

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6912564号  
(P6912564)

(45) 発行日 令和3年8月4日 (2021. 8. 4)

(24) 登録日 令和3年7月12日 (2021. 7. 12)

(51) Int. Cl.

F I

C O 1 B 39/48 (2006. 01)  
B O 1 J 29/74 (2006. 01)C O 1 B 39/48  
B O 1 J 29/74 Z

請求項の数 9 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2019-522394 (P2019-522394)  
 (86) (22) 出願日 平成29年10月17日 (2017. 10. 17)  
 (65) 公表番号 特表2020-514209 (P2020-514209A)  
 (43) 公表日 令和2年5月21日 (2020. 5. 21)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2017/056925  
 (87) 国際公開番号 W02018/093510  
 (87) 国際公開日 平成30年5月24日 (2018. 5. 24)  
 審査請求日 令和2年9月10日 (2020. 9. 10)  
 (31) 優先権主張番号 62/423, 271  
 (32) 優先日 平成28年11月17日 (2016. 11. 17)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 米国 (US)

(73) 特許権者 503148834  
 シェブロン ユー. エス. エー. インコ  
 ーポレイテッド  
 アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94  
 583、サン・ラモン、ボリンジャー・キ  
 ャニオン・ロード 6001  
 (74) 代理人 110000855  
 特許業務法人浅村特許事務所  
 (72) 発明者 ゾーンズ、ステイシー イアン  
 アメリカ合衆国、カリフォルニア、サン  
 ラモン、ボリンジャー キャニオン ロー  
 ド 6001

審査官 佐藤 慶明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ゼオライト転換によるMTWフレームワーク型ゼオライトの合成

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

MTWフレームワーク型ゼオライトを合成する方法であって、

(a) 以下を含む反応混合物を調製すること：

(1) FAUフレームワーク型ゼオライト；

(2) ポリエチレンイミン (Q) ；

(3) フッ化物イオン；及び

(4) 水；ならびに

(b) 該反応混合物を、該MTWフレームワーク型ゼオライトの結晶を形成するのに十分な結晶化条件に供することを含み、

該反応混合物が、モル比で以下の組成を有する、

【表 1】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	30～500
$\text{Q}/\text{SiO}_2$	0.10～0.60
$\text{F}/\text{SiO}_2$	0.10～0.60
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	10～40

上記方法。

【請求項 2】

前記ポリエチレンイミンが線状ポリエチレンイミンである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記線状ポリエチレンイミンが、1500～5000の範囲の数平均分子量を有する、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記結晶化条件が125～200の温度を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

ポリエチレンイミンをその細孔構造内に含むMTWフレームワーク型ゼオライト。

【請求項 6】

合成されたままの無水の形態で、モル比で以下の組成を有する、請求項 5 記載のMTW  
フレームワーク型ゼオライト：

【表 3】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\geq 10$
$\text{Q}/\text{SiO}_2$	$> 0 \sim 0.1$
$\text{F}/\text{SiO}_2$	$> 0 \sim 0.1$

ここで、Qはポリエチレンイミンである。

【請求項 7】

合成されたままの無水の形態で、モル比で以下の組成を有する、請求項 5 記載のMTW  
フレームワーク型ゼオライト：

【表 4】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	30～500
$\text{Q}/\text{SiO}_2$	$> 0 \sim 0.1$
$\text{F}/\text{SiO}_2$	$> 0 \sim 0.1$

ここで、Qはポリエチレンイミンである。

【請求項 8】

前記ポリエチレンイミンが線状ポリエチレンイミンである、請求項 5 に記載のMTW  
フレームワーク型ゼオライト。

【請求項 9】

前記線状ポリエチレンイミンが、1500～5000の範囲の数平均分子量を有する、  
請求項 8 に記載のMTWフレームワーク型ゼオライト。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2016年11月17日に出願された米国仮特許出願第62/423,271号の優先権を主張し、その開示は参照により本明細書にその全体が組み込まれる。

