

明 細 書

発明の名称：

不飽和炭化水素の製造方法および当該方法に使用される脱水素用触媒

技術分野

[0001] 本発明は、炭化水素と特定の脱水素用触媒とを接触させることによって、前記炭化水素に対応する不飽和炭化水素を製造する方法、ならびに当該製造方法に使用される脱水素用触媒に関する。

背景技術

[0002] 炭化水素の脱水素反応により得られる不飽和炭化水素、特にオレフィンおよびジエンは、石油化学工業における基礎原料として有用である。例えばプロピレン、１－ブテン、２－ブテン、イソブテン、スチレン及びブタジエンなどはその例として挙げることができる。

[0003] 前記プロピレンは、アクリロニトリル、ポリプロピレン、エチレンプロピレンゴム、酸化プロピレン、アセトン、イソプロピルアルコールおよびオクタノールなどの合成原料として用いられている、重要な工業原料である。

[0004] 前記の１－ブテン及び２－ブテンはエチレンとのメタセシス反応によるプロピレン製造の原料であり、また、近年、需要が旺盛なブタジエン（自動車タイヤ用の合成ゴムの原料などとして有用である）への中間体としても極めて有用である。

[0005] さらに前記ブタジエンは、ジエンの代表的な化合物であり、ＳＢＲ（スチレンブタジエンゴム）あるいはＮＢＲ（アクリロニトリルブタジエンゴム）などの合成ゴムの原料、ＡＢＳ（アクリロニトリルブタジエンスチレン）樹脂およびナイロン６６などの原料として利用されている。

[0006] さらに、不飽和炭化水素の一種であるイソブテンは、ポリイソブチレン、メタクロレイン、メタクリル酸メチル、メチルーｔｅｒｔ－ブチルエーテル、エチルーｔｅｒｔ－ブチルエーテル、ジブチルヒドロキシトルエンおよびジブチルヒドロキシアニソールなどの原料として有用である。

[0007] さらに、エチルベンゼンの脱水素により製造されるスチレンは汎用樹脂であるポリスチレンの原料として有用である。

[0008] また、本発明の炭化水素の脱水素反応により得られる水素は、そのままエネルギー源として利用することもでき、あるいは石油化学製品製造用中間体として極めて有用な製品である。

[0009] このような有用な不飽和炭化水素の製造方法として、特定の触媒の存在下、炭化水素を脱水素して、該炭化水素に対応する不飽和炭化水素（特にオレフィンおよび／またはジエン）を製造する技術は公知である。

[0010] 前記脱水素を行う触媒として、例えば、酸化クロムを含有する触媒、白金－錫を含有する触媒、白金－亜鉛を含有する触媒及び鉄を含有する触媒等が挙げられる。しかし、酸化クロムを含有する触媒は、触媒寿命が極めて短く、またクロムは毒性が高いとされている（例えば、非特許文献 1 ～ 3 参照）。

[0011] また前記白金－錫系触媒としては、アルミナあるいは $ZnAl_2O_4$ を担体として用いる方法が知られているが、触媒寿命が短いために、触媒再生を頻繁に行う必要があり、操作が煩雑になる問題がある（例えば、非特許文献 3 および 4 参照）。

[0012] 前記白金－亜鉛系触媒としては、アルカリを実質的に含有しないシリカライトを担体として用いる技術（例えば、特許文献 1 参照）や、ボロシリケート（例えば、特許文献 2 ～ 6 参照）を担体として用いる技術が報告されており、これらの白金－亜鉛系触媒は、酸化クロムを含有する触媒、白金－錫を含有する触媒に比べて比較的長い触媒寿命であることが開示されている。

[0013] また前記の鉄含有触媒としては、アルカリ金属を含有する酸化鉄触媒を用いる技術が報告されている（例えば、非特許文献 5 参照）が、これらの触媒系は活性が低く、特に反応性の低い炭化水素に適用する場合は、反応条件を過酷にしなければならないという問題があった。また、脱ホウ素されたボロシリケートを、酸化的脱水素または酸化反応触媒の担体として使用する例も開示されている。（例えば、特許文献 7）

[0014] 工業的な観点からは、より効率的なプロセスが望まれる。すなわち、エネルギー消費量から考えると、触媒再生回数をできるだけ最少にしたい時やまったく再生工程をなくしたプロセスが望ましいのであるが、前記した公知触媒の寿命ではまだ不十分なのである。触媒再生を行うたびに反応系を止める問題を解消するため、連続触媒再生式設備を設けるということも行われている。しかしながら、連続的に触媒再生の必要な触媒を反応系から取り出せるようにするためには、反応系を移動床または流動床形式にする必要があり、これらはプロセス設計に多大の労力を要するという問題がある。

[0015] 以上より、幅広い炭化水素種に適用でき、触媒再生の頻度を更に少なくする目的で、より触媒寿命が長く、併せて安全性の高い触媒を用いた、不飽和炭化水素、特にオレフィンおよびジエンの製造方法が望まれている。

先行技術文献

特許文献

- [0016] 特許文献1：特開平2－78439号公報
特許文献2：US4433190号明細書
特許文献3：US6197717号明細書
特許文献4：US6555724号明細書
特許文献5：US2002／0004624A
特許文献6：US5114565号明細書
特許文献7：US5324702号明細書

非特許文献

- [0017] 非特許文献1：Catal. Today, 1999, 51, 223.
非特許文献2：Canadian Chemical News, 1984, 10, 1924.
非特許文献3：Kinetics and Catalysis, 2001, 42, 72.
非特許文献4：Petrochemie, 1995, 111, 171.
非特許文献5：Handbook of Heterogeneous Ca

t a l y s i s, V o l 5, 2151, 1997 (G. E r t l ら編集,
V C H, 1997)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0018] 本発明は、触媒寿命の長い安全な触媒を使用して、炭化水素を脱水素して、該炭化水素に対応する不飽和炭化水素を製造する方法、ならびにそのような製造方法に好適に使用することのできる触媒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

[0019] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、ボロシリケートからホウ素原子の少なくとも一部を除去して得られたシリケートを担体として、該担体に、亜鉛及び第VIII族金属を担持させた触媒は、従来の脱水素用触媒よりも触媒寿命が顕著に長く、かつ従来の触媒と同等程度の転化率、選択率で不飽和炭化水素を生成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0020] すなわち本発明は、ボロシリケートからホウ素原子の少なくとも一部を除去して得られるシリケートに、亜鉛及び第VIII族金属を担持させて得られる触媒Aと、炭化水素とを接触させて該炭化水素を脱水素する工程を有することを特徴とする、前記炭化水素に対応する不飽和炭化水素の製造方法である。

[0021] 前記触媒Aにおいて、前記シリケート中のホウ素原子残存量は、前記ボロシリケート中のホウ素原子全量の80%以下であることが好ましく、前記亜鉛の前記触媒A中の量は、0.01～15質量%であることが好ましく、前記第VIII族金属の前記触媒A中の量は、0.01～5質量%であることが好ましく、前記ボロシリケートは、MF1型構造のゼオライトであることが好ましい。

[0022] 前記第VIII族金属としては、パラジウム、ニッケル、白金、ロジウム、ルテニウム、イリジウムなどを例示することができるが、これらの中で白金を

用いることが好ましい。

[0023] また、本発明の製造方法における製造原料たる前記炭化水素の例としては、炭素数2～20の炭化水素が挙げられ、特に好ましくは、プロパン、*n*-ブタン、イソブタン、*n*-ブテン、イソペンタンおよびエチルベンゼンである。

[0024] 本発明の製造方法により製造される前記不飽和炭化水素は、好ましくは工業原料として有用なオレフィンおよび／またはジエンである。

[0025] 本発明の製造方法においては、300～800℃の反応温度で、前記触媒Aと前記炭化水素との接触を行うことが好ましく、また反応圧力は、好ましくは0.01～1MPaである。

[0026] さらに前記触媒Aと前記炭化水素との接触は、水の存在下に行われることが好ましく、このとき使用される水の量は、前記炭化水素に対して0.05～20モル倍であることが好ましい。

[0027] 以上説明した本発明の不飽和炭化水素の製造方法に使用される、ボロシリケートからホウ素原子の少なくとも一部を除去して得られるシリケートに、亜鉛及び第VIII族金属を担持させて得られる、炭化水素を脱水素して、該炭化水素に対応する不飽和炭化水素を製造するための触媒Aも、本発明の範囲に含まれる。

発明の効果

[0028] 本発明によれば、触媒寿命が長い、すなわち触媒再生の頻度が少なくて済む、操業性に優れた触媒を使用した、炭化水素を脱水素して、対応する不飽和炭化水素を製造する方法、ならびに当該方法に好適に使用される触媒が提供される。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]図1は、実施例1、実施例6、比較例1および比較例2で使用した触媒の触媒寿命の差（脱ホウ素原子の効果）を視覚的に表現したものである。

[図2]図2は、実施例2（水を反応系に共存させず）、実施例3（水を反応系に共存させた）および比較例3（水を反応系に共存させた）で使用した触媒

の触媒寿命の差（反応系への水添加効果）を視覚的に表現したものである。

発明を実施するための形態

[0030] 以下本発明における、触媒 A、製造原料である炭化水素および脱水素反応について、順に詳細に説明する。

[0031] [触媒 A]

本発明の不飽和炭化水素の製造方法（以下単に「本発明の製造方法」とも言う）に用いられる触媒 A は、前記の通り、ボロシリケートからホウ素原子の少なくとも一部を除去して得られるシリケートに、亜鉛および第VIII族金属を担持させて得られる触媒である。

[0032] <ボロシリケート>

前記触媒 A を得るために使用されるボロシリケートは、ホウ素原子を含有させたシリケートであれば特に限定されない。このようなボロシリケートには、結晶型と非晶型の構造を有するものがあるが、触媒反応効率および触媒寿命の観点から、結晶性ボロシリケートが好ましい。

