

(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11月23日(23.11.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/199612 A1

(51) 国際特許分類:

B01J 35/02 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)  
B01J 23/06 (2006.01) C07C 5/333 (2006.01)  
B01J 23/08 (2006.01) C07C 11/04 (2006.01)  
B01J 19/24 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/014119

(22) 国際出願日: 2017年4月4日(04.04.2017)

(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 2016-101731 2016年5月20日(20.05.2016) JP  
特願 2016-222717 2016年11月15日(15.11.2016) JP

(71) 出願人: 株式会社クボタ (KUBOTA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5568601 大阪府大阪市浪速区敷津東一丁目2番47号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 大坪 憲司 (OTSUBO, Kenji); 〒5738573 大阪府枚方市中宮大池1丁目1番1号 株式

会社クボタ 枚方製造所内 Osaka (JP). 橋本 国秀 (HASHIMOTO, Kunihide); 〒5738573 大阪府枚方市中宮大池1丁目1番1号 株式会社クボタ 枚方製造所内 Osaka (JP). 山口 宏 (YAMAGUCHI, Hiroshi); 〒5738573 大阪府枚方市中宮大池1丁目1番1号 株式会社クボタ 枚方製造所内 Osaka (JP). 関根 泰 (SEKINE, Yasushi); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP).

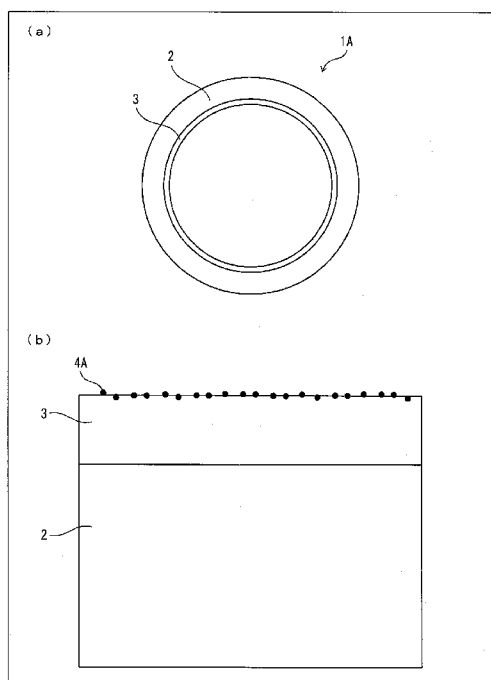
(74) 代理人: 特許業務法人 H A R A K E N Z O W O R L D P A T E N T & T R A D E M A R K (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).

(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,

(54) Title: THERMAL DECOMPOSITION PIPE FOR OLEFIN MANUFACTURE AND METHOD FOR MANUFACTURING DEHYDROGENATION CATALYST

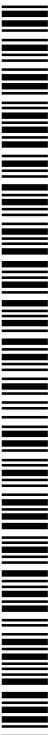
(54) 発明の名称: オレフィン製造用熱分解管および脱水素化触媒の製造方法

図1



(57) Abstract: Provided is a thermal decomposition pipe for olefin manufacture that can improve yields of olefin in thermal decomposition reactions of hydrocarbon raw materials. A thermal decomposition pipe for olefin manufacturer (1A) supports a dehydrogenation catalyst (4A) on the inside surface of base material (2), which is formed from heat resistant metal material and formed in a pipe shape.

(57) 要約: 炭化水素原料の熱分解反応におけるオレフィンの収率を向上させることができるオレフィン製造用熱分解管を提供する。オレフィン製造用熱分解管(1A)は、耐熱性金属材料からなる管状の母材(2)の内表面に、脱水素化触媒(4A)が担持されている。



WO 2017/199612 A1

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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.

- (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

オレフィン製造用熱分解管および脱水素化触媒の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、エタンやナフサなどの炭化水素原料をオレフィンに熱分解するオレフィン製造用熱分解管、およびオレフィン製造用熱分解管に担持される脱水素化触媒の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] エチレンやプロピレンなどのオレフィンは、産業において多種多様な用途の化学合成品を製造するために使用されている。オレフィンは、石油由来のエタンやナフサなどの炭化水素を熱分解管（クラッキングチューブ）に流し、700～900℃に加熱して気相中で熱分解させることにより製造される。前記の製造方法では、高温にするために多量のエネルギーを必要とする。また、炭化水素の熱分解では、熱分解管の内表面に炭素（コーク）が析出したり、熱分解管の内表面に浸炭現象が起こるなど様々な課題があり、これらの課題を解決し得る高性能の熱分解管の開発が望まれている。

[0003] 特許文献1および特許文献2には、前記の課題を解決する鑄造製品が開示されている。

[0004] 特許文献1に開示されている鑄造製品は、耐熱合金の鑄造体の内表面に、 $Al_2O_3$ を含むバリア層が形成されている。前記の構成により、特許文献1に開示されている鑄造製品は、高温雰囲気での使用において、酸素、炭素、窒素などの鑄造体内部への侵入を防止することができるようになっている。

[0005] また、特許文献2に開示されている鑄造製品では、ペロブスカイト型の触媒、特に、バリウム（Ba）、セリウム（Ce）、ジルコニウム（Zr）、イットリウム（Y）などの塩基性酸化物を形成する元素を用いたペロブスカイト型の触媒により構成される触媒層を内表面に設けている。前記の構成により、特許文献2に開示されている鑄造製品は、前記触媒層によって内表面

に析出したコークを水素や炭酸ガスに分解させるアンチコーキング機能を有し、内表面へのコークの析出を抑止できるようになっている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2010/113830号（2010年10月7日公開）

特許文献2：米国特許出願公開第2011/0295051号明細書（2011年12月1日公開）

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1または特許文献2に開示されている鑄造製品では、表面に形成させた皮膜によって、酸素、炭素、窒素などが鑄造体内部へ侵入することを防ぐことにより、優れた耐酸化性、耐浸炭性、耐窒化性、耐食性等を長期にわたって維持することができるが、さらに高性能な熱分解管の開発が望まれている。

[0008] 本発明は、前記の課題を鑑みてなされたものであり、その目的は、炭化水素原料の熱分解反応におけるオレフィンの収率を向上させることができるオレフィン製造用熱分解管を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0009] 前記の課題を解決するために、本発明の一態様のオレフィン製造用熱分解管は、耐熱性金属材料からなる管状の母材の内表面に、脱水素化触媒が担持された構成である。

[0010] 前記の課題を解決するために、本発明の一態様のオレフィン製造用熱分解管は、耐熱性金属材料からなる管状の母材の内表面に、金属酸化物皮膜が形成されており、前記金属酸化物皮膜の表面に、脱水素化触媒が担持された構成である。

## 発明の効果

[0011] 本発明は、炭化水素原料の熱分解反応におけるオレフィンの収率を向上させることができるオレフィン製造用熱分解管を提供するという効果を奏する。

### 図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の実施形態1に係るオレフィン製造用熱分解管の構成を示すものであり、(a)はオレフィン製造用熱分解管の概略断面図であり、(b)は(a)におけるオレフィン製造用熱分解管の内表面の拡大図である。

[図2]前記オレフィン製造用熱分解管の変形例としてのオレフィン製造用熱分解管の構成を示すものであり、(a)はオレフィン製造用熱分解管の概略断面図であり、(b)は(a)におけるオレフィン製造用熱分解管の内表面の拡大図である。

[図3]本発明の実施形態2に係るオレフィン製造用熱分解管の構成を示すものであり、(a)はオレフィン製造用熱分解管の概略断面図であり、(b)は(a)におけるオレフィン製造用熱分解管の内表面の拡大図である。

[図4]本発明の実施例および比較例において、反応温度に対するエチレンの収率を示すグラフである。

[図5]本発明のオレフィン製造用熱分解管に担持される脱水素化触媒の触媒実施例に対して行ったX線回折分析の結果を示す図である。

[図6]本発明のオレフィン製造用熱分解管に担持される脱水素化触媒、並びに比較例としての粉末状の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を使用して行ったエタンの熱分解実験におけるエチレンの収率の時間変化を示すグラフである。

[図7]本発明のオレフィン製造用熱分解管に担持される脱水素化触媒に対して、TEM-EDSを用いて行った結果を示すものであり、HAADF像と、AlおよびGaのEDSマッピング測定結果を示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0013] [実施形態1]

以下、本発明の実施形態1におけるオレフィン製造用熱分解管1Aについて、図1を参照しながら詳細に説明する。図1は、本実施形態におけるオレ

フィン製造用熱分解管 1 A の構成を示すものであり、(a) はオレフィン製造用熱分解管 1 A の概略断面図であり、(b) は (a) におけるオレフィン製造用熱分解管 1 A の内表面の拡大図である。

[0014] 本実施形態におけるオレフィン製造用熱分解管 1 A は、図 1 の (a) (b) に示すように、耐熱性金属材料からなる管状の母材 2 の内表面に  $Al_2O_3$  を含む金属酸化物皮膜としてのアルミナ皮膜 3 が形成されており、該アルミナ皮膜 3 の表面に、脱水素化触媒 4 A が担持されている。なお、本願では  $Al_2O_3$  を含む金属酸化物皮膜を「アルミナ皮膜」と呼ぶ。この構成により、本発明のオレフィン製造用熱分解管 1 A は、オレフィン製造用熱分解管 1 A を用いた熱分解反応に脱水素化触媒反応が加わることにより、エタンやナフサなどの炭化水素原料からのオレフィン収率を向上させることができる。以下では、オレフィン製造用熱分解管 1 A における、母材 2、アルミナ皮膜 3、および脱水素化触媒 4 A について詳細に説明する。

[0015] (母材 2)

本実施形態における母材 2 は、母材 2 の表面にアルミナ皮膜 3 が形成された耐熱性金属材料からなる鋳造物である。なお、アルミナ皮膜 3 は、 $\alpha-Al_2O_3$  であることがより好ましい。母材 2 は、質量%にて、クロム (Cr) : 15~50%、ニッケル (Ni) : 18~70%、及びアルミニウム (Al) : 1~6% を少なくとも含有する。より好ましくは、母材 2 は、炭素 (C) : 0.3~0.7%、ケイ素 (Si) : 0.1~1.5%、マンガン (Mn) : 0.1~3%、クロム (Cr) : 15~40%、ニッケル (Ni) : 18~55%、アルミニウム (Al) : 2~4%、希土類元素 : 0.005~0.4%、タングステン (W) : 0.5~5% 及び/又はモリブデン (Mo) : 0.1~3% を含有し、残部 25% 以上の鉄 (Fe) 及び不可避免的不純物からなる。なお、本明細書において、「%」は、特に表示がないときは、全て質量%である。

[0016] <母材 2 の成分限定理由の説明>

(1) 炭素 (C) : 0.3~0.7%

炭素 (C) は、鑄造性を良好にし、高温クリープ破断強度を高める作用がある。このため、少なくとも 0.3% を含有させる。しかし、含有量があまり多くなると、 $Cr_7C_3$  の一次炭化物が幅広く形成され易くなり、アルミナ皮膜 3 を形成するアルミニウム (Al) の移動が抑制される。そのため、鑄造体の表面部へのアルミニウム (Al) の供給不足が生じて、アルミナ皮膜 3 の局所的な寸断が起こり、アルミナ皮膜 3 の連続性が損なわれる。また、二次炭化物が過剰に析出するため、延性、靱性の低下を招く。このため、炭素 (C) の上限は 0.7% とする。なお、炭素 (C) は 0.4~0.6% がより好ましい。

[0017] (2) ケイ素 (Si) : 0.1~1.5%

ケイ素 (Si) は、溶湯合金の脱酸剤として、また溶湯合金の流動性を高めるために少なくとも 0.1% 含有させるが、含有量があまり多くなると高温クリープ破断強度の低下を招くので上限は 1.5% とする。なお、ケイ素の上限は 1.0% がより好ましい。

[0018] (3) マンガン (Mn) : 0.1~3%

マンガン (Mn) は、溶湯合金の脱酸剤として、また溶湯中の硫黄 (S) を固定するために少なくとも 0.1% 含有させるが、含有量があまり多くなると高温クリープ破断強度の低下を招くので上限は 3% とする。なお、マンガン (Mn) の上限は 1.0% がより好ましい。