【0002】

本開示は、一般に、MTWフレームワーク型ゼオライトの合成に関する。

【背景技術】

【0003】

モレキュラーシーブは商業的に重要な部類の結晶性材料である。それらは、個別のX線回折パターンによって示される秩序立った細孔構造を有する個別の結晶構造を有する。結晶構造は、様々な種に特徴的な空洞及び細孔を規定する。ゼオライトなどのモレキュラーシーブは、触媒作用、吸着、分離、及びクロマトグラフィにおいて広く使用されてきた。

【0004】

国際ゼオライト協会によりフレームワーク型MTWを有すると同定されたモレキュラーシーブが知られている。MTWフレームワーク型材料の例には、CZH-5、NU-13

10

20

30

40

50

、 $\Theta$ -3、TPZ-12、及びZSM-12が含まれる。MTWフレームワーク型材料は、12員環を有する一次元細孔系を有する。

【0005】

英国特許出願第2,079,735号は、CZH-5及び構造規定剤(structure directing agent)としてコリンを用いたその合成を開示している。

【0006】

米国特許第4,743,437号明細書は、NU-13及び構造規定剤としてのピペラジン化合物の存在下でのその合成を開示している。

【0007】

欧州特許出願第162,719号は、 $\Theta$ -3及び式 $BzNR_3^+X^-$ （式中、Bzはベンジルラジカルであり、Rはヒドロカルビル基であり、 $X^-$ はアニオンである）の四級窒素化合物の存在下でのその合成を開示している。

【0008】

米国特許第4,557,919号明細書は、TPZ-12及び構造規定剤としてのピロリジン又はピペリジン含有ジアンモニウム化合物の存在下でのその合成を開示している。

【0009】

ZSM-12及びテトラメチルアンモニウム又はテトラエチルアンモニウム構造規定剤の存在下でのその従来の調製は、米国特許第3,832,449号明細書に開示されている。

【0010】

米国特許第4,391,785号明細書は、構造規定剤として、ジメチルピリジニウムハライド及びジメチルピロリジニウムハライドからなる群から選択される化合物を含む反応混合物からのZSM-12の合成方法を開示している。

【0011】

米国特許第4,452,769号明細書及び第4,537,758号明細書は、構造規定剤としてメチルトリエチルアンモニウムカチオンを含有する反応混合物からZSM-12を合成する方法を開示している。

【0012】

ZSM-12を合成するために使用されてきた他の構造規定剤には、DABCO- $C_n$ -ジクワットカチオン（ここで $n=4, 5, 6$ 又は $10$ ）（米国特許第4,482,531号明細書参照）、ビス（ジメチルピペリジニウム）トリメチレンカチオン（米国特許第4,539,193号明細書参照）、ベンジルトリエチルアンモニウムカチオン（米国特許第4,552,738号明細書参照）、ジベンジルジメチルアンモニウムカチオン（米国特許第4,636,373号明細書参照）、ジメチルジエチルアンモニウムカチオン（米国特許第4,552,739号明細書参照）、ベンジルトリメチルアンモニウムカチオン（米国特許第4,585,637号明細書参照）、ビス（N-メチルピリジル）エチリニウムカチオン（米国特許第4,585,746号明細書参照）、ヘキサメチレンイミン（米国特許第5,021,141号明細書）、デカメトニウムカチオン（米国特許第5,192,521号明細書参照）、ビス（メチルピロリジニウム）ジクワット- $n$ カチオン（ここで $n=4, 5$ 又は $6$ ）（米国特許第5,137,705号明細書参照）及び1,6-ビス（2,3-ジメチルイミダゾリウム）ヘキサンジカチオン（米国特許第8,679,451号明細書参照）が含まれる。

【0013】

本開示によれば、今般、MTWフレームワーク型ゼオライトは、ポリエチレンイミンの存在下でのゼオライト転換（すなわち、1つのゼオライト構造の別の構造への変換）によって合成できることを見出し、一部の 경우에는、MTWフレームワークゼオライトの小さな結晶形態が製造できることを見出した。