[0033] 結晶性ボロシリケートはゼオライト構造をとっており、ゼオライトの構造の例としては、MFI 型、BEA 型、MWW 型、CON 型およびFAU 型が挙げられる。これらの中でも、入手の容易さから、MFI 型ゼオライト（ボロシリケート）が好ましい。

[0034] 本発明で用いられる結晶性ボロシリケート（ゼオライト）中のアルミニウム含有量は、特に限定されないが、ボロシリケート中のシリカ／アルミナ比が、100 以上であることが好ましく、500 以上であることがより好ましく、1000 以上であることが特に好ましく、2000 以上であることが最も好ましく、通常は実質分析精度の限界である400000 以下である。

[0035] ボロシリケート中のアルミニウム含有量が多過ぎる（すなわち、シリカ／アルミナ比が小さすぎる）と、本発明の製造方法における生成物である不飽和炭化水素のオリゴマー化反応が進行し、そのオリゴマーがコークとして触媒 A 上へ蓄積し、触媒寿命が短くなることがある。また、シリカ／アルミナ比は、400000 以下であれば、本発明の目的を充分達成することが出来

る。

[0036] 本発明で用いられる結晶性ボロシリケート（ゼオライト）中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の含有量は、特に限定されない。しかし、例えばカリウムなどのアルカリが触媒A中に多量含まれると、脱水素反応に悪影響を及ぼすことがある。このため、ボロシリケート中には、アルカリ金属及びアルカリ土類金属が実質的に存在しないことが望ましい。「実質的に存在しない」とは、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のボロシリケート中の濃度が、それぞれ300ppm以下であるということである。

[0037] また、ホウ素原子の少なくとも一部を除去する前のボロシリケート中に含まれるホウ素原子の含有量は、特に限定されないが、100～30000ppmが好ましく、500～10000ppmがより好ましく、1000～8000ppmが特に好ましい。後述するように、ホウ素原子が除去されたことにより形成される格子欠陥が、触媒Aの優れた長期触媒寿命に寄与していると考えられるので、ホウ素原子を除去される前のボロシリケートには一定量のホウ素原子が含まれている必要がある。

[0038] 前記ホウ素原子の含有量は、例えばICP（誘導結合プラズマ）を利用した分析法（ICP-AES）により測定することができる。

[0039] 以上説明したボロシリケートは、公知の方法によって容易に製造することができ、また、触媒メーカーから入手することもできる。

[0040] 本発明において触媒Aを得るにあたっては、以上説明したボロシリケートを1種単独で使用しても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0041] <ボロシリケートからのホウ素原子の除去>

本発明では、前記ボロシリケートからホウ素原子の少なくとも一部を除去し、ホウ素原子含有量を低減化させたシリケートを得て、これを、後述する亜鉛および第VIII族金属を担持するための担体とする。

[0042] 前記ボロシリケートからホウ素原子の少なくとも一部を除去することにより、得られるシリケート（これには通常一定量のホウ素原子が残存している）において、原子空孔などの格子欠陥が発生する。そしてこの格子欠陥が、

後述する亜鉛および第VIII族金属の触媒 A 中における分散性の向上に大きく寄与し、触媒寿命の向上につながると考えられる。より具体的には、前記格子欠陥と、亜鉛および第VIII族金属とが何らかの相互作用を起こしている、例えば、前記格子欠陥に、亜鉛および第VIII族金属が異種原子としてシリケート担体に定着し、安定化することにより触媒失活原因の一つである金属の凝集が起こりにくくなると考えられる。

[0043] 前記ボロシリケートからホウ素原子の少なくとも一部を除去した後のシリケート中のホウ素原子残存率は、触媒寿命の向上の観点から、ホウ素原子を除去する前のボロシリケートに含まれていたホウ素原子の全体量（100重量％）に対し、80％以下であることが好ましく、50％以下であることがより好ましく、30％以下であることが特に好ましく、20％以下であることが最も好ましい。

[0044] ホウ素原子残存率は、ホウ素原子を除去する前のボロシリケートにおけるホウ素原子の含有量と、ホウ素原子を除去した後のシリケートにおけるホウ素原子の含有量とを比較することで、算出することができる。ホウ素原子の含有量は、前述のようにICPを利用した分析法などにより測定することができる。

[0045] 前記ボロシリケートからホウ素原子の少なくとも一部を除去する方法としては、無機酸もしくは有機酸の水溶液で処理する方法、有機溶媒に溶解した無機酸もしくは有機酸溶液（溶媒は水以外）で処理する方法が挙げられる。これらの中でも、安全性及び製造コストの観点から、無機酸もしくは有機酸の水溶液で処理する方法が望ましい。

[0046] 前記無機酸としては、例えば、硝酸、硫酸および塩酸などが挙げられ、前記有機酸としては、酢酸および乳酸などが挙げられる。また、前記有機溶媒としては、メタノールおよびエタノールなどが挙げられる。

[0047] これらの酸性の水溶液等によるボロシリケートの処理は、通常室温25℃～200℃で行われる。ホウ素原子の除去効率を向上させるためには、高温での処理が好ましい。しかし、高温での処理は、ホウ素原子の除去効率を向

上させるために有効であるが、 100°C 以上の温度で前記処理を行うためには、オートクレーブを用いる必要があり、操作が煩雑になるため、 100°C 未満で行うことが好ましい。

[0048] 前記処理とは具体的には、酸性の水溶液等にボロシリケートを浸漬することである。酸水溶液等の濃度は、ホウ素原子の除去効率の観点から、 $0.01 \sim 15 \text{ N}$ （当量/L）であることが好ましい。前記酸性の水溶液等は、1種単独の酸の溶液でも、2種以上の酸溶液の混合液であってもよい。

[0049] 前記処理の時間は、処理温度及びボロシリケート中のホウ素原子量および除去する割合などに依存するので、一概には言えないが、通常、 $1 \sim 24$ 時間である。また、場合によっては、繰返し酸性の水溶液等による処理を行う。

[0050] このようにしてホウ素原子の除去を行った後、シリケートを扱いやすい粉末の形態にするため、ろ過およびろ過して得られるろ塊の焼成を行う場合がある。焼成は1段階で行っても、あるいは2段階以上の多段階で行ってもよい。

[0051] 1段階で行う場合、通常、 $400 \sim 600^{\circ}\text{C}$ で $1 \sim 10$ 時間加熱を行う。

[0052] また2段階で焼成を行う場合、通常、1段階目は、 $80 \sim 150^{\circ}\text{C}$ で $0.5 \sim 5$ 時間加熱を行い、2段階目は $400 \sim 600^{\circ}\text{C}$ で $1 \sim 10$ 時間加熱を行う。

[0053] <亜鉛および第VIII族金属、ならびにこれらの担持>

以上説明した方法により得られた、ホウ素原子の少なくとも一部が除去されたシリケートに、亜鉛及び第VIII族金属を担持させることにより、本発明の製造方法に使用される触媒Aが得られる。

[0054] 前記「第VIII族金属」とは、旧IUPAC方式の表記であり、IUPAC方式でいえば、第8～10族の金属である。第VIII族の金属としては、例えば、白金、パラジウム、ルテニウム、イリジウム、ロジウムおよびニッケル等が挙げられる。これらの中でも、シリケートに担持させる金属としては、触媒活性の観点から白金が好ましい。

- [0055] 前記亜鉛及び第VIII族金属は、例えば対応する金属硝酸塩、金属塩化物または金属錯体などの金属化合物を使用して、前記シリケートに担持することが可能である。シリケートへの担持は、イオン交換法あるいは含浸法などの公知の方法により行うことができる。
- [0056] 前記の亜鉛化合物としては、硝酸亜鉛、塩化亜鉛および酢酸亜鉛などが挙げられ、前記の第VIII族金属化合物としては、塩化白金酸、塩化テトラアンミン白金、テトラアンミン白金水酸化物、硝酸テトラアンミン白金およびテトラアンミン白金テトラクロロ白金酸などが挙げられる。
- [0057] イオン交換法や含浸法などにより亜鉛等をシリケートに担持させた後、焼成を行う。焼成は1段階で行ってもよく、2段階以上の多段階で行ってもよい。
- [0058] 1段階で行う場合、通常亜鉛等を担持したシリケートを400～600℃で1～10時間加熱する。
- [0059] また2段階で焼成を行う場合、通常、1段階目で前記シリケートを80～150℃で0.5～5時間加熱し、2段階目で400～600℃で1～10時間加熱する。
- [0060] 焼成時の雰囲気は、還元性ガスを含有しない気体であれば特に制限されないが、通常、空気の流通下で、焼成を実施する。
- [0061] 前記シリケートに金属を担持する順序は特に限定されない。亜鉛化合物を使用してシリケートに亜鉛を担持した後に、第VIII族金属化合物を使用して前記シリケートに担持することも可能であるし、反対に第VIII族金属化合物を使用して担持した後に、亜鉛化合物を使用して担持することも可能である。さらに、亜鉛化合物及び第VIII族金属化合物を同時に使用して、亜鉛および第VIII族金属化合物をシリケートに同時に担持してもよい。
- [0062] このような担持を行うことによって得られる、本発明の製造方法に用いられる触媒Aにおける亜鉛の担持量は、触媒寿命および触媒効率の観点から、触媒A全体（100質量%）に対して0.01～15質量%であることが好ましく、0.05～5質量%であることが更に好ましく、0.1～3質量%

であることが特に好ましい。

[0063] また触媒 A における前記第VIII族金属の担持量は、触媒寿命および触媒効率の観点から、触媒 A 全体（100質量%）に対して0.01～5質量%であることが好ましく、0.05～3質量%であることが更に好ましく、0.1～1.5質量%であることが特に好ましい。