[0019] (4) クロム (Cr) : 15~50%

クロム (Cr) は、高温強度及び繰返し耐酸化性の向上への寄与の目的のため 15% 以上含有させる。しかし、含有量があまり多くなると高温クリープ破断強度の低下を招くので上限は 50% とする。なお、クロム (Cr) は 20~30% がより好ましい。

[0020] (5) ニッケル (Ni) : 18~70%

ニッケル (Ni) は、繰返し耐酸化性及び金属組織の安定性の確保に必要な元素であるため 18% 以上含有させる。しかしながら、70% を超えて含有しても増量に対応する効果が得られないので、上限は 70% とする。なお

、ニッケル (Ni) は 20～45% がより好ましい。

[0021] (6) アルミニウム (Al) : 1～6%

アルミニウム (Al) は、耐浸炭性及び耐コーキング性の向上に有効な元素である。また、本発明の請求項 2 で示す構成では、母材 2 の表面にアルミナ皮膜 3 を生じさせるために必要不可欠の元素である。このため、少なくとも 1% 以上含有させる。しかし、含有量が 6% を超えると、延性が低下するため、本発明では上限を 6% に規定する。なお、アルミニウム (Al) の含有量は 2～4% がより望ましい。

[0022] (7) 希土類元素 : 0.005～0.4%

希土類元素とは、周期表のランタン (La) からルテチウム (Lu) に至る 15 種類のランタン系列に、イットリウム (Y) とスカンジウム (Sc) を加えた 17 種類の元素を意味する。

[0023] 希土類元素は、硫黄 (S) 固定能や希土類酸化物による酸化皮膜の固定能を有しており、アルミナ皮膜 3 の生成と安定化の促進に寄与するため、0.005% 以上含有する。一方、あまりに多く含有すると、延性、靱性が低下するので、上限は 0.4% とする。

[0024] (8) タングステン (W) : 0.5～5% および / または モリブデン (Mo) : 0.1～3%

タングステン (W)、モリブデン (Mo) は、基地中に固溶し、基地のオーステナイト相を強化することにより、クリープ破断強度を向上させる。この効果を発揮させるために、タングステン (W) 及びモリブデン (Mo) の少なくとも一種を含有させるものとし、タングステン (W) の場合は 0.5% 以上、モリブデン (Mo) の場合は 0.1% 以上含有させる。

[0025] しかし、タングステン (W) およびモリブデン (Mo) は、含有量があまり多くなると、延性の低下や、耐浸炭性の低下を招く。このため、タングステン (W) は 5% 以下、モリブデン (Mo) は 3% 以下とする。なお、タングステン (W) は 0.5～3%、モリブデン (Mo) は 2% 以下であることがより好ましい。

[0026] (9) チタン (Ti) : 0.01~0.6%、ジルコニウム (Zr) : 0.01~0.6%及びニオブ (Nb) : 0.1~3.0%の少なくとも一種  
チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr) 及びニオブ (Nb) は、炭化物を形成し易い元素であり、タングステン (W) やモリブデン (Mo) ほど基地中には固溶しないため、アルミナ皮膜3の形成には特段の作用は認められないが、クリープ破断強度を向上させる作用がある。必要に応じて、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr) 及びニオブ (Nb) の少なくとも一種を含有させることができる。含有量は、チタン (Ti) 及びジルコニウム (Zr) が0.01%以上、ニオブ (Nb) が0.1%以上である。

[0027] しかし、過剰に添加すると、延性の低下を招く。このため、上限は、チタン (Ti) 及びジルコニウム (Zr) は0.6%、ニオブ (Nb) は3.0%とする。なお、チタン (Ti) 及びジルコニウム (Zr) は0.3%、ニオブ (Nb) は1.5%を上限とすることがより好ましい。

[0028] (10) ホウ素 (B) : 0.1%以下

ホウ素 (B) は、鑄造体の粒界を強化する作用があるので、必要に応じて含有させることができる。なお、含有量が多くなるとクリープ破断強度の低下を招くため、添加する場合でも0.1%以下とする。

[0029] (11) 鉄 (Fe) : 残部 (25%以上)

鉄 (Fe)、ニッケル (Ni) 及びクロム (Cr) 中のアルミニウム (Al) の拡散速度は、原子の大きさが小さい程速いと考えられる。このため、原子の小さい鉄を増加させ、クロム (Cr) の量を低減することで、合金中のアルミニウム (Al) の拡散を高め、アルミニウム (Al) を移動し易くして、アルミナ皮膜3の生成を促進させることができる。

[0030] 前記理由により、鉄 (Fe) を25%以上含有する。なお、鉄 (Fe) は30%以上とすることがより好ましい。

[0031] (12) 不可避的不純物

合金の溶製時に不可避的に混入するリン (P)、硫黄 (S) その他の不純物は、この種の合金材に通常許容される範囲であれば存在しても構わない。

[0032] <母材 2 の製造方法>

本発明のオレフィン製造用熱分解管 1 A の母材 2 は、前記成分組成の溶湯を溶製し、遠心力鋳造、静置鋳造等を用いて前記組成に鋳造することによって製造される。

[0033] 得られる母材 2 は、目的とする用途に応じた形状とすることができる。

[0034] なお、本発明の母材 2 は、遠心鋳造により作製されることが好ましい。遠心鋳造を適用することで、金型による冷却の進行によって径方向に微細な金属組織が配向性をもって成長し、アルミニウム (Al) が移動し易い合金組織を得ることができるためである。これにより、後述する熱処理において、薄いアルミナ皮膜 3 でありながら、繰り返し加熱の環境下でもすぐれた強度を有する皮膜の形成された鋳造製品を得ることができる。

[0035] 遠心鋳造により作製される鋳造製品として、管、特に高温環境下で使用される熱分解管を例示することができる。

[0036] (アルミナ皮膜 3)

本発明の母材 2 の内表面に形成されるアルミナ皮膜 3 は、緻密性が高く、外部から酸素、炭素、窒素の母材 2 への侵入を防ぐバリアとしての作用を有する。

[0037] また、一般的なオレフィン製造用熱分解管では、母材 2 の内表面に金属酸化物皮膜が形成されていない。そのため、母材 2 の構成元素であるニッケル (Ni)、鉄 (Fe)、コバルト (Co) などの触媒作用によって熱分解時に炭化水素原料の過剰分解が起こり、母材 2 の内表面にコークが生成されてしまう。母材 2 の内表面に生成したコークが堆積すると、伝熱抵抗が上昇してしまい、オレフィン熱分解管内の反応温度を維持するためにオレフィン製造用熱分解管の外側の温度が上昇してしまうという問題があった。また、母材 2 の内表面にコークが堆積すると、ガスが通過する流路の断面積が小さくなるため、圧力損失が増大してしまう。これらの理由のために、一般的なオレフィン製造用熱分解管では、堆積したコークを頻りに除去 (デコーキング) する必要があった。

[0038] これに対して、本実施形態のオレフィン製造用熱分解管 1 A では、母材 2 の内表面にアルミナ皮膜 3 が形成されることにより、内表面にコークが生成することを抑制できる。その結果、デコーキングを行う頻度を低減することができる。

[0039] 本発明のアルミナ皮膜 3 は、表面処理工程および第 1 熱処理工程により形成される。以下に、表面処理工程および第 1 熱処理工程について詳細に説明する。

[0040] <表面処理工程>

表面処理工程は、母材 2 の、製品使用時に高温雰囲気と接触することとなる対象部位に表面処理を行ない、該部位の表面粗さを調整するための工程である。

[0041] 母材 2 の表面処理は、研磨処理を例示することができる。表面処理は、対象部位の表面粗さ (R a) が  $0.05 \sim 2.5 \mu\text{m}$  となるように実施することができる。より望ましくは、表面粗さ (R a) は  $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$  とする。また、このとき表面処理により表面粗さを調整することによって、熱影響部の残留応力や歪みも同時に除去することができる。

[0042] <第 1 熱処理工程>

第 1 熱処理工程は、表面処理工程後の母材 2 を酸化性雰囲気下にて加熱処理を施すための工程である。

[0043] 酸化性雰囲気とは、酸素を 20 体積%以上含む酸化性ガス、又はスチームや  $\text{CO}_2$  が混合された酸化性環境である。また、加熱処理は、 $900^\circ\text{C}$  以上、好ましくは  $1000^\circ\text{C}$  以上の温度で行ない、加熱時間は 1 時間以上である。

[0044] 前記のように、母材 2 に表面処理工程および第 1 熱処理工程を順に行なうことにより、母材 2 の内表面にアルミナ皮膜 3 が安定して形成されたオレフィン製造用熱分解管を得ることができる。

[0045] 母材 2 の内表面に形成されるアルミナ皮膜 3 の厚さは、バリア機能を効果的に発揮するために、 $0.5 \mu\text{m}$  以上  $6 \mu\text{m}$  以下に形成することが好適である。アルミナ皮膜 3 の厚さは、 $0.5 \mu\text{m}$  未満であると、耐浸炭性が低下す

る虞があり、また、 $6\ \mu\text{m}$ を越えると、母材2と皮膜との熱膨張係数の差の影響によってアルミナ皮膜3が剥離しやすくなる虞がある。

[0046] 前記影響を避けるために、アルミナ皮膜3の厚さは、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $2.5\ \mu\text{m}$ 以下とすることがより好適である。

[0047] なお、本発明のオレフィン製造用熱分解管1Aの表面をSEM/EDXで調べたとき、アルミナ皮膜3の上にクロム酸化物スケールが一部形成されることがある。その理由として、母材2の表面近くに形成されたクロム酸化物スケールが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ により製品表面まで押し上げられるからである。このクロム酸化物スケールは少ない方がよく、製品表面の20面積%未満となるようにして、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が80面積%以上を占めるようにすることが好適である。

[0048] (脱水素化触媒4A)

脱水素化触媒4Aは、オレフィン製造用熱分解管1Aを用いた熱分解反応(具体的には、ナフサやエタンなど炭化水素原料をオレフィンに熱分解させる反応)におけるオレフィンの収率を向上させるための触媒であり、アルミナ皮膜3の表面に担持されている。

[0049] 脱水素化触媒4Aは、周期表の、2B族の金属元素の酸化物、3B族の金属元素の酸化物、および4B族の金属元素の酸化物からなる群のうち少なくとも1つを含む触媒成分のみによって構成される。より好ましくは、脱水素化触媒4Aは、Zn酸化物( $\text{ZnO}$ )、Ga酸化物( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )、Sn酸化物( $\text{SnO}$ または $\text{SnO}_2$ )、Ge酸化物( $\text{GeO}_2$ )、およびIn酸化物( $\text{In}_2\text{O}_3$ )からなる群のうち少なくとも1つを含む触媒成分のみによって構成されている。

[0050] なお、特許文献2には、ペロブスカイト型の触媒、特に、バリウム(Ba)、セリウム(Ce)、ジルコニウム(Zr)、イットリウム(Y)などの塩基性酸化物を形成する元素を用いたペロブスカイト型の触媒が開示されているが、本発明者らは、鋭意研究により、塩基性酸化物ではなく、酸性酸化物である、2B族の金属元素の酸化物、3B族の金属元素の酸化物、および

4 B族の金属元素の酸化物、より好ましくは、亜鉛（Zn）、ガリウム（Ga）、スズ（Sn）、ゲルマニウム（Ge）、およびインジウム（In）の酸化物が、エタンやナフサなどの炭化水素の熱分解によるオレフィン生成における触媒として有効であることを見出した。なお、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）などの酸化物を触媒として使用した場合、熱分解時に炭化水素原料の過剰分解が起こり、アルミナ皮膜の表面にコーク（炭素）が多量に生成されてしまうという虞があるため、好ましくない。

[0051] <脱水素化触媒4Aの形成および担持方法>

次に、脱水素化触媒4Aの形成方法、および脱水素化触媒4Aのアルミナ皮膜3へ担持方法について説明する。脱水素化触媒4Aの形成方法、および脱水素化触媒4Aのアルミナ皮膜3へ担持方法は、塗布工程および第2熱処理工程を含んでいる。以下に、塗布工程および第2熱処理工程について詳細に説明する。