【発明の概要】

【0014】

10

20

30

40

50

一態様では、MTWフレームワーク型ゼオライトを合成する方法が提供され、この方法は：(a) 以下を含む反応混合物を調製すること：(1) FAUフレームワーク型ゼオライト；(2) ポリエチレンイミン；(3) フッ化物イオン；及び(4) 水；ならびに(b) 反応混合物を、MTWフレームワーク型ゼオライトの結晶を形成するのに十分な結晶化条件に供することを含む。

【0015】

別の態様では、その細孔構造内にポリエチレンイミンを含むMTWフレームワーク型ゼオライトが提供される。

【0016】

MTWフレームワーク型ゼオライトは、合成されたままの無水の形態で、モル比で以下の組成を有する：

【表1】

	幅	例示
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\geq 10$	30～500
$\text{Q}/\text{SiO}_2$	$> 0 \sim 0.1$	$> 0 \sim 0.1$
$\text{F}/\text{SiO}_2$	$> 0 \sim 0.1$	$> 0 \sim 0.1$

ここで、Qはポリエチレンイミンである。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】例1で調製された合成されたままのゼオライトの走査型電子顕微鏡写真(SEM)画像である。

【図2(a)】例2のPd/MTW触媒上でのn-デカンの選択的水素化転化率の結果を示す。温度の関数としてのn-デカン転化率のプロットである。

【図2(b)】例2のPd/MTW触媒上でのn-デカンの選択的水素化転化率の結果を示す。転化率の関数としての生成物分布のプロットである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

#### 序論

以下の用語は、本明細書を通して使用され、他に示されない限り、以下の意味を有する。

【0019】

「ゼオライト」という用語は、微多孔性であり、頂点共有する $\text{AlO}_2$ 及び $\text{SiO}_2$ 四面体から形成される結晶性アルミノシリケート組成物を指す。

【0020】

「フレームワーク型」という用語は、「Atlas of Zeolite Framework Types, Sixth Revised Edition, Elsevier, 2007」に記載されている意味で使用される。

【0021】

「合成されたままの」という用語は、結晶化後、有機構造規定剤の除去前のその形態のゼオライトを指す。

【0022】

「無水」という用語は、物理的に吸着された水及び化学的に吸着された水の両方を実質的に含まないゼオライトを指すために本明細書で使用される。

【0023】

本明細書で使用される場合、周期表族の番号付け方式は、Chem. Eng. News, 63(5), 26-27(1985)に記載されている通りである。

【0024】

#### 反応混合物

一般に、本MTWフレームワーク型ゼオライトは：(a) 以下を含む反応混合物を調製

10

20

30

40

50

すること：(1) F A U フレームワーク型ゼオライト；(2) ポリエチレンイミン；(3) フッ化物イオン；及び(4) 水；ならびに(b) 反応混合物を、M T W フレームワーク型ゼオライトの結晶を形成するのに十分な結晶化条件に供することによって合成される。

#### 【0025】

M T W フレームワーク型ゼオライトが形成される反応混合物の組成は、モル比で、下記の表1に示されている：

#### 【表2】

表1

反応物	幅	例示
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\geq 10$	30~500
$\text{Q}/\text{SiO}_2$	0.10~0.60	0.10~0.60
$\text{F}/\text{SiO}_2$	0.10~0.60	0.10~0.60
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	5~60	10~40

ここで組成変数Qはポリエチレンイミンである。

#### 【0026】

適切なF A U フレームワーク型ゼオライトは、例えばZeolyst International (Conshohocken, PA) 及びTosoh Corporation (Tokyo, Japan) から市販されている。

#### 【0027】

ポリエチレンイミンは、線状又は分枝状ポリエチレンイミンであり得る。適切なポリエチレンイミンは、1500~5000の範囲の数平均分子量( $M_n$ )を有するものを含む。