[0064] また、亜鉛と第VIII族金属は、金属モル比（Zn/VIIIA）として、0.5以上が好ましい。0.5未満では、触媒寿命が短く、高すぎると活性が低くなり、副生物が増加する。通常は0.5～50、好ましくは1～30、更に好ましくは1～20である。

[0065] なお、触媒 A 中の担持量とは、担持に使用した金属化合物の重量を金属原子換算で表した場合の、当該重量の触媒 A 全体の重量に対する割合であり、触媒 A 中の金属（亜鉛および第VIII族金属）の担持量は、たとえばICPを利用した分析法により直接測定することができる。

[0066] 本発明においては、このようにボロシリケートからホウ素原子の少なくとも一部を除去して得られるシリケートに亜鉛及び第VIII族金属の2種金属を担持させる。なお、前記第VIII族金属として複数種の金属を使用（担持）してもよいことはもちろんである。

[0067] 前述の触媒 A は以下の形態で反応器に充填される。すなわち、上記の方法により得た触媒は本質的には微粉末状態である。得られた微粉末の触媒をそのまま反応器に充填しても良いが、圧力損失が大きくなるのを防ぐため、上記の分解を以下の方法で成型してから充填してもよい。例えば、上記の粉末状の触媒に不活性な充填剤、たとえば、シリカボール、アルミナボールと物理的に混合して充填してもかまわない。さらに、得られた微粉末の触媒を、触媒性能を変えることのない焼結剤（バインダー）と混練したのち、成型して充填してもかまわない。焼結剤は、シリカ系が代表的であるが、その他もアルミナ系、チタニア系、ジルコニア系、珪藻度系のいずれかより選択することができる。

[0068] 焼結は500～800℃の範囲で行われることが好ましい。また成形する

形状は、タブレット(Tablets)、押し出し状 (Extrusions)、ペレット (Pellets)、球・小球 (Spheres、Micro spheres)、CDS 押し出し状 (CDS Extrusions)、トリローブ (Trilobes)、クワードローブス (Quardlobes)、リング (Ring)、2 スポークリング (2 Sporkes rings)、HGS、EW、LDP等の特殊スポークリングス、リブリング (Rib rings)、及び破砕状 (Granules)等を例示することができる。

[0069] 上記の成型工程において、成型された触媒 A の物性や触媒性能を損なわないことを考慮して、成型工程が可能になるために、バインダー含有量を調整し、成形助剤として、増粘剤、界面活性剤、保水剤、可塑剤、バインダー原料など多くの物質が使われる。これらの物質の反応性を考慮して、成型工程を、上記の触媒の製造工程の適切な段階に行うことが好ましい。例えば、ボロシリケート粉末の成型を行ってから、ホウ素原子を除去し、金属を担持するという順番、ボロシリケートの脱ホウ素原子除去、成型、金属担持という順番、ボロシリケートの脱ホウ素原子除去、金属担持、成型の順番、あるいはボロシリケートの脱ホウ素原子除去、亜鉛の担持、成型、第VIIIAの担持の順番などで行なうことができる。

[0070] [炭化水素]

本発明の不飽和炭化水素の製造方法では、原料として、前記不飽和炭化水素に対応する炭化水素、すなわち仮に前記不飽和炭化水素中に存在する二重結合を水素化すると得られる炭化水素を用いる。前記炭化水素としては、通常は炭素数 2 ～ 20 の炭化水素が用いられる。

[0071] 前記炭化水素の骨格構造は、特に限定されず、直鎖、分岐型のいずれでもよい。直鎖炭化水素としては、例えば、エタン、プロパン、n-ブタン、n-ブテン、n-ペンタン、n-ペンテン、n-ヘキサン、n-ヘキセン、n-ヘプタン、n-ヘプテン、エチルベンゼン及びクメン等が挙げられる。分岐炭化水素としては、例えば、イソブタン、イソブテン、イソペンタン、イソペンテン、2-メチルペンタン、2-メチルペンテン、3-メチルペンタン、および2, 2-ジメチルブタン等が挙げられる。

- [0072] 以上説明した炭化水素の中でも、脱水素反応による二重結合の形成によって工業的に有用な不飽和炭化水素が得られる観点から、特にプロパン、*n*-ブタン、*n*-ブテン、イソブタン、イソペンタンおよびエチルベンゼンが好ましい。プロパンからはプロピレンが、*n*-ブタンからは1-ブテン、2-ブテンおよびイソブテンが、*n*-ブテンからはブタジエンが、イソブタンからはイソブテンが、イソペンタンからイソプレンが、エチルベンゼンからはスチレンが主に生成する。
- [0073] このような成分をもつ原料としては、例えば、ナフサ熱分解炉、またはナフサ接触分解炉で得られるC4留分からブタジエンとブテンを分離したあと得られるブタンを含む留分、C4留分からブタジエンを分離したあと得られるブタンとブテンを含む留分、C5留分からイソプレンとペンテンを分離したあと得られるペンタンを含む留分、及びC5留分からイソプレンを分離したあと得られるペンタンとペンテンを含む留分などを挙げることができる。その、ナフサ分解炉に原料として再び使用される留分や燃料として使用される留分を原料として用いることができる。また、燃料として容易に入手できるLPGガスを原料として使用することもできる。
- [0074] これらの原料は単独で用いても良いし、または任意の分量で混合して使用しても差し支えない。原料は上述に限定されるものではなく、炭素数2～20炭化水素を含有するものであれば、本発明の効果を阻害しない範囲で、他の成分（不純物）を含んでいてもよい。前記他の成分としては、水素、一酸化炭素、炭酸ガス、メタン、ジエン類などが挙げられる。
- [0075] 本発明において、炭素数2～20炭化水素を複数種類含む原料を用いる時は、公知の分離法で一部の原料を分離してから使用することもできるし、分離しないでそのまま原料として使用して脱水素後、オレフィンやジエンの生成物を分離精製することができる。例えば、LPGガスはプロパン、*n*-ブタン及びイソブタンの混合物であるが、これを原料として使用する場合は、プロパン、*n*-ブタンあるいはイソブタンを蒸留精製して分離してから原料として使用することもできるし、そのまま原料として使用して、脱水素後、

オレフィンやジエンを分離することもできる。

[0076] [脱水素反応]

以上説明した触媒 A と炭化水素とを接触させることにより、該炭化水素の脱水素反応が進行して、脱水素された炭素－炭素結合の間に二重結合が形成され、前記炭化水素に対応する不飽和炭化水素が得られる。

[0077] 炭化水素は還元性の物質であるため、当該炭化水素と触媒 A とが接触すると、触媒 A 中の金属（亜鉛および第VIII族金属）の少なくとも一部が還元され、この還元された金属状態の亜鉛および第VIII族金属から合金が形成される。この合金が、脱水素反応に対する高い触媒性能を有するものと考えられる。

[0078] そのため、前記触媒 A は、炭化水素の脱水素反応に用いられる前に、水素あるいは一酸化炭素などの還元性ガスで前処理して還元した状態で用いることができる。還元性ガスは、希釈せずに用いてもよいし、水あるいは窒素などで適宜希釈して用いることも可能である。

[0079] このような前処理なしに、触媒 A を炭化水素の脱水素反応に用いることもできるが、反応初期の誘導期（還元されて活性となった金属が非常に少なく、触媒 A の活性が低い状態）を短くするには、水素あるいは一酸化炭素などの還元性ガスによる前処理が有効である。

[0080] 触媒 A と炭化水素との接触、すなわち脱水素反応の反応温度は、反応効率の観点から 300～800℃であることが好ましく、400～700℃であることがより好ましく、450℃～650℃であることが特に好ましく、480～620℃であることが最も好ましい。このように本発明の製造方法は、比較的高温で行われるため、脱水素反応は気相で起こる。

[0081] 反応温度が低いと炭化水素の平衡転化率が低くなるため、ワンパスでの不飽和炭化水素の収率が小さくなる傾向がある。また、反応温度が高すぎると、コーキング速度が大きくなり、触媒 A の寿命が短くなる傾向がある。

[0082] また、脱水素反応の反応圧力は、反応効率の観点から、0.01～1 MPa であることが好ましく、0.05～0.8 MPa であることがより好まし

く、 $0.1 \sim 0.5 \text{ MPa}$ であることが特に好ましい。

[0083] また、本発明の製造方法は通常気相で行われることから、連続式の反応装置にて脱水素反応を実施することが好ましい。その場合、触媒Aの使用量は、重量空間速度 $WHSV$ で表すのが簡便であり、また適切である。この場合、触媒Aに対する炭化水素のフィード速度は特に限定されないが、 $WHSV$ （単位量の触媒Aおよび単位時間当たりの、炭化水素のフィード量）が $0.01 \sim 50 \text{ h}^{-1}$ の範囲となるフィード速度であることが好ましく、より好ましくは $WHSV$ が $0.1 \sim 20 \text{ h}^{-1}$ の範囲となる速度である。

[0084] 炭化水素および触媒Aの使用量は、脱水素反応の反応温度あるいは触媒Aの活性によって更に好ましい範囲が適宜選定され、当該範囲に基づいて反応を実施することが出来る。

[0085] また、本発明の不飽和炭化水素の製造方法では、その目的に反せず、かつ本発明の効果を阻害しない限り、炭化水素および触媒A以外のその他の成分の存在下に反応を行ってもよい。このような成分としては、例えば、水、メタン、水素および二酸化炭素などの酸化物などを好ましい例として挙げる事ができ、特に水が好ましい。

[0086] 脱水素反応時に水を存在させることにより、触媒の寿命が更に飛躍的に向上することが本発明者らにより見出された。これは、水には、触媒A上へのコーキング速度の低下や、触媒Aからの亜鉛の揮散を抑制する効果があるためと考えられる。

