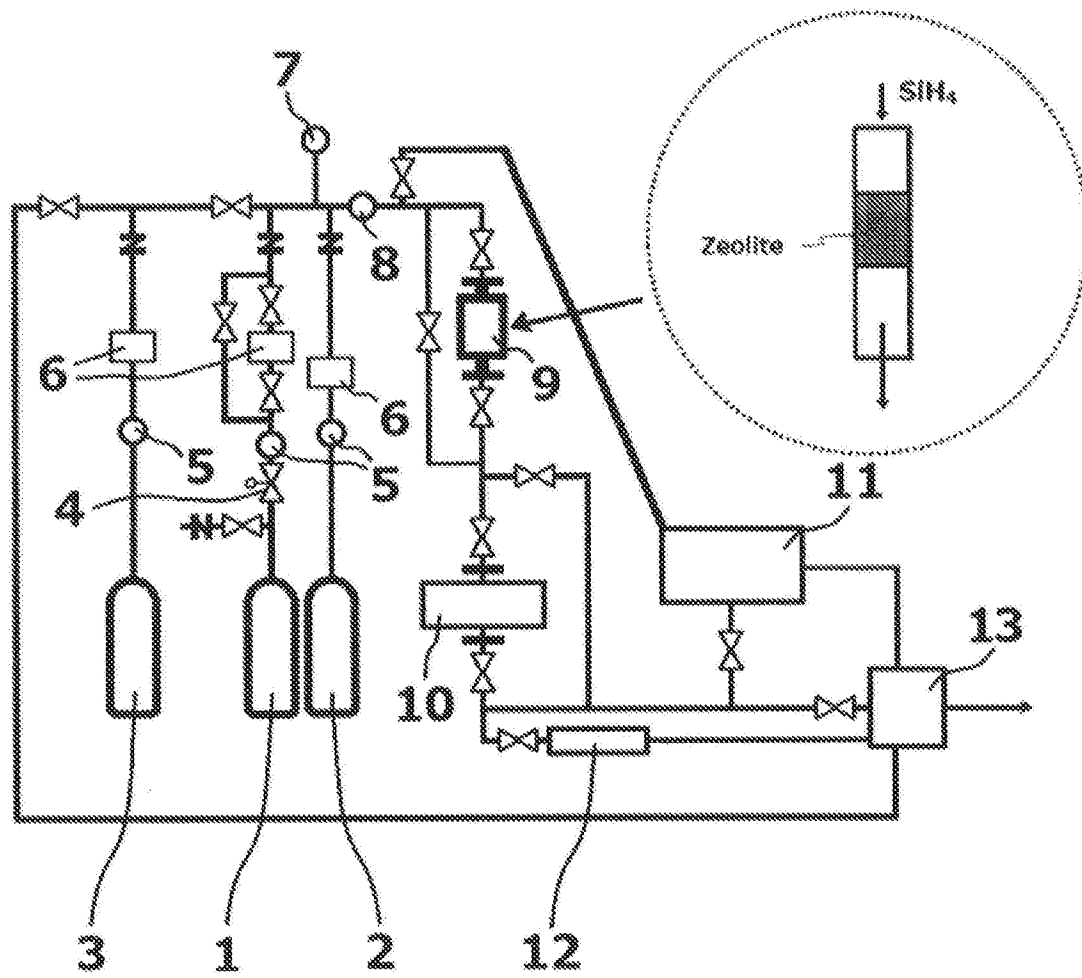
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/005240

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B33/04(2006.01)i, B01J23/30(2006.01)i, B01J29/16(2006.01)i, B01J29/40(2006.01)i, B01J29/48(2006.01)i

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)

C01B33/04, B01J23/30, B01J29/16, B01J29/40, B01J29/48

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-529560 A (Kovio, Inc.), 13 November 2014 (13.11.2014), claims 1 to 32; paragraphs [0024], [0025], [0039], [0081] & US 2013/0026453 A1 claims 1 to 32; paragraphs [0024], [0025], [0039], [0087] & WO 2013/019208 A1 & EP 2739653 A1	1-3, 6, 7, 11, 16, 19
A	JP 2013-529591 A (Sprawnt Private S.a.r.l.), 22 July 2013 (22.07.2013), claims 20 to 28 & US 2013/0216465 A1 claims 20 to 28 & WO 2012/001180 A1 & EP 2588411 A1	1-19

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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
14 March 2017 (14.03.17)

Date of mailing of the international search report
21 March 2017 (21.03.17)

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/JP2017/005240

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 2007-260659 A (Japan Science and Technology Agency), 11 October 2007 (11.10.2007), paragraph [0043] & US 2009/0143607 A1 paragraph [0073] & WO 2007/102334 A1 & EP 1987880 A1	1-19
A	JP 2010-506001 A (Kovio, Inc.), 25 February 2010 (25.02.2010), claims 1 to 25 & US 2008/0085373 A1 claims 1 to 25 & WO 2008/045327 A2 & EP 2069368 A2	1-19
P, X	WO 2016/027743 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 25 February 2016 (25.02.2016), claims 1 to 4, 6; paragraph [0013] & TW 201609537 A	1-4, 6, 7, 11, 16, 17, 19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B33/04(2006.01)i, B01J23/30(2006.01)i, B01J29/16(2006.01)i, B01J29/40(2006.01)i, B01J29/48(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B33/04, B01J23/30, B01J29/16, B01J29/40, B01J29/48

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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)

C. 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
X	JP 2014-529560 A (コヴィオ インコーポレイテッド) 2014.11.13, 請求項 1-32, 段落[0024], [0025], [0039], [0081] & US 2013/0026453 A1, 請求項 1-32, 段落[0024], [0025], [0039], [0087] & WO 2013/019208 A1 & EP 2739653 A1	1-3, 6, 7, 11, 16, 19
A	JP 2013-529591 A (シュパウント プライベート ソシエテ ア レ スポンサビリテ リミテ) 2013.07.22, 請求項 20-28 & US 2013/0216465 A1, 請求項 20-28 & WO 2012/001180 A1 & EP 2588411 A1	1-19

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「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
「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
「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)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.03.2017

国際調査報告の発送日

21.03.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森坂 英昭

4 G

4760

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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 2007-260659 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2007. 10. 11, 段落[0043] & US 2009/0143607 A1, 段落[0073] & WO 2007/102334 A1 & EP 1987880 A1	1-19
A	JP 2010-506001 A (コヴィオ インコーポレイテッド) 2010. 02. 25, 請求項 1-25 & US 2008/0085373 A1, 請求項 1-25 & WO 2008/045327 A2 & EP 2069368 A2	1-19
P, X	WO 2016/027743 A1 (国立研究開発法人産業技術総合研究所) 2016. 02. 25, 請求の範囲 1-4, 6, 段落[0013] & TW 201609537 A	1-4, 6, 7, 11, 16, 17, 19