#### 【0028】

適切なフッ化物イオン源としては、フッ化水素、フッ化アンモニウム、及び二フッ化水素アンモニウムが挙げられる。

#### 【0029】

反応混合物はまた、先の合成からのM T W フレームワーク型ゼオライトのようなモレキュラーシーブ材料の種晶を、望ましくは反応混合物の重量で0.01~10,000ppm (例えば100ppm~5,000ppm)の量で使用してもよい。

#### 【0030】

反応混合物はバッチ式又は連続式のいずれかで調製できる。本明細書に記載の結晶性ゼオライトの結晶サイズ、モルホロジー及び結晶化時間は、反応混合物の性質及び結晶化条件によって変動し得る。

#### 【0031】

##### 結晶化及び合成後処理

上記反応混合物からのM T W フレームワーク型ゼオライトの結晶化は、例えばポリプロピレンジャー又はTeflonラインド又はステンレス鋼オートクレーブのような適切な反応容器中で、125~200の温度で、静的、回転又は攪拌条件下、使用される温度で結晶化が起こるのに十分な時間、例えば5~20日間行うことができる。結晶化は通常、自己圧下、閉鎖系で行われる。

#### 【0032】

M T W フレームワーク型ゼオライト結晶が形成されたら、遠心分離又は濾過などの標準的な機械的分離技術によって固体生成物を反応混合物から回収する。結晶を水洗した後、乾燥して合成されたままのゼオライト結晶を得る。乾燥工程は典型的には200未満の温度で行われる。

#### 【0033】

結晶化プロセスの結果として、回収された結晶性ゼオライト生成物はその細孔構造内に合成に使用された構造規定剤の少なくとも一部を含有する。

#### 【0034】

10

20

30

40

50

結晶化の間でのそれらの存在の結果として合成されたままの生成物と関連するQ及びF成分は、従来の結晶化後の方法によって容易に除去される。

【0035】

合成されたままのMTWフレームワーク型ゼオライトは、その合成に使用された有機構造規定剤の一部又は全部を除去するための処理に供され得る。これは、合成されたままの材料を少なくとも370の温度に少なくとも1分間、一般的には20時間以下で加熱することができる熱処理によって都合よく達成することができる。熱処理は約925までの温度で行うことができる。大気圧より低い圧力を熱処理に使用することができるが、便宜上の理由で大気圧が望ましいことがある。追加的又は代替的に、有機構造規定剤は、オゾンでの処理によって除去することができる（例えば、A. N. Parikh et al., Micropor. Mesopor. Mater. 2004, 76, 17-22参照）。

10

【0036】

本ゼオライト合成は、第1族及び/又は第2族金属カチオンの不存在下で行われることができ、それによって、閉塞された構造規定剤を除去するための熱処理後の生成物のイオン交換の必要性を排除する。本MTWフレームワーク型ゼオライト中の任意のカチオンは、当該技術分野において周知の技術に従って、例えば他のカチオンとのイオン交換によって置き換えることができる。好ましい置換カチオンは、金属イオン、水素イオン、水素前駆体（例えば、アンモニウム）イオン、及びそれらの組み合わせを含み得る。特に好ましい置換カチオンは、吸着のために及び/又は特定の炭化水素転化反応のために触媒活性を調整することができるものを含み得る。そのようなカチオンは、水素、希土類金属、及び/又は元素周期表の第2～15族の1つ以上の金属を含む。

20

【0037】

本MTWフレームワーク型ゼオライトは、水素化成分、例えばクロム、モリブデン、マンガン、レニウム、コバルト、ニッケル、及び/又は貴金属、例えばパラジウムもしくは白金と密接に組み合わせられ得、ここで水素化-脱水素化機能を果たし得る。そのような成分は、共結晶化により組成物中に存在させることができ、組成物中で交換でき、その中に含浸でき、それと密接に物理的に混合でき、又は当業者に既知の任意の適切な方法によって混合できる。