[0087] 当該脱水素反応における水の存在量は、原料である炭化水素に対して（水／炭化水素）、 $0.05 \sim 20$ モル倍であることが好ましく、 $0.3 \sim 10$ モル倍であることがより好ましく、 $0.5 \sim 5$ モル倍であることが特に好ましい。水の存在量が少なすぎると、触媒Aへのコーキング速度抑制効果等が発揮されず、触媒寿命が短くなることがある。また、水の添加量が多すぎると、熱効率が低下し、エネルギーベースでの反応効率が低下することがある。

[0088] また、前記メタンは反応希釈剤として使用し、反応系を減圧したのと同じ

状態を作り出し、平衡転化率を向上させられる場合がある。前記水素および二酸化炭素は、触媒 A の寿命を延長することができる場合がある。

[0089] 本発明の不飽和炭化水素の製造方法で用いられる反応形式は、特に限定されず、公知の形式を採用することができる。例えば、採用可能な反応形式として、固定床、移動床および流動床などの反応形式が挙げられる。プロセス設計の容易さの観点から、特に好ましくは固定床方式である。

[0090] そして本発明の製造方法で製造される不飽和炭化水素は、工業的な有用性の観点から好ましくはオレフィン（二重結合が 1 分子内に 1 つ存在する不飽和炭化水素）およびジエン（二重結合が 1 分子内に 2 つ存在する不飽和炭化水素）である。すなわち、本発明の製造方法は、好ましくはオレフィンおよび/またはジエンの製造方法である。

[0091] 本発明の製造方法で製造される特に好ましい化合物は、プロパン、ノーブタン、イソブタン、ノーブタン、イソペンタンおよびエチルペンゼンから生成する、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、ブタジエン、イソブレンおよびスチレンである。また、ブタンとイソペンタンからはブタジエンとイソブレンが同時に製造することができる。このようなジエンの製造方法も本発明に含まれる。これらが工業的に有用な原料であることは、上述した通りである。

[0092] 以上説明したように、本発明の製造方法で使用する触媒 A は従来型の脱水素用触媒よりも触媒寿命が長く、しかも反応系に水を共存させることにより、さらに触媒寿命は飛躍的に長くなる。このように、本発明の方法は、触媒再生の頻度が少なく済む、操業性に優れた触媒を提供し、オレフィンおよび/またはジエンの製造法を工業的なレベルまで向上させたものである。

[0093] [精製工程]

本発明の不飽和炭化水素の製造方法を実施した場合に、反応器出口で得られる生成物、好ましくはオレフィンおよび/またはジエン中には、水素、反応原料、副生成物、水や上記のその他の成分、すなわち反応により生成した水素、反応により炭素数の短くなったパラフィン（エタン、プロパンなど）

、反応により炭素数の短くなったオレフィン（エチレン、プロピレンなど）、未反応の炭化水素、さらには、触媒Aあるいは製造原料たる炭化水素に含まれていた不純物が混入している場合がある。これらは、公知の方法によって精製することができる。

実施例

[0094] 以下に実施例を示して本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0095] <合成例1>ホウ素原子の一部を除去したシリケート（ゼオライト）の調製

後述する合成例1の方法で調製したホウ素原子を3200ppm含有するMFI型構造のボロシリケート9.23gを、冷却管を備え付けたガラス製フラスコに入れた。その後、前記フラスコに3N硝酸水溶液900mlを入れ、攪拌しながら、100℃まで昇温した。水が還流を始めてから、18時間反応させた。18時間経過後、スラリー液を冷却し、メンブランフィルター（0.5μm）でろ過し、ろ塊を蒸留水300mlで洗浄した。

[0096] 得られたろ塊に対して、上記の処理（硝酸水溶液の添加、水を還流させての反応、冷却、ろ過およびろ塊の蒸留水による洗浄）をもう一度繰り返した後、ろ塊を120℃で4時間、更に540℃で6時間、空气中で焼成して、ホウ素原子の一部を除去したシリケート（ゼオライト）8.7gを得た。

[0097] 得られたシリケート粉体中のホウ素原子量は、ICP-AESで定量したところ、260ppmであった（ホウ素原子残存率約8%）。

[0098] <合成例2>亜鉛が担持されたシリケート（ゼオライト）の調製

合成例1で得られたシリケート1gに対して、硝酸亜鉛6水和物0.0810g（0.272mmol）を含有する水溶液0.33gを添加して、Incipient-Wetness法にて亜鉛イオンを含浸した。

[0099] 溶液を含浸した後、十分に粉体を混合し、更に、120℃で3時間、500℃で4時間、空气中で焼成して、亜鉛が担持されたシリケートを調製した。

[0100] <合成例3>白金及び亜鉛が担持されたシリケート（触媒1）の調製

合成例2で得られた亜鉛が担持されたシリケート1gに対して、塩化白金酸6水和物0.00846g（0.0164mmol）を含有する水溶液0.33gを添加して、Incipient-Wetness法にて白金イオンを含浸した。

[0101] 溶液を含浸した後、十分に粉体を混合した後、120℃で3時間、更に500℃で4時間、空气中で焼成して、白金及び亜鉛が担持されたシリケート（触媒1）を調製した。

[0102] 当該触媒1中の白金含有（担持）量及び亜鉛含有（担持）量をICP-AESで分析した結果、それぞれ、0.32質量%および1.78質量%であった。

[0103] <合成例4>白金及び亜鉛が担持されたボロシリケート（触媒2）の調製

合成例2において、ホウ素原子を除去したシリケート（ゼオライト）を用いる代わりに、ホウ素原子の除去処理をしていない、すなわち後述する合成例11の方法で調製したホウ素原子を3200ppm含有するMFI型構造のボロシリケートを用いる以外は、合成例2と同様の方法で、亜鉛が担持されたボロシリケートを得た。

[0104] そして、合成例2で得られた亜鉛が担持されたシリケートを用いる代わりに、前記の亜鉛が担持されたボロシリケートを用いる以外は合成例3と同様にして、白金及び亜鉛が担持されたボロシリケート（触媒2）を得た。

[0105] 当該ボロシリケート触媒2中の白金含有（担持）量及び亜鉛含有（担持）量をICP-AESで分析した結果、それぞれ、0.32質量%および1.78質量%であった。

[0106] <合成例5>亜鉛が担持されたシリケート（ゼオライト）の調製

合成例1で得られた、ホウ素原子の一部を除去したシリケート1gに対して、硝酸亜鉛6水和物0.0291g（0.0978mmol）を含有する水溶液0.33gを添加して、Incipient-Wetness法にて亜鉛イオンを含浸した。

[0107] 溶液を含浸した後、十分に粉体を混合した後、120℃で3時間、更に500℃で4時間、空气中で焼成して、亜鉛が担持されたゼオライトを調製した。

[0108] <合成例6>白金及び亜鉛が担持されたシリケート（触媒3）の調製
合成例2で得られた亜鉛が担持されたシリケートを用いる代わりに、合成例5で得られた亜鉛が担持されたゼオライトを用いる以外は、合成例3と同様にして、白金及び亜鉛が担持されたシリケート（触媒3）を調製した。

[0109] 当該触媒3中の白金含有（担持）量及び亜鉛含有（担持）量をICP-AESで分析した結果、それぞれ、0.32質量%および0.64質量%であった。

[0110] <合成例7>白金及び亜鉛が担持されたMFI型シリカライト（触媒4）の調製

合成例2において、ホウ素原子の一部を除去したシリケート（ゼオライト）を用いる代わりに、初めからホウ素原子を有していないMFI型シリカライト（シリカ／アルミナ比=200000）を用いる以外は、合成例2と同様の方法で、亜鉛が担持されたMFI型シリカライトを得た。

[0111] そして、合成例2で得られた亜鉛が担持されたシリケートを用いる代わりに、前記の亜鉛が担持されたMFI型シリカライトを用いる以外は、合成例3と同様にして、白金及び亜鉛が担持されたMFI型シリカライト（触媒4）を得た。

[0112] 当該MFI型シリカライト触媒4中の白金含有（担持）量及び亜鉛含有（担持）量をICP-AESで分析した結果、それぞれ、0.32質量%および1.78質量%であった。

<合成例8>白金及び亜鉛が担持されたボロシリケート（触媒5）の調製

[0113] 合成例5において、ホウ素原子の一部を除去したシリケート（ゼオライト）を用いる代わりに、ホウ素原子の除去処理をしていない、すなわち後述する合成例11の方法で調製した、ホウ素原子を3200ppm含有するMFI型構造のボロシリケートを用いる以外は、合成例5と同様の方法で、亜鉛

が担持されたボロシリケートを得た。

[0114] そして、合成例 5 で得られた亜鉛が担持されたゼオライトを用いる代わりに、前記の亜鉛が担持されたボロシリケートを用いる以外は、合成例 6 と同様に、白金及び亜鉛が担持されたボロシリケート（触媒 5）を得た。

[0115] 当該ボロシリケート触媒 5 中の白金含有（担持）量及び亜鉛含有（担持）量を ICP-AES で分析した結果、それぞれ、0.32 質量%および 0.64 質量%であった。

[0116] <合成例 9> 白金及び亜鉛が担持されたシリケート（触媒 6）の調製

合成例 1 において、ホウ素原子を 3200 ppm 含有する MF I 型構造のボロシリケート 9.23 g（シリカ／アルミナ比＝200000）を用いる代わりに、エヌ・イー ケムキャット社から入手した、ホウ素原子を 3800 ppm 含有する MF I 型構造のボロシリケート（シリカ／アルミナ比＝30000）を用いる以外は、合成例 1 と同様の方法で、ホウ素原子の一部を除去したシリケート（ゼオライト）を調製した。