[0052] (a) 塗布工程

塗布工程は、表面処理工程および第1熱処理工程により形成されたアルミナ皮膜3の表面に、脱水素化触媒4Aを構成する金属元素を含む金属塩水溶液を塗布する工程である。

[0053] 前記の金属塩としては、例えば硝酸塩や酢酸塩などを用いることができる。

[0054] (b) 第2熱処理工程

第2熱処理工程は、塗布工程によりアルミナ皮膜3に前記の金属塩水溶液が塗布された母材2を熱処理する工程である。

[0055] 第2熱処理工程における熱処理は、大気中または酸素中で行う。第2熱処理工程における熱処理温度は、500～900℃の範囲であり、熱処理時間は、1～6時間である。

[0056] 前記の熱処理条件で第2熱処理工程を実行することにより、金属塩中の金属イオンが酸化され、金属酸化物、すなわち脱水素化触媒4Aが形成される。その結果、アルミナ皮膜3に脱水素化触媒4Aを担持することができる。

- [0057] なお、前記の塗布工程において塗布する金属塩水溶液の濃度を調整することによって、脱水素化触媒4Aを適切な濃度（量）でアルミナ皮膜3に担持させることができる。また、熱分解における脱水素化触媒4Aの触媒能を向上させるためには、脱水素化触媒4Aの比表面積は、 $2\sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $3\sim 10\text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。
- [0058] このように、本実施形態におけるオレフィン製造用熱分解管1Aは、耐熱性金属材料からなる管状の母材2の内表面にアルミナ皮膜3が形成されており、該アルミナ皮膜3の表面に、脱水素化触媒4Aが担持されている。
- [0059] 前記の構成によれば、本発明のオレフィン製造用熱分解管1Aは、母材2の内表面にアルミナ皮膜3が形成されている。このため、アルミナ皮膜3（母材2）の表面にコークが生成することを抑制できる。そして、このアルミナ皮膜3の表面に、脱水素化触媒4Aが担持されている。これにより、脱水素化触媒4Aが、オレフィン製造用熱分解管1Aを用いた熱分解において脱水素化触媒として作用する際に、例えばエタンから脱水素反応によってエチレンを生成させることができる。その結果、熱分解によるエタンやナフサなどの炭化水素原料からのオレフィンの収率を向上させることができるようになってきている。
- [0060] また、本実施形態では、脱水素化触媒4Aは、周期表の、2B族の金属元素の酸化物、3B族の金属元素の酸化物、および4B族の金属元素の酸化物からなる群のうち少なくとも1つを含む触媒成分のみによって構成されている。より好ましくは、脱水素化触媒4Aは、Zn酸化物（ZnO）、Ga酸化物（Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、Sn酸化物（SnOまたはSnO<sub>2</sub>）、Ge酸化物（GeO<sub>2</sub>）、およびIn酸化物（In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）からなる群のうち少なくとも1つを含む触媒成分のみによって構成されている。これらの金属酸化物は、エタンやナフサなどの炭化水素原料からオレフィンを製造する熱分解において、脱水素化触媒として機能するため、エチレンなどのオレフィンの収率を向上させることができるようになってきている。
- [0061] なお、本実施形態では、塗布工程において脱水素化触媒4Aを構成する金

属元素を含む金属塩水溶液をアルミナ皮膜3に塗布し、第2熱処理工程において熱処理することにより、脱水素化触媒4Aをアルミナ皮膜3に担持させていたが、本発明のオレフィン製造用熱分解管は、これに限られない。例えば、脱水素化触媒4Aを予め製造しておき、塗布工程において脱水素化触媒4Aを含むスラリーをアルミナ皮膜3に塗布し、第2熱処理工程において脱水素化触媒4Aを含むスラリーが塗布された母材2を熱処理することによって脱水素化触媒4Aをアルミナ皮膜3に担持させてもよい。なお、この場合には、脱水素化触媒4Aは、公知のいずれかの方法によって予め製造する。

[0062] また、本実施形態では、表面処理工程および第1熱処理工程により母材2の内表面に形成されたアルミナ皮膜3に対して、塗布工程および第2熱処理工程を行うことにより、脱水素化触媒4Aをアルミナ皮膜3に担持していたが、本発明のオレフィン製造用熱分解管は、これに限られない。例えば、表面処理工程を行った後に、塗布工程および熱処理工程を行うようにしてもよい。この場合には、熱処理工程において、母材2の内表面にアルミナ皮膜3が形成されると共に、脱水素化触媒4Aがアルミナ皮膜3に担持される。これにより、熱処理工程を1回行うだけで、母材2の内表面にアルミナ皮膜3を形成すると共に、脱水素化触媒4Aをアルミナ皮膜3に担持させることができる。

[0063] また、本実施形態では、母材2の内表面に形成されたアルミナ皮膜3の表面に、脱水素化触媒4Aが担持されている構成であったが、本発明のオレフィン製造用熱分解管1Aはこれに限られない。すなわち、本発明の一態様のオレフィン製造用熱分解管は、バリア機能を有するとともに脱水素化触媒4Aを担持できる、 $Al_2O_3$ とは異なる金属酸化物皮膜（例えば、 $Cr_2O_3$ 、 $MnCr_2O_4$ など）の表面に、脱水素化触媒4Aが担持されている構成であってもよい。

[0064] <変形例>

次に、実施形態1におけるオレフィン製造用熱分解管1Aの変形例としてのオレフィン製造用熱分解管1A'について、図2を参照しながら説明する

。図2は、オレフィン製造用熱分解管1A'の構成を示すものであり、(a)はオレフィン製造用熱分解管1A'の概略断面図であり、(b)は(a)におけるオレフィン製造用熱分解管1A'の内表面の拡大図である。

[0065] 実施形態1におけるオレフィン製造用熱分解管1Aでは、母材2の内表面に $Al_2O_3$ を含む金属酸化物皮膜としてのアルミナ皮膜3が形成されており、該アルミナ皮膜3の表面に、脱水素化触媒4Aが担持されていた。これに対して、変形例としてのオレフィン製造用熱分解管1A'は、図2の(a)(b)に示すように、耐熱性金属材料からなる管状の母材2の内表面に直接脱水素化触媒4Aが担持されている点がオレフィン製造用熱分解管1Aとは異なっている。

[0066] 本変形例におけるオレフィン製造用熱分解管1A'では、脱水素化触媒4Aを構成する金属元素を含む金属塩水溶液、又は予め製造した脱水素化触媒4Aを含むスラリーを母材2の内表面に塗布し、大気または窒素雰囲気等の適切な条件下で熱処理することにより、母材2の内表面に脱水素化触媒4Aを担持させることができる。

[0067] 前記のように、オレフィン製造用熱分解管1A'は、母材2の内表面に脱水素化触媒4Aが担持されている。これにより、脱水素化触媒4Aがオレフィン製造用熱分解管1A'を用いた熱分解において脱水素化触媒として作用する際に、例えばエタンから脱水素反応によってエチレンを生成させることができる。その結果、熱分解によるエタンやナフサなどの炭化水素原料からのオレフィンの収率を向上させることができるようになっている。

[0068] [実施形態2]

本発明の他の実施形態について、図3に基づいて説明すれば、以下のとおりである。なお、説明の便宜上、前記実施形態にて説明した部材と同じ機能を有する部材については、同じ符号を付記し、その説明を省略する。

[0069] 本実施形態におけるオレフィン製造用熱分解管1Bでは、脱水素化触媒の構成が実施形態1における脱水素化触媒4Aとは異なっている。

[0070] (脱水素化触媒4B)

本発明の実施形態2におけるオレフィン製造用熱分解管1Bについて、図3を参照しながら詳細に説明する。図3は、本実施形態におけるオレフィン製造用熱分解管1Bの構成を示すものであり、(a)はオレフィン製造用熱分解管1Bの概略断面図であり、(b)は(a)におけるオレフィン製造用熱分解管1Bの内表面の拡大図である。

[0071] 図3の(a)(b)に示すように、本実施形態のオレフィン製造用熱分解管1Bにおける脱水素化触媒4Bは、触媒成分4Baと、触媒成分を担持する担体4Bbとを備えている。

[0072] 触媒成分4Baは、脱水素化触媒4Bにおいて、エタンやナフサなどの炭化水素原料をオレフィンに熱分解する熱分解反応におけるオレフィン収率を向上させるための触媒成分である。触媒成分4Baは、周期表の、2B族の金属元素の酸化物、3B族の金属元素の酸化物、および4B族の金属元素の酸化物からなる群のうち少なくとも1つを含んでいる。より好ましくは、触媒成分4Baは、Zn酸化物( $ZnO$ )、Ga酸化物( $Ga_2O_3$ )、Sn酸化物( $SnO$ または $SnO_2$ )、Ge酸化物( $GeO_2$ )、およびIn酸化物( $In_2O_3$ )からなる群のうち少なくとも1つを含んでいる。

[0073] 担体4Bbは、脱水素化触媒4Bにおいて、触媒成分4Baが担持される担体である。本実施形態における担体4Bbは、 $Al_2O_3$ から構成されている。担体4Bbは、触媒成分4Baの触媒としての機能を向上させるために、比表面積が大きいものであることが好ましい。具体的には、担体4Bbとしての $Al_2O_3$ の比表面積は、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましい。これにより、触媒成分4Baを担体4Bbに高分散させることができる。その結果、炭化水素原料をオレフィンに熱分解する熱分解反応において、オレフィン収率を向上させることができる。なお、 $Al_2O_3$ には、 $\gamma-Al_2O_3$ 、 $\delta-Al_2O_3$ 、 $\theta-Al_2O_3$ および $\alpha-Al_2O_3$ の4つの相がある。例えば、 $\gamma-Al_2O_3$ を熱処理した場合、熱処理温度が上昇するにつれて、 $(\gamma-Al_2O_3) \rightarrow (\delta-Al_2O_3) \rightarrow (\theta-Al_2O_3) \rightarrow (\alpha-Al_2O_3)$ の順に相変態し、相変態するにつれて

比表面積が減少する。特に、最も高温で相変態する $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ は、比表面積が $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下となる。したがって、本実施形態における脱水素化触媒4 Bの担体4 B bは、上述したように比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましいが、これは担体4 B bが $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ または $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ を主とした構成であることが好ましいことを意味する。

[0074] なお、担体4 B bの出発材料として $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いる場合、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ が熱処理によって徐々に相変態するので、担体4 B bとしての $\text{Al}_2\text{O}_3$ は、熱処理前や $1300^\circ\text{C}$ 以上の高温での熱処理後でない限り単一の相とはなっておらず、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、及び $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ が混在していると想定される。そのため、担体4 B bとしての $\text{Al}_2\text{O}_3$ の比表面積は、前記の各相が混在状態となっている $\text{Al}_2\text{O}_3$ の比表面積の平均値である。

[0075] また、担体4 B bは、脱水素化触媒4 Bの製造において触媒成分4 B aと複合酸化物または固溶体を形成するものであることが好ましい。これにより、炭化水素原料をオレフィンに熱分解する熱分解反応において、触媒成分4 B aが凝集することを抑制することができる。その結果、オレフィン収率が高い状態を長期間維持することができるので、オレフィン収率をさらに向上させることができる。具体的には、担体4 B bの少なくとも一部が $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ であることが好ましい。

[0076] <脱水素化触媒4 Bの製造方法>

次に、脱水素化触媒4 Bの製造方法について説明する。以下では、(1) 担体4 B bの

出発材料として $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いる場合と、(2) 担体4 B bの出発材料として $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いる場合との2通りの脱水素化触媒4 Bの製造方法について説明する。

(1) 担体4 B bの出発材料として $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いる場合

脱水素化触媒4 Bは、担体4 B bの出発材料としての $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ に、触媒成分4 B aを構成する金属元素を含む金属塩（例えば硝酸塩や酢酸塩など

) 水溶液を付着させたのち、熱処理することにより製造することができる。熱処理は、大気中または酸素中で行い、熱処理温度は、500～1300℃の範囲であり、熱処理時間は、1～6時間である。前記の条件で熱処理することにより、触媒成分4Baが担体4Bbとしての $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に担持された脱水素化触媒4Bを得ることができる。

(2) 担体4Bbの出発材料として $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いる場合

脱水素化触媒4Bは、担体4Bbの出発材料としての $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に、触媒成分4Baを構成する金属元素を含む金属塩（例えば硝酸塩や酢酸塩など）水溶液を付着させたのち（付着工程）、金属塩水溶液を付着させた $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を熱処理すること（熱処理工程）により製造することができる。熱処理は、大気中または酸素中で行い、熱処理温度は、500～1300℃の範囲であり、熱処理時間は、1～6時間である。前記の条件で熱処理することにより、触媒成分4Baが担体4Bbとしての $\text{Al}_2\text{O}_3$ （ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、または $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）に担持された脱水素化触媒4Bを得ることができる。

[0077] なお、前記の熱処理温度は、500～1100℃の範囲であることが好ましい。これは、熱処理温度が500～1100℃の範囲である場合、熱処理中に、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に完全に相変態することを抑制することができるので、担体としての $\text{Al}_2\text{O}_3$ の比表面積の低下を抑制することができる。その結果、触媒成分4Baを担体としての $\text{Al}_2\text{O}_3$ に高分散させることができる。

[0078] また、前記の熱処理温度は、1000～1100℃の範囲であることがより好ましい。これは、熱処理温度が1000～1100℃の範囲である場合、熱処理中に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の少なくとも一部が $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ に相変態し、相変態する際に $\text{Al}_2\text{O}_3$ の少なくとも一部が触媒成分4Ba（特に、ガリウム酸化物）と結合し、複合酸化物または固溶体を形成するためである。これにより、炭化水素原料をオレフィンに熱分解する熱分解反応において、触媒成分4Baが凝集することを抑制することができる。

[0079] また、前記の熱処理温度は、 $1000\sim 1080^{\circ}\text{C}$ の範囲であることがより好ましい。これは、熱処理温度が $1000\sim 1080^{\circ}\text{C}$ の範囲である場合、熱処理中における $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ への相変態の割合を増加させることができるためである。

[0080] <脱水素化触媒4Bの担持方法>

次に、脱水素化触媒4Bのアルミナ皮膜3へ担持方法について説明する。脱水素化触媒4Bのアルミナ皮膜3へ担持方法は、塗布工程および第3熱処理工程を含んでいる。以下に、塗布工程および第3熱処理工程について詳細に説明する。

[0081] (a) 塗布工程

塗布工程は、実施形態1で説明した、表面処理工程および第1熱処理工程により形成されたアルミナ皮膜3の表面に、脱水素化触媒4Bを含むスラリーを塗布する工程である。

[0082] (b) 第3熱処理工程

第3熱処理工程は、塗布工程によりアルミナ皮膜3に脱水素化触媒4Bを含むスラリーが塗布された母材2を熱処理する工程である。

[0083] 第3熱処理工程における熱処理は、大気中または酸素中で行う。第3熱処理工程における熱処理温度は、 $500\sim 900^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、熱処理時間は、 $1\sim 6$ 時間である。

[0084] 前記の熱処理条件で第3熱処理工程を実行することにより、アルミナ皮膜3に脱水素化触媒4Bを担持することができる。

[0085] 次に、アルミナ皮膜3に担持された脱水素化触媒4Bの特徴について説明する。

[0086] なお、前記の塗布工程において塗布するスラリーの濃度を調整することによって、脱水素化触媒4Bを適切な濃度(量)でアルミナ皮膜3に担持させることができる。また、熱分解における脱水素化触媒4Bの触媒能を向上させるためには、脱水素化触媒4Bの比表面積は、 $2\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $10\sim 150\text{m}^2/\text{g}$ であることがより好ましく、 $20\sim 10$

$0\text{ m}^2/\text{g}$ であることがさらに好ましい。さらに、担体4 B bとしての $\text{Al}_2\text{O}_3$ の大半が $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ となる構成となるため、脱水素化触媒4 Bの比表面積は、 $40\sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ であることが、最も好ましい。

[0087] 以上のように、本実施形態におけるオレフィン製造用熱分解管1 Bは、耐熱性金属材料からなる管状の母材2の内表面にアルミナ皮膜3が形成されており、該アルミナ皮膜3の表面に、脱水素化触媒4 Bが担持されている。脱水素化触媒4 Bは、触媒成分4 B aと、触媒成分4 B aを担持する担体4 B bとを備えている。触媒成分4 B aは、周期表の、2 B族の金属元素の酸化物、3 B族の金属元素の酸化物、および4 B族の金属元素の酸化物からなる群のうち少なくとも1つを含んでいる。より好ましくは、触媒成分4 B aは、Zn酸化物( $\text{ZnO}$ )、Ga酸化物( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )、Sn酸化物( $\text{SnO}$ または $\text{SnO}_2$ )、Ge酸化物( $\text{GeO}_2$ )、およびIn酸化物( $\text{In}_2\text{O}_3$ )からなる群のうち少なくとも1つを含んでいる。また、担体4 B bは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ から構成されており、より好ましくは、担体4 B bの少なくとも一部が $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ から構成される。

[0088] 前記の構成によれば、本発明のオレフィン製造用熱分解管1 Bは、アルミナ皮膜3の表面に、触媒成分4 B aを担体4 B bに担持した脱水素化触媒4 Bが担持されるので、アルミナ皮膜3の表面積を大きくすることができる。その結果、炭化水素の熱分解反応に加えて、炭化水素の脱水素化触媒反応箇所を増加させることができ、エタンやナフサなどの炭化水素原料からのオレフィン収率を向上させることができるようになっている。

[0089] なお、本実施形態におけるオレフィン製造用熱分解管1 Bでは、脱水素化触媒が担持される担体4 B bは $\text{Al}_2\text{O}_3$ から構成されていた。しかし、本発明のオレフィン製造用熱分解管はこれに限られず、担体として、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ やこれらを含む複合酸化物などを用いてもよい。ただし、表面積の点から $\text{Al}_2\text{O}_3$ であることがより好ましい。

[0090] また、本実施形態では、表面処理工程および第1熱処理工程により母材2の内表面に形成されたアルミナ皮膜3に対して、塗布工程および第3熱処理

工程を行うことにより、脱水素化触媒 4 B をアルミナ皮膜 3 に担持していたが、本発明のオレフィン製造用熱分解管は、これに限られない。例えば、表面処理工程後の母材 2 の内表面に、触媒成分 4 B a を構成する金属元素を含む金属塩水溶液を付着させた  $Al_2O_3$  を塗布し、熱処理工程を行うようにしてもよい。この場合には、熱処理工程において、母材 2 の内表面にアルミナ皮膜 3 が形成されると共に、金属塩中の金属が酸化されることにより金属酸化物が  $Al_2O_3$  に担持した脱水素化触媒 4 B がアルミナ皮膜 3 に担持される。これにより、熱処理工程を 1 回行うだけで、母材 2 の内表面にアルミナ皮膜 3 を形成すると共に、脱水素化触媒 4 B をアルミナ皮膜 3 に担持させることができる。

[0091] また、図 2 に示すオレフィン製造用熱分解管 1 A の構成と、図 3 に示すオレフィン製

造用熱分解管 1 B の構成と組み合わせた例として、本発明の一態様のオレフィン製造用熱分解管は、耐熱性金属材料からなる管状の母材 2 の内表面に直接脱水素化触媒 4 B が担持されている構成であってもよい。

[0092] また、オレフィン製造用熱分解管は、特許文献 1 に記載の鑄造製品のように鑄造体の内表面に皮膜を形成する構成であるタイプ以外に、流体攪拌や表面積の増大の目的のためにオレフィン製造用熱分解管の内面にフィンなどの突部を設けるタイプも存在する。本発明の一実施形態のオレフィン製造用熱分解管は、上述した内面に前記突部が設けられたオレフィン製造用熱分解管に、脱水素化触媒 4 A または脱水素化触媒 4 B が担持されている構成であってもよい。これにより、本発明の一実施形態のオレフィン製造用熱分解管は、オレフィン収率を高めることができる。

[0093] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。さらに、各実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を組み合わせることにより、新しい技術的特徴を形成することができる。

## 実施例

### [0094] (i) 第1実施例

以下に、本発明のオレフィン製造用熱分解管において用いられる脱水素化触媒の実施例について説明する。

[0095] 以下の表1に示すように、実施例1～6、および比較例4では、触媒成分を支持する支持体としての粉末状の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に、触媒成分としての金属酸化物を支持させた脱水素化触媒を使用した。また、比較例1～3では、脱水素化触媒を支持させていない粉末状の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を使用した。支持体としての $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に触媒成分を支持させることにより、脱水素化触媒（または触媒成分）が、実施形態1におけるアルミナ皮膜3、または実施形態2における担体4Bbに担持した環境と近似する環境とした。

[0096] 実施例1～6、および比較例1～4において使用した粉末状の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は、触媒学会参照触媒であるJRC-ALO-6を使用した。

### [0097] [表1]

	触媒	焼成温度 (°C)	反応温度 (°C)	転化率 (mol%)	選択率 (mol%)	収率 (mol%)
実施例1	Zn/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	700	700	1.11	84.4	0.94
実施例2	Zn/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	850	750	2.53	91.4	2.31
実施例3	Zn/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	850	800	11.48	96.4	11.06
実施例4	Ga/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	850	700	1.30	93.6	1.22
実施例5	Ga/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	850	750	4.36	93.2	4.06
実施例6	Ga/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	850	800	14.07	92.7	13.04
比較例1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	—	700	0.36	91.4	0.33
比較例2	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	—	750	2.25	95.1	2.14
比較例3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	—	800	10.71	96.5	10.34
比較例4	Fe/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	850	700	1.15	61.3	0.70

### <脱水素化触媒の製造方法>

以下に実施例1～6、および比較例4における脱水素化触媒の製造方法について説明する。

[0098] 実施例1における脱水素化触媒は、支持体としての $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に硝酸亜鉛 ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) 水溶液を塗布し、大気中において700°Cで3時間焼成することにより製造した。このとき、亜鉛 (Zn) の量が、亜鉛 (Zn) と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ との合計量に対して5重量%となるように調製した。焼成により形成された酸化亜鉛 (ZnO) は、約20nmの粒径を有していた。以

下では、前記の方法で得られた脱水素化触媒を700Zn触媒と呼ぶ。

[0099] 実施例2および実施例3における脱水素化触媒は、支持体としての $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に硝酸亜鉛(Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)水溶液を塗布し、大気中において850°Cで3時間焼成することにより製造した。このとき、亜鉛(Zn)の量が、亜鉛(Zn)と $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との合計量に対して5重量%となるように調製した。焼成により形成された酸化亜鉛(ZnO)は、約30~50nmの粒径を有していた。以下では、前記の方法で得られた脱水素化触媒を850Zn触媒と呼ぶ。

[0100] 実施例4~6における脱水素化触媒は、支持体としての $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に硝酸ガリウム(Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)水溶液を塗布し、大気中において850°Cで3時間焼成することにより製造した。このとき、ガリウム(Ga)の量が、ガリウム(Ga)と $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との合計量に対して5重量%となるように調製した。焼成により形成された酸化ガリウム(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)は、約10~25nmの粒径を有していた。以下では、前記の方法で得られた脱水素化触媒を850Ga触媒と呼ぶ。

[0101] 比較例4における脱水素化触媒は、支持体としての $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に硝酸鉄(Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)水溶液を塗布し、大気中において850°Cで3時間焼成することにより製造した。このとき、鉄(Fe)の量が、鉄(Fe)と $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との合計量に対して5重量%となるように調製した。以下では、前記の方法で得られた脱水素化触媒を850Fe触媒と呼ぶ。

[0102] <エタンの熱分解実験>

次に、上述の方法により得られた、700Zn触媒、850Zn触媒、850Ga触媒、850Fe触媒、および $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を使用して行ったエタン(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)の熱分解実験について説明する。

[0103] エタンの熱分解実験は、まず、試料(700Zn触媒、850Zn触媒、850Ga触媒、850Fe触媒、または $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)100mgと、不活性な固体であるSiC392mgとを混合した混合物を、石英管(内径4mm、長さ180mm)に30mmの高さで充填した。次に、石英管を管状

炉に挿入し、目的の反応温度（試験温度）まで石英管内の温度を上昇させた。次に、石英管にガスを供給し、石英管内でエタンの熱分解反応をおこなった。原料流量は、エタン（ $C_2H_6$ ）：36.2 mL/分、水蒸気（ $H_2O$ ）：49.4 mL/分、 $N_2$ ：196 mL/分とした。石英管から流出するガスのうち、水素（ $H_2$ ）および窒素（ $N_2$ ）をTCGガスクロマトグラフ（Shimadzu、GC-8A）、エタン（ $C_2H_6$ ）、エチレン（ $C_2H_4$ ）、一酸化炭素（ $CO$ ）、およびメタン（ $CH_4$ ）をメタナイザーをとりつけたFIDガスクロマトグラフ（Shimadzu、GC-8A）を用いて分析し、表1に示すように、エタン（ $C_2H_6$ ）の転化率（mol%）、エチレン（ $C_2H_4$ ）の選択率（mol%）、及びエチレン（ $C_2H_4$ ）の収率（mol%）を算出した。

[0104] 実施例1では、700 Zn触媒を使用し、反応温度を700°Cとした。実施例2、3では、850 Zn触媒を使用し、反応温度をそれぞれ750°C、800°Cとした。実施例4～6では、850 Ga触媒を使用し、反応温度をそれぞれ700°C、750°C、800°Cとした。比較例1～3では、脱水素化触媒を支持させていない粉末状の $\alpha-Al_2O_3$ を使用し、反応温度をそれぞれ700°C、750°C、800°Cとした。比較例4では、850 Fe触媒を使用し、反応温度を700°Cとした。

[0105] 実施例1～6、および比較例1～4の実験結果を図4および表1に示す。図4は、本発明の実施例1～6および比較例1～4において、反応温度に対するエチレンの収率を示すグラフである。なお、図4および表1に示すデータは、反応開始から30分後に石英管から流出したガスを分析することにより算出した。

[0106] 図4および表1に示すように、触媒成分として酸化亜鉛（ZnO）または酸化ガリウム（ $Ga_2O_3$ ）を含む脱水素化触媒を使用した実施例1～6では、脱水素化触媒を支持させていない粉末状の $\alpha-Al_2O_3$ を使用した比較例1～3と比べて、転化率が高く、選択率もほぼ同等であり、収率が高かった。すなわち、触媒成分として酸化亜鉛（ZnO）または酸化ガリウム（ $Ga_2$

O<sub>3</sub>)を含む脱水素化触媒が、エタンの熱分解反応における触媒として機能することが確認できた。

[0107] また、触媒成分として酸化鉄 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を含む脱水素化触媒を使用した比較例4では、脱水素化触媒を支持させていない粉末状のα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を使用した比較例1と比べて、転化率は高いものの、選択率が低かった。すなわち、触媒成分として酸化鉄 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を含む脱水素化触媒は、エタンの熱分解反応における触媒として機能が小さいことが確認できた。

(ii) 第2実施例

以下に、本発明のオレフィン製造用熱分解管において用いられる脱水素化触媒のさらなる実施例について説明する。ここでは、脱水素化触媒の実施例としての触媒実施例1～7および比較例としての比較例5について説明する。

[0108] 触媒実施例1の脱水素化触媒は、脱水素化触媒の担体の出発材料としてのα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に硝酸ガリウム (Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) 水溶液を塗布し、大気中において850℃で3時間焼成することにより製造した。このとき、ガリウム (Ga) の量が、ガリウム (Ga) とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との合計量に対して5重量%となるように調製した。

[0109] 触媒実施例2の脱水素化触媒は、焼成温度を1050℃とした以外は、触媒実施例1の脱水素化触媒と同様に製造した。

[0110] 触媒実施例3の脱水素化触媒は、焼成温度を1300℃とした以外は、触媒実施例1の脱水素化触媒と同様に製造した。

[0111] 触媒実施例4の脱水素化触媒は、脱水素化触媒の担体の出発材料をγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とした以外は、触媒実施例1の脱水素化触媒と同様に製造した。

[0112] 触媒実施例5の脱水素化触媒は、焼成温度を1000℃とした以外は、触媒実施例4の脱水素化触媒と同様に製造した。

[0113] 触媒実施例6の脱水素化触媒は、焼成温度を1050℃とした以外は、触媒実施例4の脱水素化触媒と同様に製造した。

[0114] 触媒実施例7の脱水素化触媒は、焼成温度を1300℃とした以外は、触

媒実施例4の脱水素化触媒と同様に製造した。

[0115] また、比較例5として、粉末状の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ （触媒学会参照触媒であるJRC-ALO-6）を使用した。

[0116] <X線回折分析>

触媒実施例1～7における脱水素化触媒に対してX線回折分析を行った。

[0117] 脱水素化触媒の担体の出発材料として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を使用した触媒実施例1～3の脱水素化触媒では、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の回折ピークのみが見られた（図示せず）。すなわち、触媒実施例1～3の脱水素化触媒では、出発材料として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に酸化ガリウムが担持されていた。

[0118] また、脱水素化触媒の担体の出発材料として $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を使用した触媒実施例4～8の脱水素化触媒のうち、850℃で熱処理した触媒実施例4の脱水素化触媒では、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の回折ピークが見られた（図示せず）。すなわち、触媒実施例4の脱水素化触媒では、出発材料として $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に酸化ガリウムが担持されていた。触媒実施例5～7の脱水素化触媒に対して行ったX線回折分析の結果を図5に示す。図5に示すように、1000℃で熱処理した触媒実施例5の脱水素化触媒、および1050℃で熱処理した触媒実施例6の脱水素化触媒では、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の回折ピークが主に見られた。すなわち、触媒実施例5および6の脱水素化触媒では、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ を主とする担体に酸化ガリウム（または、酸化ガリウムの一部）が担持されていた。なお、触媒実施例6の脱水素化触媒では、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の回折ピークの他に、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の回折ピークも同時に見られた。また、図5に示すように、1300℃で熱処理した触媒実施例7の脱水素化触媒では、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の回折ピークが主に見られた。すなわち、触媒実施例7の脱水素化触媒では、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を主とする担体に酸化ガリウムが担持されていた。

[0119] <エタンの熱分解実験>

次に、触媒実施例1～4、6および7の脱水素化触媒、並びに比較例5としての粉末状の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を使用して行ったエタン（ $\text{C}_2\text{H}_6$ ）の熱分解実験について、図6を参照しながら説明する。なお、熱分解実験の方法は、第

1 実施例におけるエタンの熱分解実験と同様であるため、説明を省略する。

[0120] 図6は、触媒実施例1～4、6および7の脱水素化触媒、並びに比較例5としての粉末状の $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ を使用して行ったエタンの熱分解実験におけるエチレンの収率の時間変化を示すグラフである。図6に示すように、触媒実施例1～4、6および7の脱水素化触媒は、比較例5としての粉末状の $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ よりもエチレンの収率が高かった。

[0121] また、脱水素化触媒の担体の出発材料として $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ を使用した触媒実施例1～3の脱水素化触媒では、実験時間が長くなるにつれて、エチレンの収率が大きく低下した。一方、脱水素化触媒の担体の出発材料として $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ を使用した触媒実施例4、6および7の脱水素化触媒では、実験時間が長くなっても、エチレンの収率は低下しなかった（または、大きくは低下しなかった）。特に、850℃で熱処理した触媒実施例4の脱水素化触媒、および1050℃で熱処理した触媒実施例6の脱水素化触媒では、エチレンの収率が他の脱水素化触媒よりも高かった。

[0122] <比表面積測定>

次に、触媒実施例2、3および6の脱水素化触媒に対して、BET比表面積測定を行なった。その結果を、表2に示す。

[0123] [表2]

	触媒実施例2	触媒実施例3	触媒実施例6
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	5.5	4.4	49.3

表2に示すように、触媒実施例6の脱水素化触媒は、触媒実施例2および3の脱水素化触媒に比べて、比表面積が約10倍となった。これは、触媒実施例2および3の脱水素化触媒では、担体としての $\text{Al}_2\text{O}_3$ が比表面積の小さい $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ が主となっている一方、触媒実施例6の脱水素化触媒では、担体としての $\text{Al}_2\text{O}_3$ が比表面積の大きい $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ が主となっているためである。

[0124] <TEM-EDS測定>

次に、触媒実施例2および6の脱水素化触媒に対して、TEM-EDS（エネルギー分散型分光-透過型電子顕微鏡）を用いて行った観察・測定結果

について、図7を参照しながら説明する。図7は、触媒実施例2および6の脱水素化触媒に対して、TEM-EDS（エネルギー分散型分光-透過型電子顕微鏡）を用いて行った結果を示すものであり、HAADF（High-Angle Annular Dark Field）像と、AlおよびGaのEDSマッピング測定結果を示す図である。図6に示すように、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ を使用した触媒実施例2では、担体としての $\text{Al}_2\text{O}_3$ 上に酸化ガリウムが凝集していた。これに対して、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ を使用した触媒実施例6では、担体としての $\text{Al}_2\text{O}_3$ 上に酸化ガリウムが分散していた（複合酸化物を形成していた）。この結果は、上述したエタンの熱分解実験の結果と一致している。なぜならば、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ を使用した触媒実施例6では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 上に酸化ガリウムが分散していることにより、エタンの分解実験中における酸化ガリウムの凝集が抑制されたためであると考えられるからである。

〔まとめ〕

本発明の一態様に係るオレフィン製造用熱分解管は、耐熱性金属材料からなる管状の母材の内表面に、脱水素化触媒が担持された構成である。

[0125] 前記の構成によれば、脱水素化触媒が炭化水素原料の熱分解反応において脱水素化触媒として作用することができる。その結果、オレフィン製造用熱分解管を用いた熱分解において、エタンやナフサなどの炭化水素原料の脱水素化反応を促進し、生成するオレフィンの収率を向上させることができる。

[0126] 本発明の一態様に係るオレフィン製造用熱分解管は、耐熱性金属材料からなる管状の母材の内表面に、金属酸化物皮膜が形成されており、前記金属酸化物皮膜の表面に、脱水素化触媒が担持された構成である。

[0127] 前記の構成によれば、母材の内表面に金属酸化物皮膜が形成されているため、金属酸化物皮膜がバリアとなって、酸素、炭素、窒素などが母材内部へ侵入することを防ぐことができる。そして、金属酸化物皮膜の表面に、脱水素化触媒が担持されている。これにより、脱水素化触媒が炭化水素原料の熱分解反応において触媒として作用することができる。その結果、オレフィン製造用熱分解管を用いた熱分解において、エタンやナフサなどの炭化水素原

料の脱水素化反応を促進し、生成するオレフィンの収率を向上させることができる。

[0128] また、母材に含まれるニッケル（Ni）などがコークの形成を促進する作用を有するため、金属酸化皮膜を形成させることによって炭化水素原料と耐熱性金属材料が直接触れないようにすることができる。

[0129] 本発明の一態様のオレフィン製造用熱分解管において、前記金属酸化物皮膜が、 $Al_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、および $MnCr_2O_4$ からなる群のうち少なくともいずれか1つからなる構成であることが好ましい。なお、これらの金属酸化物は、バリア機能を有するとともに、脱水素化触媒が担持できる。

[0130] 前記の構成によれば、酸素、炭素、窒素などが侵入することを防ぐとともに、脱水素化触媒を熱分解管の表面に担持することができる。

[0131] 本発明の一態様のオレフィン製造用熱分解管において、前記脱水素化触媒は、触媒成分として、周期表の、2B族の金属元素の酸化物、3B族の金属元素の酸化物、および4B族の金属元素の酸化物からなる群のうち少なくとも1つを含む構成であることが好ましい。

[0132] 前記の構成によれば、周期表の、2B族の金属元素の酸化物、3B族の金属元素の酸化物、および4B族の金属元素の酸化物は、酸性酸化物としてエタンやナフサなどの炭化水素原料の脱水素化反応を促進する触媒として機能する。その結果、オレフィン製造用熱分解管を用いた熱分解において、生成するオレフィンの収率を向上させることができる。

[0133] 本発明の一態様のオレフィン製造用熱分解管において、前記脱水素化触媒は、触媒成分として、Zn酸化物、Ga酸化物、Sn酸化物、Ge酸化物、およびIn酸化物からなる群のうち少なくとも1つを含む構成であることが好ましい。

[0134] 前記の構成によれば、Zn酸化物、Ga酸化物、Sn酸化物、Ge酸化物、およびIn酸化物は、酸性酸化物としてエタンやナフサなどの炭化水素原料の脱水素化反応を促進する触媒として機能する。その結果、オレフィン製造用熱分解管を用いた熱分解において、生成するオレフィンの収率を向上さ

せることができる。

- [0135] 本発明の一態様のオレフィン製造用熱分解管において、前記脱水素化触媒は、前記触媒成分と、前記触媒成分を担持する担体とを備える構成であってもよい。なお、前記担体として $Al_2O_3$ とすることが好ましい。
- [0136] 前記の構成によれば、触媒成分と、該触媒成分を担持した担体とを備える脱水素化触媒が、母材、または金属酸化物皮膜の表面に、担持されている。これにより、担体によって触媒成分が炭化水素原料に接触できる表面積を大きくすることができる。その結果、炭化水素の熱分解反応に加えて、炭化水素の脱水素化反応箇所を増加させることができ、エタンやナフサなどの炭化水素原料からのオレフィン収率を向上させることができる。
- [0137] 本発明の一態様のオレフィン製造用熱分解管において、前記担体としての $Al_2O_3$ の比表面積は、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である構成であることが好ましい。
- [0138] 前記の構成によれば、触媒成分を担体に高分散させることができる。その結果、炭化水素原料をオレフィンに熱分解する熱分解反応において、オレフィン収率を向上させることができる。
- [0139] 本発明の一態様のオレフィン製造用熱分解管において、前記触媒成分はGa酸化物であり、前記担体としての $Al_2O_3$ の少なくとも一部は $\theta-Al_2O_3$ である構成であることが好ましい。
- [0140] 前記の構成によれば、Ga酸化物と $\theta-Al_2O_3$ とは複合酸化物を形成するので、炭化水素原料をオレフィンに熱分解する熱分解反応において、触媒成分4Baが凝集することを抑制することができる。その結果、オレフィン収率が高い状態を長期間維持することができるので、オレフィン収率をさらに向上させることができる。
- [0141] 本発明の一態様の脱水素化触媒の製造方法は、前記のオレフィン製造用熱分解管に担持される脱水素化触媒の製造方法であって、周期表の、2B族の金属元素、3B族の金属元素、および4B族の金属元素からなる群のうちの少なくとも1つの金属元素を含む金属塩水溶液を $\gamma-Al_2O_3$ に付着させる付着工程と、前記付着工程にて前記金属塩水溶液を付着させた $\gamma-Al_2O_3$

を 1100°C以下の温度で熱処理する熱処理工程と、を含む。

[0142] 前記の構成によれば、1100°C以下の温度で金属塩水溶液が付着した $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ を熱処理することで、熱処理工程において、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ が比表面積の小さい $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ に完全に相変態することを抑制することができる。これにより、担体としての $\text{Al}_2\text{O}_3$ の比表面積の低下を抑制することができる。その結果、触媒成分を担体としての $\text{Al}_2\text{O}_3$ に高分散させることができる。

[0143] 本発明の一態様の脱水素化触媒の製造方法において、前記熱処理工程における熱処理温度は、1000~1100°Cの範囲であることが好ましい。

[0144] 前記の構成によれば、詳細なメカニズムは定かではないが、熱処理中に $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の少なくとも一部が $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ に相変態し、相変態する際に $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ が $\text{Al}_2\text{O}_3$ の少なくとも一部が触媒成分と結合し、複合酸化物を形成すると考えられる。これにより、炭化水素原料をオレフィンに熱分解する熱分解反応において、触媒成分が凝集することを抑制することができる。

### 産業上の利用可能性

[0145] 本発明は、エタンやナフサなどの炭化水素原料をオレフィンに熱分解する熱分解管に利用することができる。

### 符号の説明

[0146] 1 A、1 A'、1 B オレフィン製造用熱分解管  
 2 母材  
 3 アルミナ皮膜（金属酸化物皮膜）  
 4 A、4 B 脱水素化触媒  
 4 B a 触媒成分  
 4 B b 担体

## 請求の範囲

- [請求項1] 耐熱性金属材料からなる管状の母材の内表面に、脱水素化触媒が担持されていることを特徴とするオレフィン製造用熱分解管。
- [請求項2] 耐熱性金属材料からなる管状の母材の内表面に、金属酸化物皮膜が形成されており、  
前記金属酸化物皮膜の表面に、脱水素化触媒が担持されていることを特徴とするオレフィン製造用熱分解管。
- [請求項3] 前記金属酸化物皮膜が、 $Al_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、および $MnCr_2O_4$ からなる群のうち少なくともいずれか1つからなることを特徴とする請求項2に記載のオレフィン製造用熱分解管。
- [請求項4] 前記脱水素化触媒は、触媒成分として、周期表の、2B族の金属元素の酸化物、3B族の金属元素の酸化物、および4B族の金属元素の酸化物からなる群のうち少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のオレフィン製造用熱分解管。
- [請求項5] 前記脱水素化触媒は、触媒成分として、Zn酸化物、Ga酸化物、Sn酸化物、Ge酸化物、およびIn酸化物からなる群のうち少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のオレフィン製造用熱分解管。
- [請求項6] 前記脱水素化触媒は、前記触媒成分と、前記触媒成分を担持する担体とを備えることを特徴とする請求項4または5に記載のオレフィン製造用熱分解管。
- [請求項7] 前記担体は、 $Al_2O_3$ であることを特徴とする請求項6に記載のオレフィン製造用熱分解管。
- [請求項8] 前記担体としての $Al_2O_3$ の比表面積は、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする請求項7に記載のオレフィン製造用熱分解管。
- [請求項9] 前記触媒成分はGa酸化物であり、前記担体としての $Al_2O_3$ の少なくとも一部は $\theta-Al_2O_3$ であることを特徴とする請求項7または8に記載のオレフィン製造用熱分解管。

[請求項10] 請求項6に記載のオレフィン製造用熱分解管に担持される脱水素化触媒の製造方法であって、

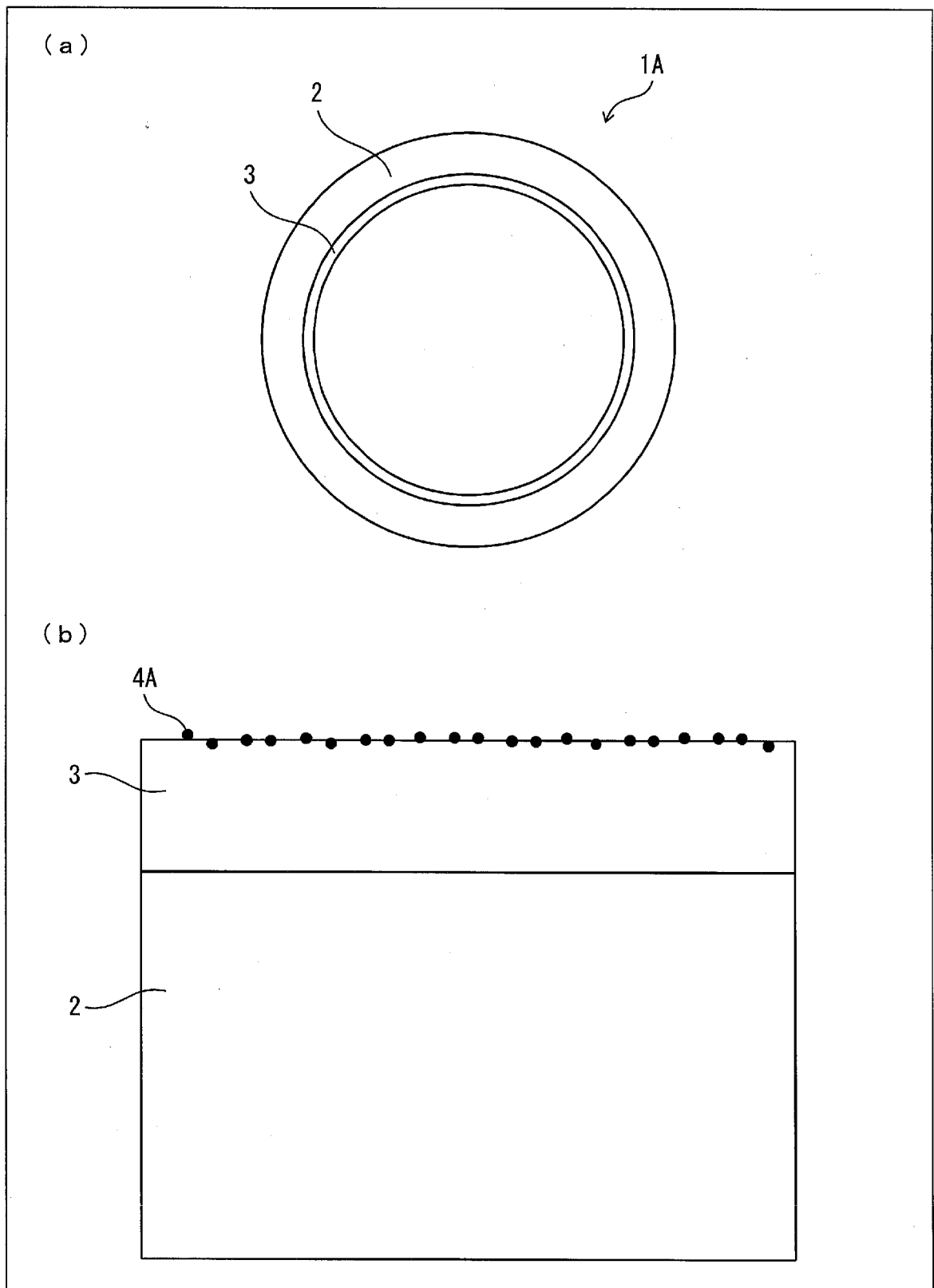
周期表の、2B族の金属元素、3B族の金属元素、および4B族の金属元素からなる群のうちの少なくとも1つの金属元素を含む金属塩水溶液を $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に付着させる付着工程と、

前記付着工程にて前記金属塩水溶液を付着させた $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を $1100^\circ\text{C}$ 以下の温度で熱処理する熱処理工程と、を含むことを特徴とする脱水素化触媒の製造方法。

[請求項11] 前記熱処理工程における熱処理温度は、 $1000\sim 1100^\circ\text{C}$ の範囲であることを特徴とする請求項10に記載の脱水素化触媒の製造方法。

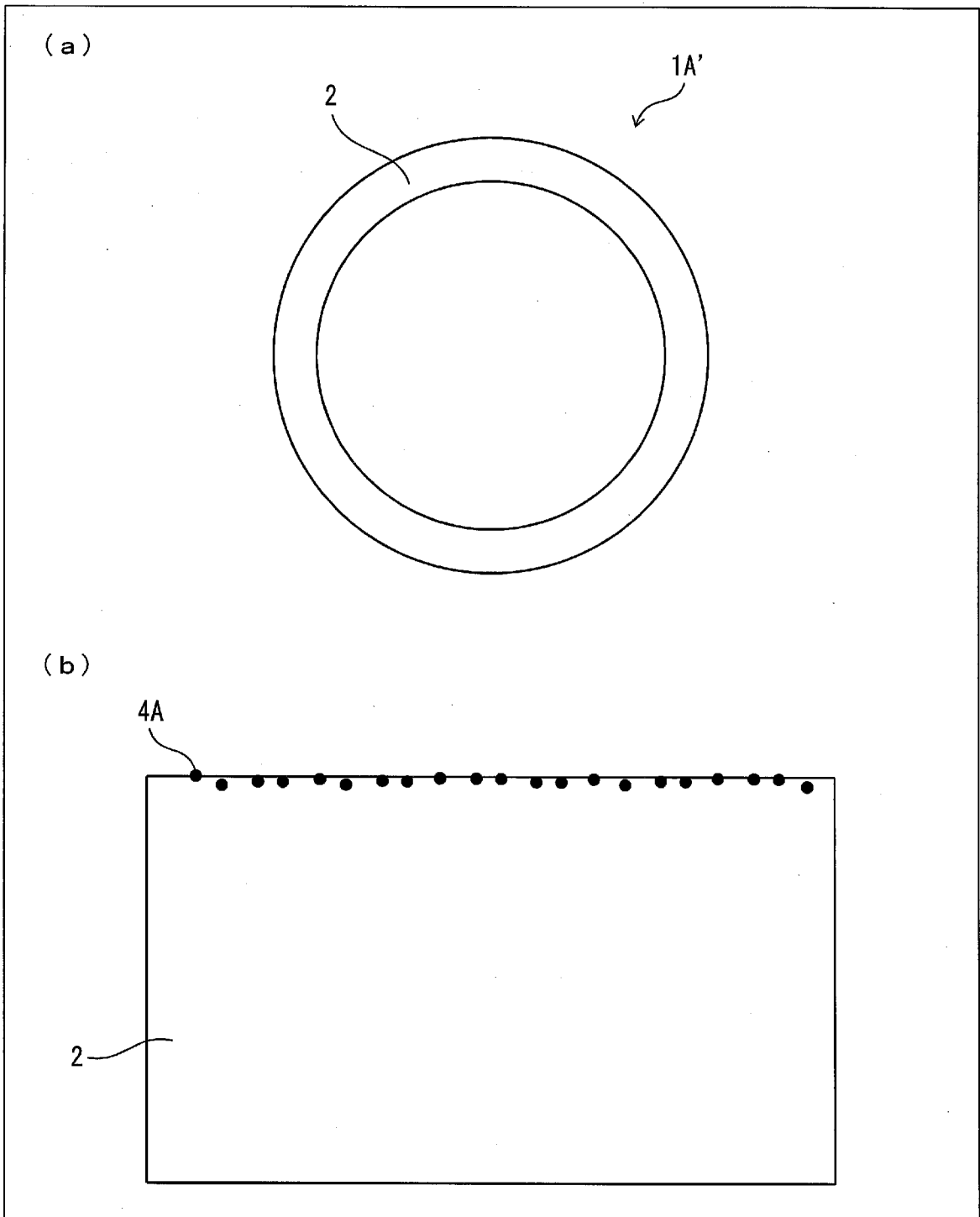
[図1]

図 1



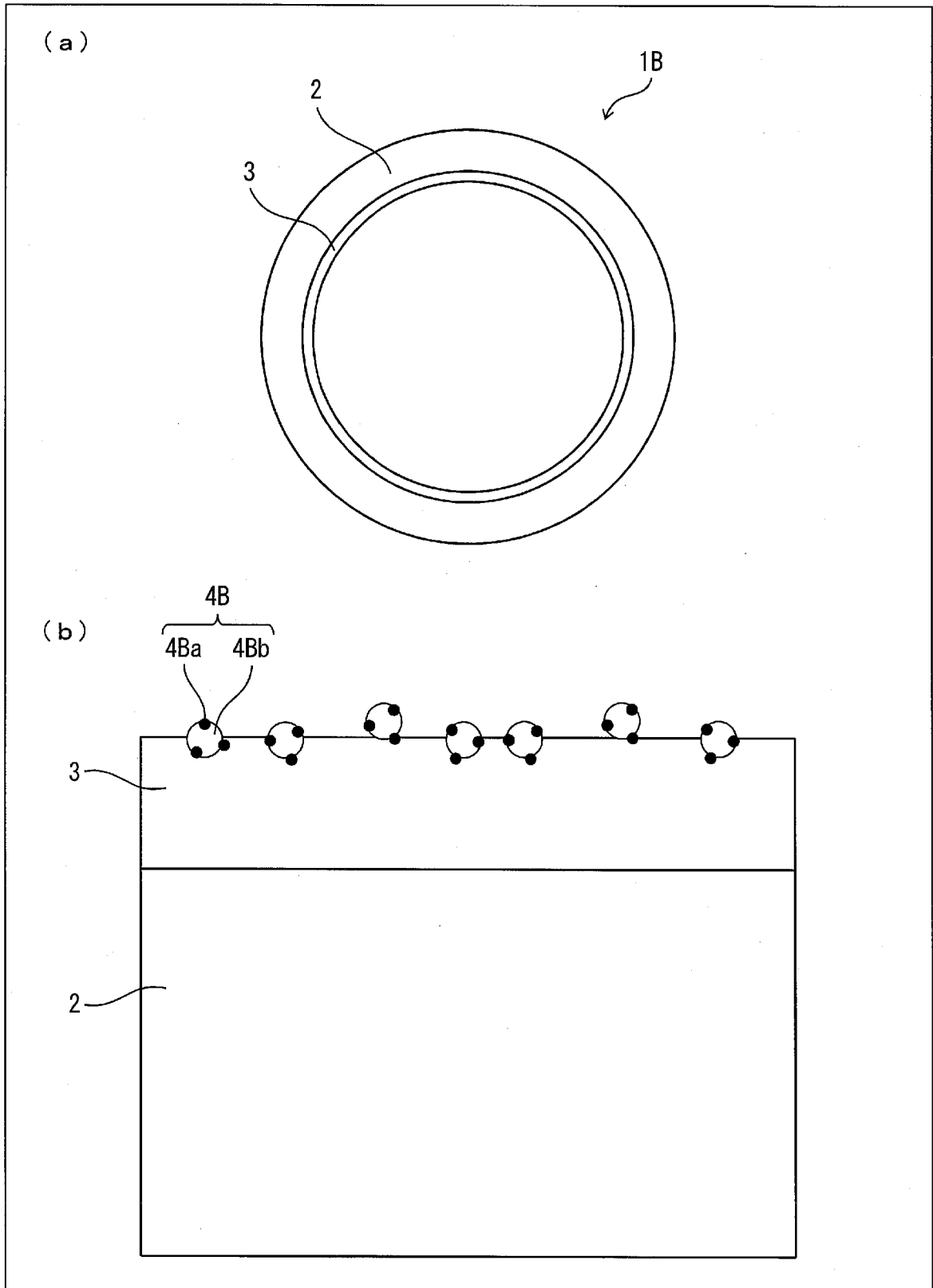
[図2]

図 2



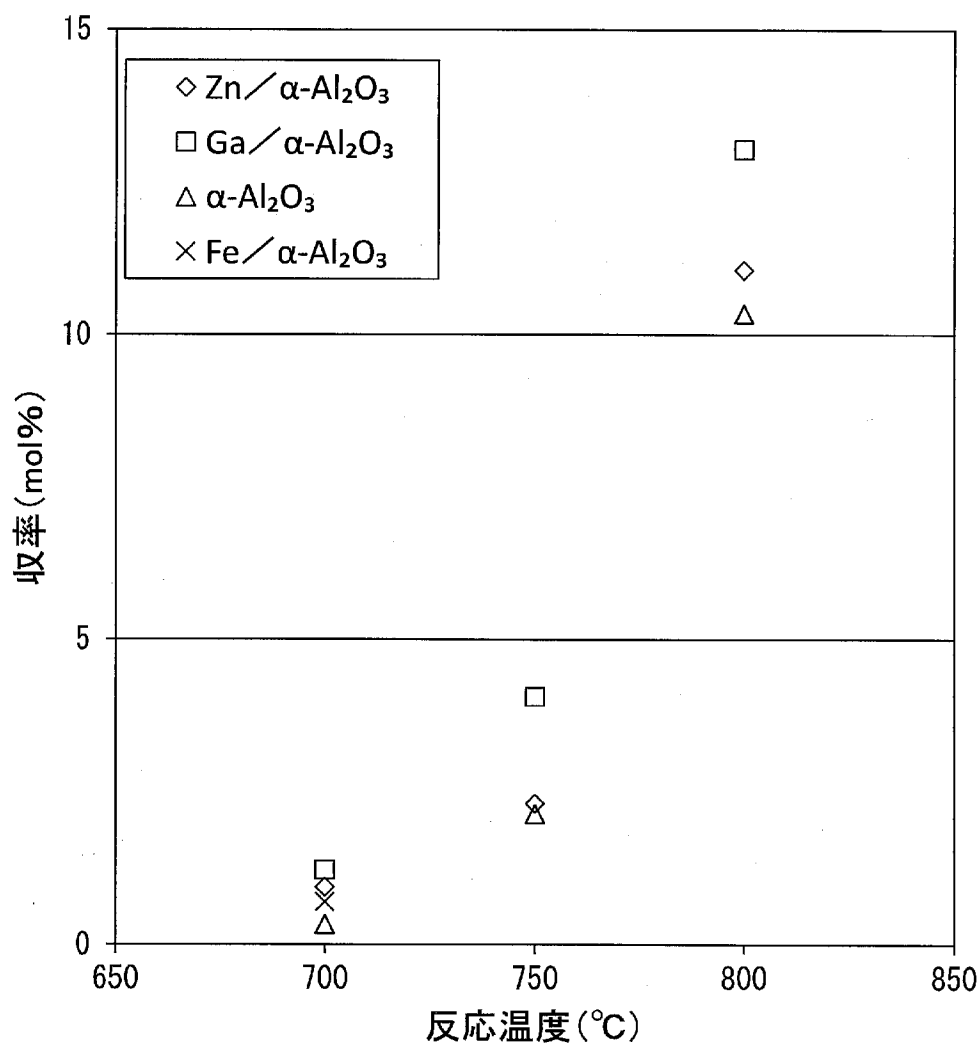
[図3]

図 3



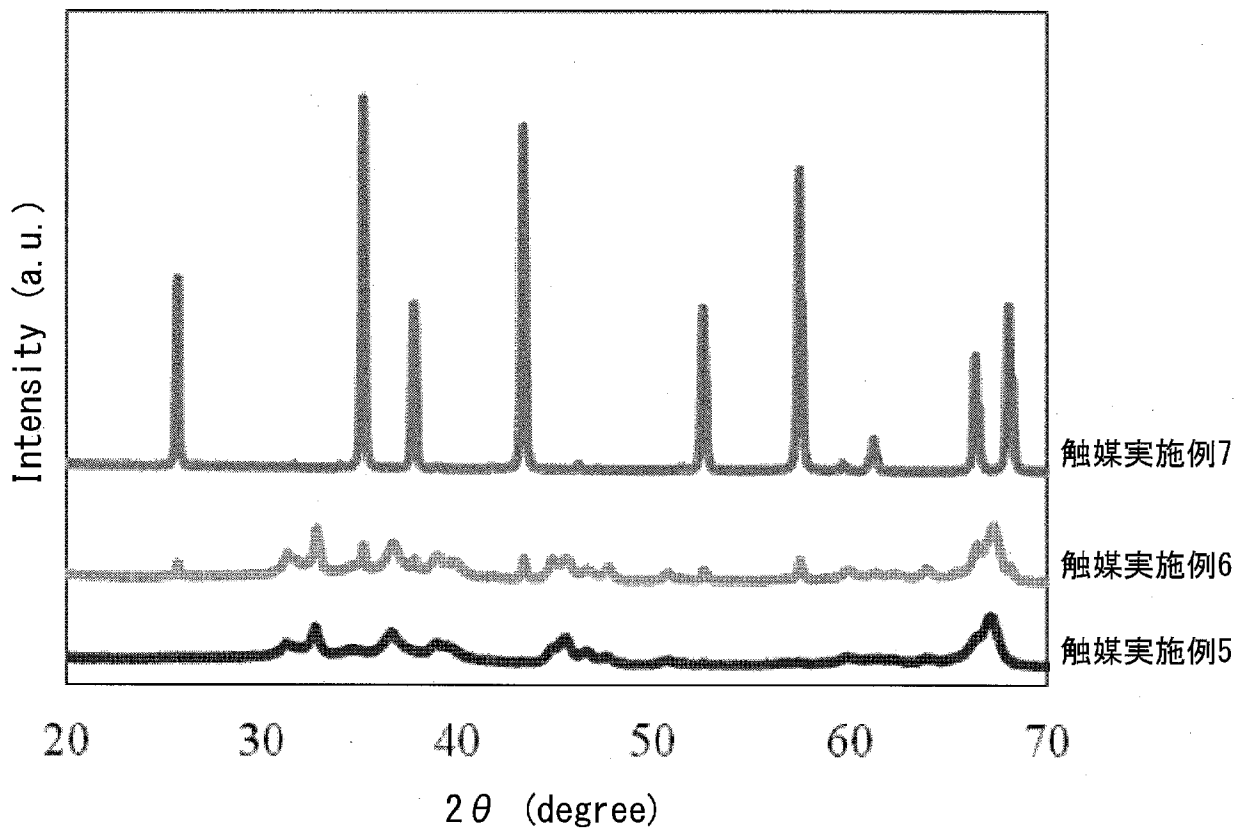
[図4]

図 4



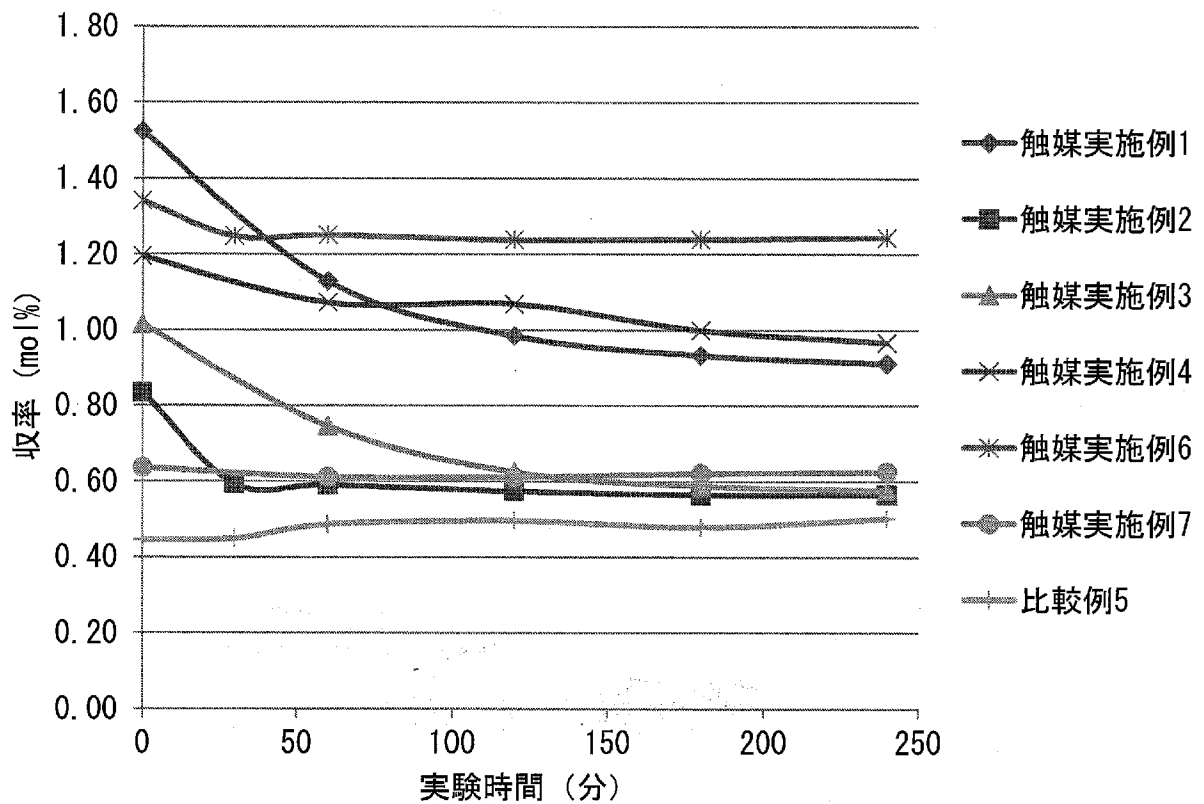
[図5]

図 5



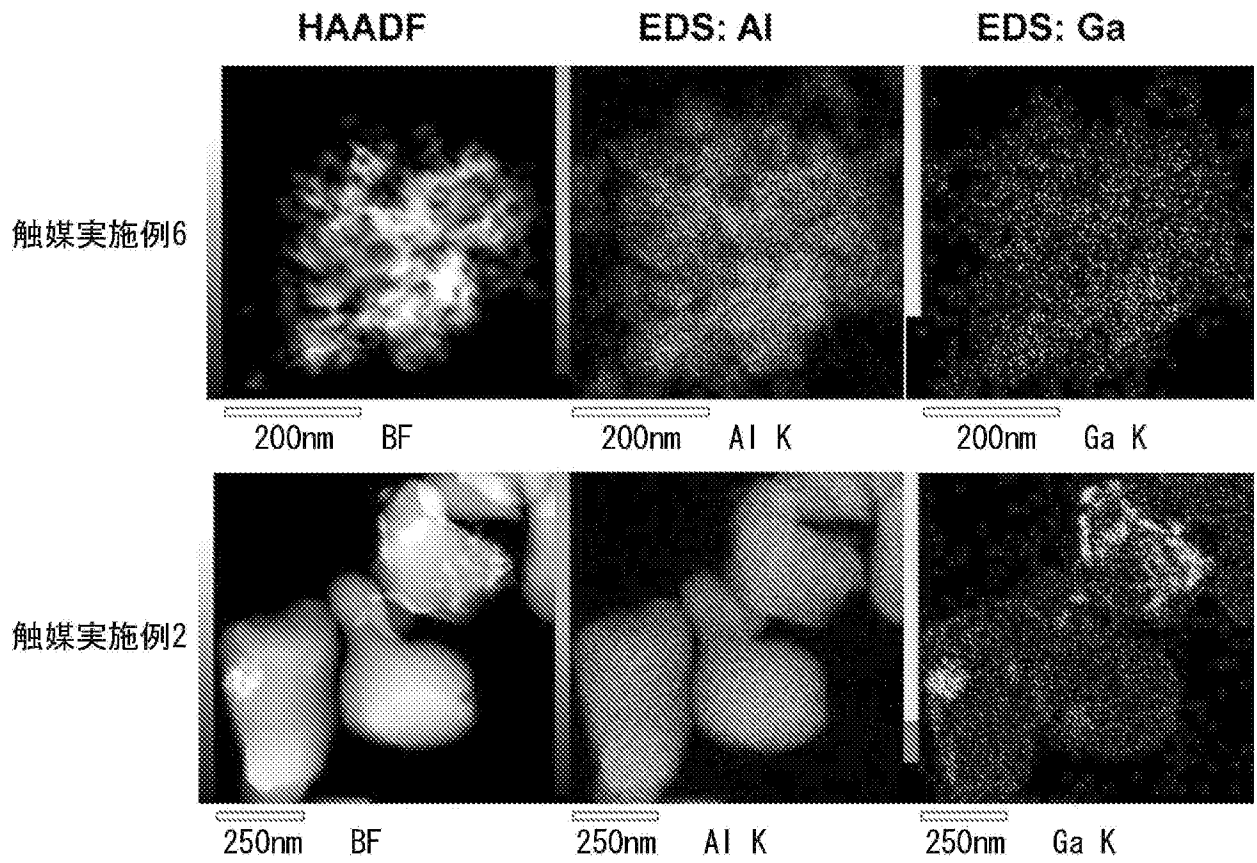
[図6]

図 6



[図7]

図 7



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2017/014119

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*B01J35/02(2006.01)i, B01J23/06(2006.01)i, B01J23/08(2006.01)i, B01J19/24(2006.01)n, C07B61/00(2006.01)n, C07C5/333(2006.01)n, C07C11/04(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)  
*B01J35/02, B01J23/06, B01J23/08, B01J19/24, C07B61/00, C07C5/333, C07C11/04*

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 Y	JP 2005-120281 A (Daido Steel Co., Ltd.), 12 May 2005 (12.05.2005), claims; paragraphs [0001], [0025] to [0059] (Family: none)	1-3 2-6
X Y	JP 11-029776 A (Kubota Corp.), 02 February 1999 (02.02.1999), claims; paragraphs [0002], [0006] to [0010] (Family: none)	1-3 2-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 09 May 2017 (09.05.17)	Date of mailing of the international search report 30 May 2017 (30.05.17)
---	--

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/JP2017/014119

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-530260 A (Velocys, Inc.), 01 November 2007 (01.11.2007), claims; paragraphs [0048], [0071] to [0078], [0091], [0092], [0103] to [0122]; examples & WO 2006/036193 A1 claims; "Microchannel Apparatus", "Thermally Grown Oxide", "Catalyst Coating", "Oxidative Dehydrogenation (ODH)"; examples & US 2005/0272965 A1 & CN 101052463 A	4-9
Y	US 2265641 A (JASCO INC.), 09 December 1941 (09.12.1941), examples; claims (Family: none)	4-8
Y	JP 2001-240401 A (Director General of National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 04 September 2001 (04.09.2001), claims; paragraph [0008]; examples (Family: none)	4-9
Y	US 5414182 A (SNAMPROGETTI S.P.A.), 09 May 1995 (09.05.1995), examples; claims & EP 560437 A1	1-11
Y	JP 51-125007 A (Petro-Tex Chemical Corp.), 01 November 1976 (01.11.1976), claims; page 6, lower right column, line 2 to page 7, upper left column, line 1; examples & US 3960767 A claims; paragraph [0005]; column 5; examples & GB 1519601 A & DE 2539238 A1	1-11
Y	US 2011/0263416 A1 (HYOSUNG CORP.), 27 October 2011 (27.10.2011), examples; paragraph [0024]; claims & WO 2010/076928 A1 & KR 10-2010-0078465 A & CN 102271806 A	9,11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J35/02(2006.01)i, B01J23/06(2006.01)i, B01J23/08(2006.01)i, B01J19/24(2006.01)n, C07B61/00(2006.01)n, C07C5/333(2006.01)n, C07C11/04(2006.01)n

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. B01J35/02, B01J23/06, B01J23/08, B01J19/24, C07B61/00, C07C5/333, C07C11/04

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 Y	JP 2005-120281 A (大同特殊鋼株式会社) 2005.05.12, 特許請求の 範囲、[0001]、[0025] ~ [0059] (ファミリーなし)	1-3 2-6
X Y	JP 11-029776 A (株式会社クボタ) 1999.02.02, 特許請求の範囲、[0 002]、[0006] ~ [0010] (ファミリーなし)	1-3 2-9

☑ 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

09.05.2017

国際調査報告の発送日

30.05.2017

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)

山口 俊樹

4G

5077

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
Y	JP 2007-530260 A (ヴェロシス インコーポレイテッド) 2007.11.01, 特許請求の範囲、[0048]、[0071] ~ [0078]、[0091]、[0092]、[0103] ~ [0122]、実施例 & WO 2006/036193 A1 Claims, “Microchannel Apparatus”, “Thermally Grown Oxide”, “Catalyst Coating”, “Oxidative Dehydrogenation (ODH)”, Examples & US 2005/0272965 A1 & CN 101052463 A	4-9
Y	US 2265641 A (JASCO INCORPORATED) 1941.12.09, Examples, Claims (ファミリーなし)	4-8
Y	JP 2001-240401 A (経済産業省産業技術総合研究所長) 2001.09.04, 特許請求の範囲、[0008]、実施例 (ファミリーなし)	4-9
Y	US 5414182 A (SNAMPROGETTI S.P.A.) 1995.05.09, Examples, Claims & EP 560437 A1	1-11
Y	JP 51-125007 A (ペトロ・テックス・ケミカル・コーポレーション) 1976.11.01, 特許請求の範囲、6 ページ右下欄 2 行 ~ 7 ページ左上欄 1 行、実施例 & US 3960767 A Claims, Paragraph 5, column 5, Examples & GB 1519601 A & DE 2539238 A1	1-11
Y	US 2011/0263416 A1 (HYOSUNG CORPORATION) 2011.10.27, Examples, [0024], Claims & WO 2010/076928 A1 & KR 10-2010-0078465 A & CN 102271806 A	9, 11