【0038】

本MTWフレームワーク型ゼオライトは、収着剤及び/又は触媒として使用され得る。触媒として使用される場合、本ゼオライトを、有機転化プロセスにおいて使用される温度及び他の条件に耐性のある別の材料と共に組み込むことが望ましい場合がある。そのような材料には、活性及び不活性材料、ならびに合成又は天然に存在するゼオライト、ならびに無機材料、例えば粘土、シリカ及び/又は金属酸化物、例えばアルミナが含まれる。後者は、天然に存在するものであってもよく、又はシリカ及び金属酸化物の混合物を含むゲル状沈殿物又はゲルの形態であってもよい。本発明のゼオライトと共に、すなわちそれと組み合わせて又は新しい結晶の合成中に存在する材料（これは活性である）の使用は、特定の有機転化プロセスにおいて触媒の転化及び/又は選択性を変化させる傾向がある。

30

【0039】

さらに、不活性材料は、所与のプロセスにおける転化量を制御するための希釈剤として適切に働き、その結果、反応速度を制御するための他の手段を用いることなく経済的及び秩序ある様式で生成物を得ることができる。そのような不活性材料は、商業的な操作条件下で触媒の圧壊強度（crush strength）を改善するために、天然粘土（例えばベントナイト及びカオリン）に組み込まれてもよい。これらの材料（すなわち、粘土、酸化物など）は触媒のためのバインダとして機能する。商業用途では触媒が粉末様材料に分解するのを防ぐことが望ましいので、良好な圧壊強度を有する触媒を提供することが望ましい。これらの粘土及び/又は酸化物バインダは、通常、触媒の圧壊強度を改善する目的でのみ使用されてきた。

40

【0040】

50

本ゼオライトと複合化することができる天然粘土には、モンモリロナイト及びカオリンファミリーが含まれ、これらのファミリーには、サブベントナイト、一般的にDixie、McNamee、Georgia及びFlorida粘土などとして知られるカオリン、又は主要な鉱物構成要素が、ハロサイト、カオリナイト、ディッカイト、ナクライト、又はアノウキサイトであるものが含まれる。そのような粘土は、最初に採掘されたままの加工していない状態又は初期に焼成、酸処理又は化学修飾を受けた状態で使用することができる。

#### 【0041】

本ゼオライトと複合化するのに有用なバインダとしては、無機酸化物、例えばシリカ、ジルコニア、チタニア、マグネシア、ベリリア、アルミナ、及びそれらの混合物も挙げられる。

10

#### 【0042】

前述の材料に加えて、本発明のゼオライトは、多孔質マトリックス材料、例えばシリカ-アルミナ、シリカ-マグネシア、シリカ-ジルコニア、シリカ-トリア、シリカ-ベリリア、シリカ-チタニア、ならびに三元組成物、例えばシリカ-アルミナ-トリア、シリカ-アルミナ-ジルコニア、シリカ-アルミナ-マグネシア及びシリカ-マグネシア-ジルコニアと複合化できる。

#### 【0043】

本MTWフレームワーク型ゼオライトとマトリックスとの相対的な割合は、複合体の1～90重量%（例えば2～80重量%）の範囲のMTWフレームワーク型ゼオライトの含有量で、広く変動し得る。

20

#### 【0044】

本MTWフレームワーク型ゼオライトは、水素化クラッキング、異性化、水素化、脱水素化、重合、改質、トルエン不均化、及びエチルベンゼン転化などの多種多様な炭化水素転化プロセスにおける触媒としての可能性としての用途又は使用があり得る。

#### 【0045】

##### ゼオライトの特性評価

その合成されたままの無水形態において、本MTWフレームワーク型ゼオライトは、モル比で、以下の表2に記載されるように、化学組成を有する：

#### 【表3】

30

表2

	幅	例示
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\geq 10$	30～500
$\text{Q}/\text{SiO}_2$	$> 0 \sim 0.1$	$> 0 \sim 0.1$
$\text{F}/\text{SiO}_2$	$> 0 \sim 0.1$	$> 0 \sim 0.1$