[0117] 得られたシリケート粉体中のホウ素原子量は、ICP-AES で定量したところ、170 ppm であった（ホウ素原子残存率約 4%）。

[0118] そして、前記のシリケートを用いる以外は合成例 5 と同じ方法で亜鉛が担持されたシリケートを調製し、続いて前記の亜鉛が担持されたシリケートを用いる以外は合成例 3 と同様に、白金及び亜鉛が担持されたシリケート（触媒 6）を得た。

[0119] 当該シリケート触媒 7 中の白金含有（担持）量及び亜鉛含有（担持）量を ICP-AES で分析した結果、それぞれ、0.32 質量%および 0.64 質量%であった。

[0120] <合成例 10> 白金及び亜鉛が担持されたシリケート（触媒 7）の調製

合成例 1 において、3N 硝酸水溶液を 900 ml の代わりに 180 ml を使用し、ろ塊を蒸留水 300 ml で洗浄した工程までの操作を一度のみ行なった。得られたシリケート粉体中のホウ素原子量は、ICP-AES で定量したところ、1300 ppm であった（ホウ素原子残存率約 40%）。

[0121] そして、前記のシリケートを用いる以外は合成例 2 と同じ方法で亜鉛が担持されたシリケートを調製し、続いて前記の亜鉛が担持されたボロシリケートを用いる以外は合成例 3 と同様にして、白金及び亜鉛が担持されたシリケート（触媒 7）を得た。

[0122] 当該触媒 7 中の白金含有（担持）量及び亜鉛含有（担持）量を ICP-AES で分析した結果、それぞれ、0.32 質量%および 1.78 質量%であった。

[0123] <合成例 11> MF I 型構造を有するボロシリケートの合成

テフロン（登録商標）内袋を有するステンレス製 1.2 L オートクレーブに、22.5 質量%テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド水溶液 371 g、蒸留水 267 g 及びホウ酸 23.5 g を添加して、室温で 10 分攪拌した。更に、フュームドシリカ（AEROSIL[®] R380）を 111 g 添加し、室温で、1 日攪拌した。次いで、得られたスラリー液を攪拌しながらゆっくり昇温し、170℃で 6 日間反応させた。生成物を、洗浄・ろ過した後、120℃で 4 時間乾燥し、更に 540℃、6 時間焼成して、粉末を得た。得られた粉末を 1 mol/L 硝酸アンモニウム水溶液 3 L に入れ、80℃、3 時間攪拌後、ろ過・洗浄した。再度、硝酸アンモニウム水溶液の処理を行い、ろ過・洗浄した固形物を、120℃で 4 時間乾燥し、更に 540℃、6 時間焼成し、白色粉末を得た。X 線粉末回折測定により、この白色粉末は、MF I 型の結晶構造を有することが確認された。また、MF I 型構造を有するボロシリケートの組成を ICP-AES 及び ICP-MS で定量したところ、ホウ素原子の含有量は 3200 ppm であり、シリカ/アルミナ比は 2000/00 であった。

[0124] 上記した合成法 1～11 の方法で調製された触媒 1～触媒 7 の性状を表 1 にまとめた。

[0125]

[表1]

表 1 触媒 1～7 の性状

ゼオライト			B	B 残存率	Si/Al ₂	Pt	Zn
			ppm	%	モル比	wt%	wt%
触媒 1	合成例 3	脱ホウ素シリケート（ゼオライト）	260	8	200000	0.32	1.78
触媒 2	合成例 4	ボロシリケート（脱ホウ素せず）	3200	100	200000	0.32	1.78
触媒 3	合成例 6	脱ホウ素シリケート（ゼオライト）	260	8	200000	0.32	0.64
触媒 4	合成例 7	シリカライト	—	—	200000	0.32	1.78
触媒 5	合成例 8	ボロシリケート（脱ホウ素せず）	3200	100	200000	0.32	0.65
触媒 6	合成例 9	脱ホウ素シリケート（ゼオライト）	170	4	3000	0.32	0.64
触媒 7	合成例 10	脱ホウ素シリケート（ゼオライト）	1300	40	200000	0.32	1.78

[0126] <合成した触媒の白金表面積の測定>

触媒 3 およびボロシリケート触媒 5 の白金表面積を、白金に対する一酸化炭素の吸着量から算出した。

[0127] 以下に測定手順を示す。各触媒 0.1 g をそれぞれ U 字状のガラス製サンプル管に入れ、一酸化炭素吸着装置に装着後、室温で、サンプル管の気相部をヘリウムガスでパージし、次いで水素ガスで置換した。前処理として、水素流通下、600℃まで30分で昇温し、更に600℃で2時間維持し、触媒を還元した。

[0128] その後、ヘリウムガス流通下、50℃まで冷却し、10体積%の一酸化炭素を含有するヘリウムガスのパルス5回、触媒層に導入した。触媒層を流通させた後のガス中の一酸化炭素量を熱伝導度検出器で定量した。

[0129] 導入した一酸化炭素量と、検出された一酸化炭素量の差分から、触媒層への一酸化炭素の吸着量および白金1g当りの白金表面積を算出した。その結果、触媒 3（合成例 6）および触媒 5（合成例 8）の白金1g当りの白金表面積は、それぞれ、66.6、27.5 m²であった。このことから、触媒担体として、ホウ素原子の少なくとも一部を除去したシリケート（ゼオライト）を用いることにより、ホウ素原子の除去処理をしていないボロシリケートを用いる場合と比較して、担持された白金粒子の分散性が大きく向上することがわかった。従って、本発明の方法であるホウ素原子の除去により生じる欠陥が担持された金属の分散性を向上させる効果をもたらすことがわかり、ホウ素原子の除去以外の方法においても同様にゼオライト結晶の欠陥が生じ

るものであれば、特にボロシリケートを前駆体として用いなくても、同様な効果が期待できる。

[0130] [実施例 1]

合成例 3 で得られた触媒 1 を 0.25 g、内径 6 mm のアルミナの内装管が装着された直径 1 / 2 インチ、全長 300 mm の管型反応器（SUS 製チューブ）に充填し、空隙を石英砂で充填した。

[0131] その反応器を流通反応装置に接続し、窒素流通後、水素を流通させ（20 ml / min）、電気炉で 600℃ まで昇温した。反応器の内温が 600℃ に到達した後、2 時間水素で触媒 1 を還元した。

[0132] 2 時間経過後、n-ブタンをマスフローコントローラで、2 g / h の速度で反応器に流通させ、反応を開始した（WHSV = 8 h⁻¹）。反応は 0.15 MPa で行った。反応開始後、下記表 2 に示す所定時間経過後の生成物をオンラインガスクロマトグラフで分析した。なお、反応器の出口からガスクロマトグラフまでのラインは、220℃ に保温した。

[0133] 生成物の定量は、水素炎イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフ及び熱伝導度検出器を備えたガスクロマトグラフを用いて、絶対検量線法により行った。下記表 2 に生成物を分析した結果を記載した。

[0134] なお、ブタン転化率、ブテン選択率及びブタジエン選択率を以下のように定義した。また、濃度は、質量基準で算出した。以下の実施例および比較例においても同様である。

ブタン転化率 = $\frac{(\text{原料中の n-ブタン濃度} + \text{原料中のイソブタン濃度}) - (\text{生成物中の n-ブタン濃度} + \text{生成物中のイソブタン濃度})}{(\text{原料中の n-ブタン濃度} + \text{原料中のイソブタン濃度})}$

ブテン選択率 = $\frac{(\text{生成物中の 1-ブテン濃度} + \text{生成物中の 2-ブテン濃度} + \text{生成物中のイソブテン濃度})}{((\text{原料中の n-ブタン濃度} + \text{原料中のイソブタン濃度}) - (\text{生成物中の n-ブタン濃度} + \text{生成物中のイソブタン濃度} - \text{生成物中の水素濃度}))}$

ブタジエン選択率 = $\frac{\text{生成物中のブタジエン濃度}}{(\text{原料中の n-ブタン濃度} + \text{原料中のイソブタン濃度})}$

濃度＋原料中のイソブタン濃度）－（生成物中の n－ブタン濃度＋生成物中のイソブタン濃度－生成物中の水素濃度））。

[0135] [表2]

表2 n-ブタンの脱水素反応結果(実施例1)

反応条件	流通時間(時間)	1	15	27	39	51	63
生成物分布 (質量%)	水素	2.4	2.2	2.2	2.0	2.0	1.8
	炭素数 1~3 の化合物	11.3	9.9	7.7	7.7	7.6	7.3
	n-ブタン+イソブタン	29.6	29.6	31.6	32.3	34.0	37.6
	1-ブテン+2-ブテン+イソブテン	50.1	53.9	54.4	54.0	52.6	49.7
	ブタジエン	1.1	2.7	3.3	3.2	3.1	3.0
	炭素数 5 以上の化合物	1.8	0.9	0.6	0.6	0.5	0.5
	ベンゼン+トルエン+キシレン	3.8	0.7	0.3	0.2	0.2	0.1
反応結果	ブタン転化率 (%)	70.4	70.4	68.4	67.7	66.0	62.4
	ブテン選択率 (%)	73.7	79.4	82.4	82.6	82.5	82.4
	ブタジエン選択率 (%)	1.6	4.0	4.9	4.9	4.9	5.0

反応条件	流通時間(時間)	75	87	99	111	123	135
生成物分布 (質量%)	水素	1.7	1.3	1.0	0.7	0.4	0.2
	炭素数 1~3 の化合物	7.2	7.2	5.9	5.9	5.5	5.6
	n-ブタン+イソブタン	42.7	53.2	65.1	74.6	82.5	88.5
	1-ブテン+2-ブテン+イソブテン	44.9	35.3	25.9	17.4	10.9	5.4
	ブタジエン	2.9	2.5	1.8	1.2	0.6	0.2
	炭素数 5 以上の化合物	0.4	0.4	0.2	0.2	0.1	0.1
	ベンゼン+トルエン+キシレン	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
反応結果	ブタン転化率 (%)	57.3	46.8	34.9	25.4	17.5	11.5
	ブテン選択率 (%)	81.2	78.1	77.1	70.9	64.2	48.4
	ブタジエン選択率 (%)	5.2	5.6	5.3	5.0	3.7	2.1