ここで、Qはポリエチレンイミンである。

#### 【0046】

合成されたままの形態の本MTWフレームワーク型ゼオライトは、合成されたままの形態を調製するために使用される反応混合物の反応物のモル比とは異なるモル比を有し得ることに留意すべきである。この結果は、（反応混合物から）形成された結晶への反応混合物の100%の反応物の不完全な組み込みのために起こり得る。

40

#### 【0047】

その焼成形態では、本MTWフレームワーク型ゼオライトは、以下のモル関係を含む化学組成を有する：



式中、 $n \geq 10$ （例えば、30～500又は30～100）。

#### 【0048】

合成された本MTWフレームワーク型ゼオライトは、その粉末X線回折パターンを特徴とする。MTWフレームワーク型ゼオライトを代表する粉末XRDパターンは、「Col

50

lection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, Fifth Revised Edition, Elsevier, 2007で参照することができる。回折パターンのわずかな変動は、格子定数の変化による特定の試料のフレームワーク種のモル比の変動から生じ得る。さらに、十分に小さい結晶はピークの形状及び強度に影響を及ぼし、著しいピークの広がりをもたらす。回折パターンのわずかな変動は、調製に使用される有機化合物の変動から生じ得る。焼成はまた、X線回折パターンにわずかなシフトを引き起こす可能性がある。これらの小さな摂動にもかかわらず、基本的な結晶構造は変化しないままである。

【0049】

例

以下の例示的な例は非限定的であることを意図している。

【0050】

例 1

Teflonライナーに1.08 gのCBV-780 Y-ゼオライト (Zeolyst International、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  モル比 = 80)、4.86 gの脱イオン水、0.42 gの線状ポリエチレンイミン ( $M_n = 1800$ ) 及び最後に0.36 gの濃HFを充填した。得られたゲルを均質になるまで攪拌した。次いで、ライナーに蓋をしてParr鋼オートクレーブ反応器内に置いた。次いでオートクレーブをオープンに入れ、回転させながら (43 rpm) 11日間170 °で加熱した。固体生成物を濾過により回収し、脱イオン水で洗浄し、95 °で乾燥した。

【0051】

生成物の粉末XRDパターンは、生成物が小結晶MTWフレームワーク型ゼオライトであることと一致した。生成物のSEM像を図1に示す。生成物は、ロッドのクラスターに凝集された非常に細い単一のロッドを含む。ロッドの平均幅は100 nm未満である。

【0052】

ICP元素分析により決定される場合、生成物は70の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  モル比を有していた。

【0053】

例 2

例1からの材料を空气中595 °で5時間焼成した。焼成後、室温で3日間4.5 gの0.148 Nの $\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液と5.5 gの脱イオン水、次いで $(\text{NH}_3)_4\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  溶液 (pH 9.5に緩衝化) とを混合し、こうして1 gのゼオライトと混合した1 gのこの溶液が0.5重量%のPd担持量を提供するように材料にパラジウムを担持させた。回収したPd/MTWゼオライトを脱イオン水で洗浄し、95 °で乾燥した後、空气中482 °で3時間焼成した。焼成Pd/MTW触媒を次いでペレット化し、粉碎し、20 ~ 40メッシュに篩分けした。

【0054】

触媒試験のために、0.5 gのPd/MTW触媒を、供給物を予熱するために触媒の上流にランダムが装填された長さ23インチ、外径0.25インチのステンレス鋼反応器管の中央に装填した (全圧1200 psig; 1気圧及び25 °で測定した場合、160 mL / 分の下流流速速度; 及び1 mL / 時の下流液体供給速度)。全ての材料は、最初に約315 °で1時間水素流中で還元された。生成物を60分毎に1回オンラインキャピラリーガスクロマトグラフィ (GC) により分析した。GCからの生データは自動データ収集/処理システムによって収集され、炭化水素転化率は生データから計算された。転化率は、他の生成物 (イソ-C<sub>10</sub>を含む) を製造するために反応したn-デカンの量として定義される。収率は、n-デカン以外の生成物のモルパーセントとして表され、収量生成物としてイソ-C<sub>10</sub>異性体を含む。結果を図2(a)及び図2(b)に示す。