反応条件：反応温度 600℃，圧力 0.15MPa，ブタンフィード速度 2g/h，
触媒 1； 0.32wt%Pt0.64wt%Zn/脱ホウ素 MFI 型ゼオライト 0.25g

[0136] [実施例2]

合成例3で得られた触媒1の代わりに、合成例6で得られた触媒3を用いる以外は、実施例1と同様にして脱水素反応を行った。下記表3に、生成物を分析した結果を記載した。

[0137]

[表3]

表3 n-ブタンの脱水素反応結果(実施例2)

反応条件	流通時間(時間)	1	13	25	37	50	62
生成物分布 (質量%)	水素	2.1	2.2	2.2	2.2	2.2	2.1
	炭素数1~3の化合物	16.4	7.2	6.5	5.8	5.4	5.2
	n-ブタン+イソブタン	26.7	31.6	7.3	33.4	34.7	35.5
	1-ブテン+2-ブテン+イソブテン	49.2	54.2	54.2	54.0	53.1	52.6
	ブタジエン	3.4	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
	炭素数5以上の化合物	0.4	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2
	ベンゼン+トルエン+キシレン	1.0	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
反応結果	ブタン転化率(%)	73.3	68.4	67.6	66.6	65.3	64.5
	ブテン選択率(%)	69.0	81.8	83.0	83.8	84.2	84.3
	ブタジエン選択率(%)	4.8	6.5	6.6	6.6	6.8	6.8

反応条件	流通時間(時間)	74	86	98	110	122	134
生成物分布 (質量%)	水素	2.1	2.0	1.9	1.5	1.2	0.8
	炭素数1~3の化合物	5.1	4.9	4.8	4.6	4.4	4.5
	n-ブタン+イソブタン	37.2	41.1	45.9	57.8	65.5	75.8
	1-ブテン+2-ブテン+イソブテン	51.1	47.7	43.4	32.7	26.0	16.8
	ブタジエン	4.2	4.0	3.8	3.3	2.7	2.0
	炭素数5以上の化合物	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1
	ベンゼン+トルエン+キシレン	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
反応結果	ブタン転化率(%)	62.8	58.9	54.1	42.2	34.5	24.2
	ブテン選択率(%)	84.2	83.9	83.1	80.2	78.0	72.0
	ブタジエン選択率(%)	6.9	7.1	7.3	8.2	8.2	8.5

反応条件：反応温度 600°C、圧力 0.15MPa、ブタンフィード速度 2g/h、
触媒 3：0.32wt%Pt0.64wt%Zn/脱ホウ素 MFI 型ゼオライト 0.25 g

[0138] [実施例3]

n-ブタンの代わりに、n-ブタン/水混合ガスを反応器にフィードするのと反応の圧力を0.1MPaとしたこと以外は、実施例2と同様にして脱水素反応を行った。なお、n-ブタンのフィード速度は2g/h(=約0.034mol/h)に、水のフィード速度は1.2g/h(=約0.067mol/h)にした(すなわち、水/n-ブタンのモル比=約2)。下記表4に、生成物を分析した結果を記載した。

[0139]

[表4]

表 4 n-ブタンの脱水素反応結果(実施例 3)

反応条件	流通時間 (時間)	1	13	22	37	52	73	103
生成物分布 (質量%)	水素	2.8	3.3	3.0	3.5	3.6	3.5	3.4
	炭素数 1~3 の化合物	4.8	1.8	2.0	1.8	1.9	1.8	1.8
	n-ブタン+イソブタン	38.2	27.4	23.1	20.5	18.7	18.5	19.1
	1-ブテン+2-ブテン+イソブテン	46.7	56.2	59.6	62.7	63.6	64.6	62.5
	ブタジエン	7.2	11.2	12.3	11.5	12.2	11.6	13.2
	炭素数 5 以上の化合物	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	ベンゼン+トルエン+キシレン	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
反応結果	ブタン転化率 (%)	61.8	72.6	76.9	79.5	81.3	81.5	80.9
	ブテン選択率 (%)	79.1	81.1	80.6	82.5	81.9	82.8	80.6
	ブタジエン選択率 (%)	12.3	16.2	16.6	15.1	15.7	14.8	

反応条件	流通時間 (時間)	124	148	184	221	260	299	348
生成物分布 (質量%)	水素	3.5	3.1	3.5	3.4	3.3	3.3	3.4
	炭素数 1~3 の化合物	1.6	1.7	1.5	1.2	1.4	1.5	1.5
	n-ブタン+イソブタン	19.4	19.3	20.4	23.1	22.2	21.3	22.9
	1-ブテン+2-ブテン+イソブテン	63.8	64.0	62.5	60.3	61.0	61.9	59.5
	ブタジエン	11.7	11.9	12.1	12.0	12.2	12.0	12.8
	炭素数 5 以上の化合物	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	ベンゼン+トルエン+キシレン	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
反応結果	ブタン転化率 (%)	80.6	80.7	79.6	76.9	77.8	78.7	77.1
	ブテン選択率 (%)	82.7	82.4	82.0	82.0	81.8	82.1	80.6
	ブタジエン選択率 (%)	15.2	15.4	15.9	16.4	16.3	15.9	17.3

反応条件	流通時間	382	424	466	496	520
生成物分布 (質量%)	水素	3.3	3.1	2.8	2.5	2.0
	炭素数 1~3 の化合物	1.4	1.5	0.8	0.8	0.6
	n-ブタン+イソブタン	24.1	27.0	43.3	41.3	53.4
	1-ブテン+2-ブテン+イソブテン	58.8	55.6	41.3	44.7	34.5
	ブタジエン	12.4	12.7	11.8	10.7	9.5
	炭素数 5 以上の化合物	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	ベンゼン+トルエン+キシレン	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
反応結果	ブタン転化率 (%)	75.9	73.0	56.7	58.7	46.6
	ブテン選択率 (%)	81.0	79.6	76.6	79.5	77.2
	ブタジエン選択率 (%)	17.1	18.1	21.9	19.1	21.4

反応条件 : 反応温度 600°C, 圧力 0.1MPa, ブタンフィード速度 2g/h, 水フィード速度 1.2g/h,
触媒 3; 0.32wt%Pt0.64wt%Zn/脱ホウ素 MFI 型ゼオライト 0.25 g

[0140] [実施例 4]

合成例 6 で得られた触媒 3 の代わりに、合成例 9 で得られた触媒 6 を用いる
以外は、実施例 3 と同様にして脱水素反応を行った。下記表 5 に、生成物を
分析した結果を記載した。

[0141]

[表5]

表5 n-ブタンの脱水素反応結果（実施例4）

反応条件	流通時間（時間）	1	13	22	56	96	132	168
生成物分布 （質量％）	水素	4.4	2.9	3.1	3.1	3.5	3.2	3.8
	炭素数1～3の化合物	11.4	2.3	2.3	2.2	2.5	2.4	3.0
	n-ブタン+イソブタン	21.5	24.9	20.0	17.3	14.9	15.9	14.0
	1-ブテン+2-ブテン+イソブテン	55.0	62.1	64.4	67.0	67.1	67.4	66.8
	ブタジエン	4.7	7.2	10.0	10.3	12.0	11.1	12.4
	炭素数5以上の化合物	0.2	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
	ベンゼン+トルエン+キシレン	2.3	0.3	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
反応結果	ブタン転化率（％）	78.5	75.1	80.0	82.7	85.1	84.1	86.0
	ブテン選択率（％）	74.2	86.0	83.7	84.2	82.2	83.3	81.2
	ブタジエン選択率（％）	6.0	9.6	12.5	12.4	14.1	13.1	14.4

反応条件	流通時間（時間）	204	237	255	273	291	309	327
生成物分布 （質量％）	水素	3.5	3.3	3.4	3.3	3.2	3.3	3.1
	炭素数1～3の化合物	3.0	3.0	3.0	3.3	2.8	2.3	1.8
	n-ブタン+イソブタン	14.5	15.0	15.8	15.3	17.0	18.6	20.5
	1-ブテン+2-ブテン+イソブテン	66.9	66.7	65.8	65.9	65.1	63.6	62.6
	ブタジエン	12.2	11.8	12.0	12.2	11.9	12.3	11.9
	炭素数5以上の化合物	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	ベンゼン+トルエン+キシレン	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
反応結果	ブタン転化率（％）	85.5	85.0	84.2	84.7	83.0	81.4	79.5
	ブテン選択率（％）	81.5	81.8	81.4	81.0	81.6	81.4	82.0
	ブタジエン選択率（％）	14.2	13.9	14.2	14.4	14.3	15.1	15.0

反応条件	流通時間	368	404	425	443	461
生成物分布 （質量％）	水素	3.0	3.0	2.7	2.6	2.5
	炭素数1～3の化合物	1.3	1.0	0.8	0.7	0.7
	n-ブタン+イソブタン	24.5	29.4	31.7	34.3	36.1
	1-ブテン+2-ブテン+イソブテン	60.1	56.0	55.0	53.2	51.8
	ブタジエン	11.1	10.6	9.7	9.1	8.8
	炭素数5以上の化合物	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	ベンゼン+トルエン+キシレン	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
反応結果	ブタン転化率（％）	75.5	70.6	68.3	65.7	63.9
	ブテン選択率（％）	82.9	82.8	83.8	84.3	84.4
	ブタジエン選択率（％）	14.6	15.0	14.3	13.9	13.8

反応条件：反応温度 600 °C, 圧力 0.1MPa, ブタンフィード速度 2g/h, 水フィード速度 1.2g/h, 触媒 6; 0.32wt%Pt0.64wt%Zn/脱ホウ素 MF1 型ゼオライト 0.25 g

[0142] [実施例5]

n-ブタン／水混合ガスの代わりに、n-ブテン／水混合ガスを反応器にフィードする以外は、実施例3と同様にして脱水素反応を行った。なお、n-ブテンのフィード速度は2 g／h（＝約0.036 mol／h）に、水のフィード速度は4.8 g／h（＝約0.27 mol／h）にした（すなわち、水／n-ブテンのモル比＝約7.5）。下記表6に生成物を分析した結果

を記載した。

[0143] 実施例 5 では、反応時間 25 h における生成物中の一酸化炭素と二酸化炭素の分析も行った結果、重量基準の選択率は一酸化炭素 1.7 %、二酸化炭素 0.8 % であった。触媒活性低下原因であるコークが水によって酸化され、一酸化炭素と二酸化炭素に変換されることにより、触媒寿命が長くなっていることが推定される。

[0144] [表6]

表 6 n-ブテンの脱水素反応結果 (実施例 5)

反応条件	流通時間 (時間)	1	13	25	37	49	61	73
生成物分布 (質量%)	水素	2.1	1.5	1.6	1.5	1.5	1.7	1.5
	炭素数 1~3 の化合物	7.6	6.8	5.8	5.2	4.4	4.1	3.5
	n-ブタン+イソブタン	2.9	3.2	3.0	2.5	2.3	1.9	1.6
	1-ブテン+2-ブテン+イソブテン	60.8	57.0	57.4	57.2	58.3	57.1	57.4
	ブタジエン	26.5	31.3	32.2	33.5	33.4	35.2	36.0
	炭素数 5 以上の化合物	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	ベンゼン+トルエン+キシレン	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
反応結果	ブタン転化率 (%)	39.2	43.0	42.6	42.8	41.7	42.9	42.6
	ブタジエン選択率 (%)	71.4	75.7	78.3	81.3	83.2	85.4	87.5

反応条件	流通時間 (時間)	85	97	109	115
生成物分布 (質量%)	水素	1.6	1.2	1.3	1.4
	炭素数 1~3 の化合物	3.4	1.9	2.4	1.7
	n-ブタン+イソブタン	1.3	1.6	1.0	1.0
	1-ブテン+2-ブテン+イソブテン	56.9	62.9	59.5	63.2
	ブタジエン	36.8	32.3	35.7	32.6
	炭素数 5 以上の化合物	0.1	0.1	0.1	0.1
	ベンゼン+トルエン+キシレン	0.0	0.0	0.0	0.0
反応結果	ブタン転化率 (%)	43.1	37.1	40.5	36.8
	ブタジエン選択率 (%)	88.6	90.0	91.1	92.2

反応条件：反応温度 600 °C、圧力 0.1MPa、ブテンフィード速度 2 g/h、水フィード速度 4.8g/h、
触媒 3；0.32wt%Pt0.64wt%Zn/脱ホウ素 MFI 型ゼオライト 0.25g

[0145] [実施例 6]

触媒 1 の代わりに触媒 7 を使用する以外は、実施例 1 と同様にして脱水素反応を行った。下記表 7 に、生成物を分析した結果を記載した。

[0146]

[表7]

表7 n-ブタンの脱水素反応結果（実施例6）

反応条件	流通時間（時間）	1	13	25	49	67	85	97
生成物分布 （質量%）	水素	2.6	2.3	2.2	2.0	1.6	1.3	0.6
	炭素数 1~3 の化合物	13.6	9.4	8.6	6.7	6.1	5.4	3.6
	n-ブタン+イソブタン	27.2	34.2	34.6	40.2	52.2	60.6	80.5
	1-ブテン+2-ブテン+イソブテン	49.6	48.6	49.9	46.7	36.5	29.7	13.8
	ブタジエン	2.5	3.0	4.1	4.0	3.4	3.0	1.5
	炭素数 5 以上の化合物	0.5	0.3	0.2	0.2	0.1	0.1	0.0
	ベンゼン+トルエン+キシレン	3.3	1.8	0.3	0.2	0.1	0.1	0.0
反応結果	ブタン転化率（%）	72.8	65.8	65.4	59.8	47.8	39.4	19.5
	ブテン選択率（%）	70.7	77.2	79.3	81.1	79.2	78.1	73.1
	ブタジエン選択率（%）	3.5	4.9	6.4	7.0	7.5	7.8	7.8

反応条件：反応温度 600°C、圧力 0.15MPa、ブタンフィード速度 2g/h、
触媒 7: 0.32wt%Pt1.78wt%Zn/脱ホウ素 MFI 型ゼオライト 0.25g/h、

[0147] [実施例7]

反応温度を450°Cとしたこと以外は、実施例3と同様に脱水素反応を行なった。生成物を分析した結果、平衡値である26%のn-ブテン収率が得られ、120時間以上反応を行なった時点では収率の低下はなかった。また、選択率は98%であった。

[実施例8] n-ブタンの代わりに、プロパン／水混合ガスを反応器にフィードする以外は、実施例2と同様にして脱水素反応を行った。なお、プロパンのフィード速度は2g/h（＝約0.045mol/h）にした。下記表8に、生成物を分析した結果を記載した。

[表8]

表 8 プロパンの脱水素反応結果(実施例8)

反応条件	流通時間	1	7	13
生成物分布 (質量%)	水素	2.1	2.0	2.1
	炭素数 1~2 の化合物	1.7	1.7	1.5
	プロパン	55.5	55.0	54.9
	プロピレン	39.9	40.6	41.0
	炭素数 4 の化合物	0.3	0.4	0.3
	炭素数 5 以上の化合物	0.1	0.1	0.1
	ベンゼン+トルエン+キシレン	0.4	0.2	0.1
反応結果	プロパン転化率(%)	44.5	45.0	45.1
	プロピレン選択率(%)	94.1	94.7	95.5
反応条件: 反応温度 600 °C, プロパンフィード速度 2 g/h 0.32wt%Pt1.78wt%Zn/脱ボロン MFI 型ゼオライト 0.25 g				

[0148] [比較例 1]

合成例 3 で得られた触媒 1 を用いる代わりに、合成例 4 で得られたボロシリケート触媒 2 を用いる以外は、実施例 1 と同様にして脱水素反応を行った。下記表 9 に、生成物を分析した結果を記載した。

[0149]

[表9]

表9 n-ブタンの脱水素反応結果(比較例1)

反応条件	流通時間 (時間)	1	13	25	37	49	61	73
生成物分布 (質量%)	水素	2.3	2.2	2.1	1.8	1.5	1.0	0.6
	炭素数 1~3 の化合物	6.8	7.5	6.7	6.5	6.0	6.2	5.9
	n-ブタン+イソブタン	38.1	34.9	39.3	46.7	58.0	68.2	80.9
	1-ブテン+2-ブテン+イソブテン	48.6	50.9	47.9	41.4	31.4	22.1	11.4
	ブタジエン	2.8	4.1	3.7	3.5	3.0	2.4	1.1
	炭素数 5 以上の化合物	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0
	ベンゼン+トルエン+キシレン	1.1	0.3	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
反応結果	ブタン転化率 (%)	61.9	65.1	60.7	53.3	42.0	31.8	19.1
	ブテン選択率 (%)	81.3	81.0	81.7	80.5	77.5	72.0	62.1
	ブタジエン選択率 (%)	4.7	6.6	6.4	6.7	7.5	7.8	6.1

反応条件	流通時間 (時間)	85	97	109
生成物分布 (質量%)	水素	0.1	0.1	0.0
	炭素数 1~3 の化合物	6.4	6.3	6.5
	n-ブタン+イソブタン	91.5	92.7	92.6
	1-ブテン+2-ブテン+イソブテン	2.0	0.9	0.8
	ブタジエン	0.1	0.0	0.0
	炭素数 5 以上の化合物	0.0	0.0	0.0
	ベンゼン+トルエン+キシレン	0.0	0.0	0.0
反応結果	ブタン転化率 (%)	8.5	7.3	7.4
	ブテン選択率 (%)	23.7	13.2	11.7
	ブタジエン選択率 (%)	0.9	0.4	0.4

反応条件：反応温度 600 °C, 圧力 0.15MPa, ブタンフィード速度 2g/h,
触媒 2; 0.32wt%Pt1.78wt%Zn/MFI 型ポロシリケート 0.25 g

[0150] [比較例 2]

合成例 3 で得られた触媒 1 を用いる代わりに、合成例 7 で得られた MFI 型シリカライト触媒 4 を用いる以外は、実施例 1 と同様にして脱水素反応を行った。下記表 10 に、生成物を分析した結果を記載した。

[0151]

[表10]

表 10 n-ブタンの脱水素反応結果(比較例 2)

反応条件	流通時間 (時間)	1	13	25	37	49	61	73
生成物分布 (質量%)	水素	2.4	2.2	2.3	2.0	1.9	1.4	1.0
	炭素数 1~3 の化合物	6.2	6.7	6.7	6.1	6.1	5.6	5.6
	n-ブタン+イソブタン	38.6	36.4	36.3	40.6	46.6	58.3	70.6
	1-ブテン+2-ブテン+イソブテン	49.4	50.8	50.5	47.0	41.4	31.3	20.1
	ブタジエン	1.4	3.6	3.9	3.9	3.8	3.3	2.5
	炭素数 5 以上の化合物	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	ベンゼン+トルエン+キシレン	1.7	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1	0.0
反応結果	ブタン転化率 (%)	61.4	63.6	63.7	59.4	53.4	41.7	29.4
	ブテン選択率 (%)	83.3	82.7	82.1	82.1	80.2	77.7	70.9
	ブタジエン選択率 (%)	2.5	6.1	6.6	7.0	7.7	8.6	9.3

反応条件	流通時間 (時間)	85	97	109	115
生成物分布 (質量%)	水素	0.3	0.1	0.1	0.1
	炭素数 1~3 の化合物	5.3	5.9	5.7	5.7
	n-ブタン+イソブタン	86.7	92.5	93.3	93.3
	1-ブテン+2-ブテン+イソブテン	7.0	1.4	0.9	0.9
	ブタジエン	0.6	0.1	0.0	0.0
	炭素数 5 以上の化合物	0.0	0.0	0.0	0.0
	ベンゼン+トルエン+キシレン	0.0	0.0	0.0	0.0
反応結果	ブタン転化率 (%)	13.3	7.5	6.7	6.7
	ブテン選択率 (%)	54.4	19.3	14.6	13.9
	ブタジエン選択率 (%)	5.2	0.9	0.6	0.5

反応条件：反応温度 600 °C，圧力 0.15MPa，ブタンフィード速度 2 g/h，
触媒 4：0.32wt%Pt1.78wt%Zn/シリカライト 0.25 g

[0152] [比較例 3]

合成例 6 で得られた触媒 3 を用いる代わりに、合成例 8 で得られたボロシリケート触媒 5 を用いる以外は、実施例 3 と同様にして脱水素反応を行った。下記表 1 1 に、生成物を分析した結果を記載した。

[0153]

[表11]

表 11 n-ブタンの脱水素反応結果(比較例 3)

反応条件	流通時間 (時間)	1	10	16	25	28	34	37
生成物分布 (質量%)	水素	2.7	2.3	2.2	2.1	2.1	2.1	2.1
	炭素数 1~3 の化合物	2.0	1.4	1.2	1.3	1.2	1.1	1.1
	n-ブタン+イソブタン	28.2	35.7	38.5	38.7	37.8	37.7	38.0
	1-ブテン+2-ブテン+イソブテン	57.5	51.5	49.3	49.4	49.9	50.5	50.1
	ブタジエン	9.4	8.8	8.6	8.4	8.7	8.2	8.4
	炭素数 5 以上の化合物	0.2	0.3	0.3	0.2	0.4	0.3	0.3
	ベンゼン+トルエン+キシレン	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
反応結果	ブタン転化率 (%)	71.8	64.3	61.5	61.3	62.2	62.3	62.0
	ブテン選択率 (%)	83.1	83.1	83.0	83.3	83.0	84.0	83.7
	ブタジエン選択率 (%)	13.5	14.2	14.5	14.1	14.4	13.7	14.0

反応条件	流通時間 (時間)	43	46	58	64
生成物分布 (質量%)	水素	2.0	2.0	1.9	1.8
	炭素数 1~3 の化合物	1.0	1.0	1.1	0.9
	n-ブタン+イソブタン	40.4	42.0	46.5	48.2
	1-ブテン+2-ブテン+イソブテン	48.1	46.0	41.6	40.6
	ブタジエン	8.3	8.7	8.6	8.1
	炭素数 5 以上の化合物	0.3	0.3	0.3	0.3
	ベンゼン+トルエン+キシレン	0.0	0.0	0.0	0.0
反応結果	ブタン転化率 (%)	59.6	58.0	53.5	51.8
	ブテン選択率 (%)	83.4	82.2	80.7	81.4
	ブタジエン選択率 (%)	14.4	15.5	16.7	16.3

反応条件：反応温度 600 °C, 圧力 0.10MPa, ブタンフィード速度 2 g/h, 水フィード速度 1.2g/h,
触媒 5: 0.32wt%Pt0.64wt%Zn/MFI 型ポロシリケート 0.25g

[0154] 表 2 ~ 11 より、本発明の触媒 A を使用すれば、反応系内への水の存在の有無に関わらず、比較例 1 および比較例 3 で使用したホウ素原子を除去していない触媒、あるいは比較例 2 で使用した MFI 型シリカライト（初めからホウ素原子を有していない）を用いた触媒よりも、より長い触媒寿命をもって、炭化水素の脱水素反応を実施できることが分かる。特に、ホウ素原子を除去していない触媒 5 では、反応系に水を存在させても、触媒寿命はそれほど延長されず、本発明の触媒 A では、水を存在させることによって、飛躍的に触媒寿命が延長されることが分かる。

[0155] 参考までに、実施例 1、実施例 6、比較例 1 および比較例 2 で使用した触媒の触媒寿命の差を視覚的に表現した図を図 1 に示す。

[0156] さらに、実施例 2（水を反応系に共存させず）、実施例 3（水を反応系に共存させた）および比較例 3（水を反応系に共存させた）で使用した触媒の

触媒寿命の差を視覚的に表現した図を図2に示す。

産業上の利用可能性

[0157] 以上説明した本発明の不飽和炭化水素の製造方法によれば、従来使用されている脱水素反応用触媒よりも触媒寿命の長い触媒を使用し、不飽和炭化水素、好ましくは工業原料として有用なオレフィンおよび／またはジエンを製造することができる。

[0158] 特に本発明の製造方法により製造されうる プロピレンは、アクリロニトリル、ポリプロピレン、エチレンプロピレンゴム、酸化プロピレン、アセトン、イソプロピルアルコールおよびオクタノールなどの合成原料として用いられており、

1-ブテン及び2-ブテンは、sec-ブチルアルコール、ブタジエンおよびプロピレンの原料として有用であり、

イソブテンは、ポリイソブチレン、メタクロレイン、メタクリル酸メチル、メチル-tert-ブチルエーテル、エチル-tert-ブチルエーテル、ジブチルヒドロキシトルエンおよびジブチルヒドロキシアニソールの原料として利用される極めて有用な物質であり、

また、1-ブテン及び2-ブテンを中間体として製造されるブタジエンは、SBRあるいはNBRなどの合成ゴムの原料、ABS樹脂、ナイロン66の原料として利用されている。

さらに、スチレンはエチルベンゼンの脱水素により製造されるスチレンは汎用樹脂であるポリスチレンの原料として有用である。

[0159] 本発明の不飽和炭化水素の製造方法では、触媒再生の回数を少なくすることができ、しかも水を反応系に共存させることによってさらに触媒寿命を飛躍的に延ばすことができる。従って本発明によれば、脱水素反応のプロセス設計・設備設計の自由度が増し、工業的により有利に不飽和炭化水素の製造を行うことができるものと期待される。

[0160] さらに本発明の触媒Aでは、毒性の高いクロムを採用していないため、安全性の面からも、本発明の製造方法は優れている。

請求の範囲

- [請求項1] ボロシリケートからホウ素原子の少なくとも一部を除去して得られるシリケートに、亜鉛及び第VIII族金属を担持させて得られる触媒 A と、炭化水素とを接触させて該炭化水素を脱水素する工程を有することを特徴とする、前記炭化水素に対応する不飽和炭化水素の製造方法。
- [請求項2] 前記触媒 A において、前記炭化水素不飽和炭化水素であることを特徴とする請求項 1 に記載の不飽和炭化水素の製造方法。
- [請求項3] 前記触媒 A において、前記シリケート中のホウ素原子残存量が、前記ボロシリケート中のホウ素原子全量の 80% 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の不飽和炭化水素の製造方法。
- [請求項4] 前記亜鉛の前記触媒 A 中の量が、0.01～15 質量%であることを特徴とする請求項 1～3 いずれか一項に記載の不飽和炭化水素の製造方法。
- [請求項5] 前記第VIII族金属の前記触媒 A 中の量が、0.01～5 質量%であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一項に記載の不飽和炭化水素の製造方法。
- [請求項6] 前記VIII族金属が白金であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一項に記載の不飽和炭化水素の製造方法。
- [請求項7] 前記ボロシリケートが、MF1 型構造のゼオライトであることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか一項に記載の不飽和炭化水素の製造方法。
- [請求項8] 前記炭化水素が、炭素数 2～20 の炭化水素であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか一項に記載の不飽和炭化水素の製造方法。
- [請求項9] 前記不飽和炭化水素が、オレフィンおよび／またはジエンであることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか一項に記載の不飽和炭化水素の製造方法。
- [請求項10] 前記炭化水素が、プロパン、n-ブタン、イソブタンおよびイソペ

ンタンからなる群より選ばれる少なくとも1種の炭化水素であることを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載の不飽和炭化水素の製造方法。

[請求項11] 前記炭化水素が、*n*-ブテンおよびエチルベンゼンからなる群より選ばれる少なくとも1種の炭化水素であることを特徴とする請求項1に記載の不飽和炭化水素の製造方法。

[請求項12] 300～800℃の反応温度で、前記触媒Aと前記炭化水素との接触を行うことを特徴とする請求項1～11のいずれか一項に記載の不飽和炭化水素の製造方法。

[請求項13] 0.01～1MPaの反応圧力で、前記触媒Aと前記炭化水素との接触を行うことを特徴とする請求項1～12のいずれか一項に記載の不飽和炭化水素の製造方法。

[請求項14] 水の存在下に前記触媒Aと前記炭化水素との接触を行うことを特徴とする請求項1～13のいずれか一項に記載の不飽和炭化水素の製造方法。

[請求項15] 前記水の量が、前記炭化水素に対して0.05～20モル倍であることを特徴とする請求項14に記載の不飽和炭化水素の製造方法。

[請求項16] ボロシリケートからホウ素原子の少なくとも一部を除去して得られるシリケートに、亜鉛及び第VIII族A金属を担持させて得られる、炭化水素を脱水素して、該炭化水素に対応する不飽和炭化水素を製造するための触媒A。