【図 1】

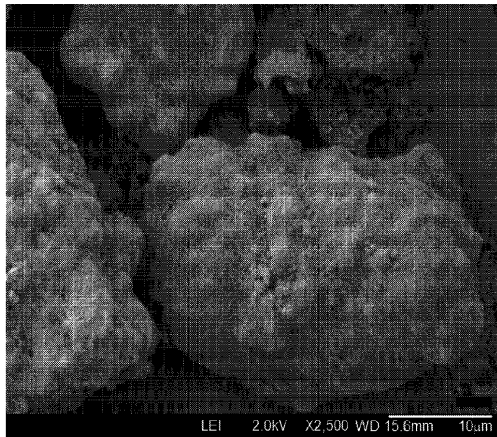


FIG. 1

【図 2 ( a )】

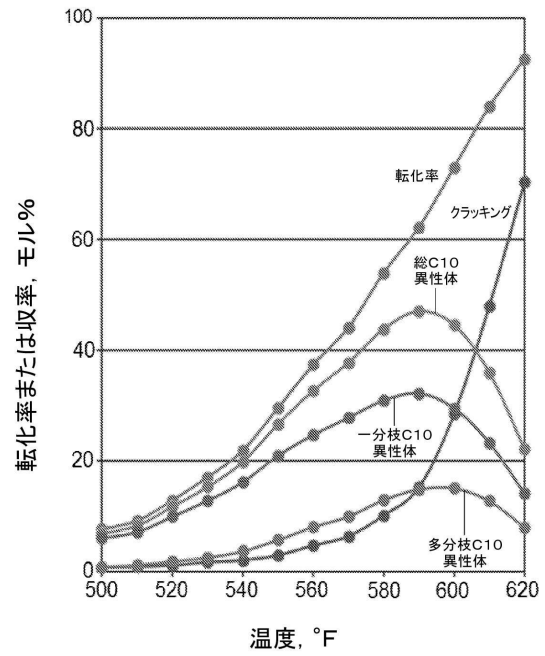


図 2(a)

【図 2 ( b )】

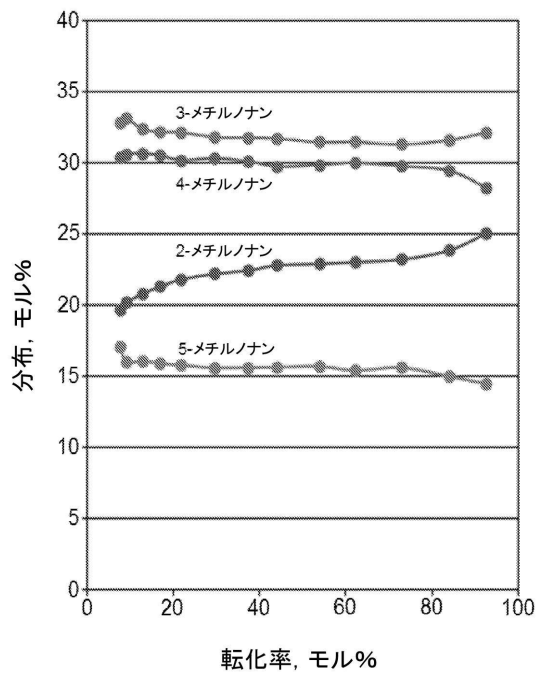


図 2(b)

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特表2016-527178(JP,A)  
特表2012-523367(JP,A)  
特開2014-122142(JP,A)  
特開2010-090025(JP,A)  
特表2016-521204(JP,A)  
特表2016-501179(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B	33/20	-	39/54
B01J	20/00	-	20/34
B01J	21/00	-	38/54

C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )