

(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
2022年3月31日(31.03.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/065152 A1

(51) 国際特許分類:

B01J 23/68 (2006.01) *C07C 1/20* (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01) *C07C 11/167* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/033896

(22) 国際出願日: 2021年9月15日(15.09.2021)

(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 2020-162491 2020年9月28日(28.09.2020) JP

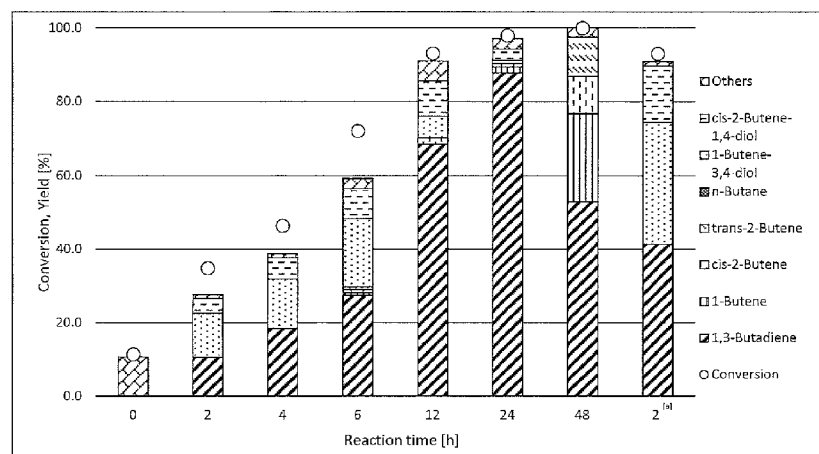
(71) 出願人: 株式会社ダイセル (DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町3番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 梶川 泰照 (KAJIKAWA, Yasuteru); 〒1088230 東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 平井 雄一郎 (HIRAI, Yuuichirou); 〒1088230 東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 小野 圭輔 (ONO, Keisuke); 〒1088230 東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 富重 圭一 (TOMISHIGE, Keiichi); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 中川 善直 (NAKAGAWA, Yoshinao); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING OLEFIN AND OLEFINATION REACTION CATALYST

(54) 発明の名称: オレフィンの製造方法およびオレフィン化反应用触媒

[図1]



(57) Abstract: Provided is a method that enables production of an olefin with high selectivity and at a high yield by using a vicinal diol as a raw material. This method for producing an olefin is characterized by comprising a step for generating an olefin through a reaction between hydrogen and a compound in which two adjacent carbon atoms each have a hydroxy group, and is characterized in that the reaction between hydrogen and the compound in which two adjacent carbon atoms each have a hydroxy group in said step is caused to proceed under a condition that substantially no solvents are contained and in the presence of a catalyst that includes a carrier, at least one oxide that is supported on the carrier and that is selected from the group consisting of oxides of group-6 elements and oxides of group-7 elements, and at least one metal that is supported on the carrier and that is selected from the group consisting of silver, iridium, and gold.

[続葉有]

(74) 代理人: 特許業務法人後藤特許事務所(GOTO & CO.); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町2番18号 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, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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))

(57) 要約: 隣接ジオールを原料として、オレフィンを高選択率且つ高収率で製造することができる方法を提供する。隣接する2つの炭素原子がヒドロキシ基を有する化合物と水素との反応によりオレフィンを生成させる工程を含み、前記工程における前記隣接する2つの炭素原子がヒドロキシ基を有する化合物と水素との反応を、担体と、該担体に担持された、第6族元素の酸化物および第7族元素の酸化物からなる群より選択された少なくとも一種の酸化物と、該担体に担持された、銀、イリジウム、および金からなる群より選択された少なくとも一種の金属とを含む触媒の存在下、溶媒を実質的に含有しない条件下で進行させることを特徴とする、オレフィンの製造方法。

明 細 書

発明の名称：

オレフィンの製造方法およびオレフィン化反应用触媒

技術分野

[0001] 本開示は、隣接ジオールを原料としたオレフィンの製造方法に関する。また、本開示は、隣接ジオールを原料としたオレフィンの製造に用いられる触媒に関する。本願は、2020年9月28日に日本に出願した特願2020-162491号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] アリルアルコール等の分子内に炭素-炭素不飽和結合を有するアルコール（不飽和アルコール）や、ジヒドロフラン等の分子内に炭素-炭素不飽和結合を有するエーテル（不飽和エーテル）等の不飽和化合物は、合成中間体や医薬、農薬、香料等に用いられる重要な化合物である。

[0003] 例えば、不飽和アルコールの一つであるアリルアルコールは、プロピレンオキシドの異性によって製造する方法、塩化アリルと水との反応により製造する方法が主流である（例えば、特許文献1、2参照）。また、不飽和エーテルの一つであるジヒドロフランは、エポキシブテンの異性化によって製造する方法が知られている（例えば、特許文献3～5参照）。

[0004] 一方で、現在、化学製品を製造するために、主に石油等の化学燃料資源が大量に消費されている。すなわち、現在の社会においては、炭素が一方的に地中から大気に放出されているのが現状である。このため、地球温暖化や化石燃料資源の枯渇等の問題が生じており、このような問題に対して、近年では、植物の光合成の力を借りて炭素の再生使用および循環を行う、いわゆるバイオマス（例えば、セルロース、グルコース、植物油等の植物由来の資源）を活用した持続可能な社会の構築が求められつつある。

[0005] 例えば、バイオマス由来の原料であるグリセリンを用い、ジルコニア、チタニアおよびアルミナの少なくとも1種と酸化鉄との複合酸化物にアルカリ

金属を担持した酸化鉄系の複合酸化物触媒を用いてグリセリンからアリルアルコールを製造する方法が知られている（特許文献6参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2009-107949号公報
特許文献2：特開2012-232903号公報
特許文献3：特開2000-297083号公報
特許文献4：特開2000-63302号公報
特許文献5：特開平8-59645号公報
特許文献6：国際公開第2011/108509号
特許文献7：特開2017-51941号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、上記特許文献6に記載のアリルアルコールの製造方法は、バイオマス由来の原料であるグリセリンを用いているものの、アリルアルコールおよびプロピレン等のオレフィン以外にも、ヒドロキシアセトン、カルボン酸、アルデヒド等の他の成分も生成物として得られ、アリルアルコールやプロピレンの選択率は低いものであった。
- [0008] なお、特許文献7には、バイオマス由来の原料として使用可能である隣接ジオールを原料として、オレフィンを高選択率で得ることができる触媒の開示がある。しかし、さらに高選択率且つ高収率でオレフィンを製造することができる方法が期待されている。
- [0009] 従って、本開示の目的は、隣接ジオールを原料として、オレフィンを高選択率且つ高収率で製造することができる方法を提供することにある。
- ### 課題を解決するための手段
- [0010] 本開示の発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、隣接ジオールを原料とする反応において、特定の触媒を用い、且つ実質的に溶媒を

含まない条件下とすることにより、対応するオレフィンが高選択率且つ高収率で生成することを見出した。本開示は、これらの知見に基づいて完成させたものに関する。

- [0011] 本開示は、隣接する2つの炭素原子がヒドロキシ基を有する化合物と水素との反応によりオレフィンを生成させるオレフィン化工程を含み、上記オレフィン化工程における上記隣接する2つの炭素原子がヒドロキシ基を有する化合物と水素との反応を、担体と、該担体に担持された、第6族元素の酸化物および第7族元素の酸化物からなる群より選択された少なくとも一種の酸化物と、上記担体に担持された、銀、イリジウム、および金からなる群より選択された少なくとも一種の金属とを含む触媒の存在下、溶媒を実質的に含有しない条件下で進行させることを特徴とする、オレフィンの製造方法を提供する。
- [0012] 上記隣接する2つの炭素原子がヒドロキシ基を有する化合物は上記反応の条件下において液体であり、上記オレフィン は上記反応の条件下において気体であることが好ましい。
- [0013] 上記隣接する2つの炭素原子がヒドロキシ基を有する化合物は隣接する2つの炭素原子がヒドロキシ基を有する構造を2組以上有する化合物を含み、上記オレフィンとして、上記2組以上の上記隣接する2つの炭素原子同士全てが炭素-炭素二重結合を形成しているオレフィンを製造してもよい。
- [0014] 上記隣接する2つの炭素原子がヒドロキシ基を有する化合物は隣接する2つの炭素原子がヒドロキシ基を有する構造を2組有する化合物を含み、上記オレフィンとしてジエンを製造してもよい。
- [0015] 上記隣接する2つの炭素原子がヒドロキシ基を有する化合物はエリスリトールを含み、上記オレフィンとして1, 3-ブタジエンを製造してもよい。
- [0016] 上記オレフィン化工程において、上記オレフィンを選択率70%以上で製造することが好ましい。
- [0017] 上記第6族元素の酸化物および第7族元素の酸化物からなる群より選択された少なくとも一種の酸化物は酸化レニウムを含むことが好ましい。

- [0018] 上記担体は、酸化セリウム、シリカ、マグネシア、酸化亜鉛、アルミナ、ジルコニア、およびチタニアからなる群より選択された少なくとも一種の無機酸化物であることが好ましい。
- [0019] 上記触媒は、上記担体と、上記担体に担持された、第6族元素の酸化物及び第7族元素の酸化物からなる群より選択された少なくとも一種の酸化物の膜と、上記担体に担持された、銀、イリジウム、及び金からなる群より選択された少なくとも一種の金属の膜とを備えることが好ましい。
- [0020] 上記オレフィン化工程における反応時間は10～60時間であることが好ましい。
- [0021] 上記オレフィン化工程における反応温度は50～250℃であることが好ましい。
- [0022] また、本開示は、隣接する2つの炭素原子がヒドロキシ基を有する化合物と水素との反応によりオレフィンを生成させる反応に用いられる触媒であって、担体と、上記担体に担持された、第6族元素の酸化物及び第7族元素の酸化物からなる群より選択された少なくとも一種の酸化物の膜と、上記担体に担持された、銀、イリジウム、及び金からなる群より選択された少なくとも一種の金属の膜とを備えることを特徴とするオレフィン化反応用触媒を提供する。

発明の効果

- [0023] 本開示のオレフィンの製造方法によれば、隣接ジオールを原料として、該隣接ジオールに対応するオレフィンが、高選択率且つ高収率で製造することが可能となる。また、オレフィン化反応において溶剤を使用しないため、溶媒を回収するコストや、変質した溶媒を補うコストが不要となり、設備を簡素化することも可能となる。さらに、バイオマス由来の原料を用いると、上記製造方法により、高選択率でバイオマス由来のオレフィンを製造することができる。このため、バイオマス由来の原料を用いた場合、環境に与える負荷が小さく、持続可能な社会の構築に大きく寄与するものである。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]実施例1のエリスリトールの還元反応における転化率、生成物の収率および選択率を示すグラフである。

[図2]比較例1のエリスリトールの還元反応における転化率、生成物の収率および選択率を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0025] 本開示の一実施形態に係るオレフィンの製造方法は、隣接する2つの炭素原子がヒドロキシ基を有する化合物（隣接ジオール）と水素との反応により、特定の触媒の存在下、溶媒を実質的に含有しない条件下でオレフィンを生成させる工程を少なくとも含む。なお、本明細書において、「隣接ジオールと水素との反応によりオレフィンを生成させる工程」を、「オレフィン化工程」と称する場合がある。上記オレフィン化工程において、上記隣接ジオールに対応するオレフィンを製造することができる。

[0026] 上記オレフィン化工程は、特定の触媒の存在下で行う。これにより、上記オレフィン化工程において、上記隣接ジオールに対応するオレフィンを高選択率および高収率で製造することができる。

[0027] 上記オレフィン化工程は、溶媒を実質的に含有しない条件下で行う。この場合、原料である隣接ジオールおよびオレフィン化反応の生成物であるオレフィンが溶解ないし分散するための溶媒が存在しない。また、生成したオレフィンは隣接ジオールに溶解ないし分散しにくい。このため、溶媒を実質的に含有しない条件下でオレフィン化工程を行うことにより、オレフィンと上記触媒との接触機会を減少させることで、生成したオレフィンのさらなる水素化反応を抑制し、オレフィンを高選択率および高収率で得ることができる。また、オレフィン化反応において溶剤を使用しないため、溶媒を回収するコストや、変質した溶媒を補うコストが不要となり、設備を簡素化することも可能となる。なお、本明細書において、「溶媒」とは、反応条件下において液体であり、原料である隣接ジオールおよび生成物であるオレフィン以外の物質をいうものとする。

[0028] なお、本明細書において、「溶媒を実質的に含有しない」とは、隣接ジオ

ールおよび上記触媒を少なくとも含む反応混合物中に積極的に溶媒を添加しないことをいうものとする。上記原料混合物中の溶媒の含有割合は、上記隣接ジオールの総量（100質量部）に対して、例えば0.1質量部以下であり、0.05質量部以下、0.01質量部以下であってもよい。

[0029] 上記溶媒としては、水や有機溶媒が挙げられる。上記有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、2-ブタノール等のアルコール；ジメチルスルホキシド（DMSO）等のスルホキシド；ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド（DMAc）等のアミド；1,4-ジオキサン等のエーテル；エステル；ケトン；脂肪族炭化水素；脂環式炭化水素；芳香族炭化水素；ハロゲン化炭化水素などが挙げられる。

[0030] 上記オレフィン化工程において、上記隣接ジオールと水素との反応は、上記触媒（固体）の存在下、気体状の（気化させた）隣接ジオールと水素とを反応させる気固二相系の反応であってもよいし、上記触媒（固体）の存在下、液状の隣接ジオールと水素とを反応させる気液固三相系の反応であってもよい。特に、隣接ジオールと生成物であるオレフィンとの相溶をより抑制する観点、および炭素-炭素結合の開裂による炭素数が小さい（例えば3以下）化合物の生成を抑制する観点からは、上記反応を気液固三相系で進行させることが好ましい。

[0031] より具体的には、上記オレフィン化工程における隣接ジオールと水素との反応は、例えば、隣接ジオールを必須成分として含む原料液（固体である触媒は含まれない）と水素とを反応器中に封入して、上記触媒の存在下で加熱することによって進行させることができる。なお、上記オレフィン化工程において上記触媒は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0032] 上記原料液における隣接ジオールの濃度（原料液100質量%に対する隣接ジオールの含有割合）は、特に限定されないが、30質量%以上（例えば、30～100質量%）が好ましく、より好ましくは60質量%以上、さら

に好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上、特に好ましくは99質量%以上である。隣接ジオールの濃度が30質量%以上であると、隣接ジオールの反応率（転化率）が向上する傾向がある。

[0033] [触媒]

上記特定の触媒は、担体と、該担体に担持された、第6族元素の酸化物および第7族元素の酸化物からなる群より選択された少なくとも一種の酸化物（単に「酸化物」と称する場合がある）と、該担体に担持された、銀、イリジウム、および金からなる群より選択された一種の金属とを含む。

[0034] 上記第6族元素としては、例えば、クロム（Cr）、モリブデン（Mo）、タングステン（W）、プラセオジウム（Pr）などが挙げられる。上記第7族元素としては、例えば、マンガン（Mn）、テクネチウム（Tc）、レニウム（Re）、ネオジウム（Nd）などが挙げられる。中でも、上記触媒において担体に担持された酸化物（金属酸化物）を構成する金属としては、第7族元素が好ましく、より好ましくはレニウムである。上記酸化物は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせることもできる。

[0035] 上記触媒における担体としては、触媒に使用される公知乃至慣用の担体を使用することができ、特に限定されないが、例えば、無機酸化物や活性炭等の無機物担体、イオン交換樹脂等の有機物担体などが挙げられる。中でも、反応活性により優れる観点で、活性炭、無機酸化物が好ましく、より好ましくは無機酸化物である。

[0036] 上記活性炭としては、公知乃至慣用の活性炭を使用することができ、特に限定されず、植物系、鉱物系、樹脂系などのいずれの原料から得られる活性炭を使用することができる。上記活性炭としては、例えば、商品名「Vulcan XC72」（CABOT社製）、商品名「BP2000」（CABOT社製）、商品名「Shirasagi FAC-10」（日本エンバイロケミカルズ株式会社製）、商品名「Shirasagi M」（日本エンバイロケミカルズ株式会社製）、商品名「Shirasagi C」（日本

エンバイロケミカルズ株式会社製)、商品名「Carboraffin」(日本エンバイロケミカルズ株式会社製)などの市販品を使用することもできる。

[0037] 上記無機酸化物としては、公知乃至慣用の無機酸化物を使用することができ、特に限定されないが、例えば、酸化セリウム(CeO_2)、チタニア(TiO_2)、ジルコニア(ZrO_2)、マグネシア(MgO)、酸化亜鉛(ZnO)、シリカ(SiO_2)、アルミナ(Al_2O_3)、これら無機酸化物の二種以上の複合体(例えば、ゼオライト等)などが挙げられる。中でも、生成物であるオレフィンの選択率がより優れる観点で、酸化セリウム、シリカ、マグネシア、酸化亜鉛、アルミナ、ジルコニア、およびチタニアからなる群より選択された少なくとも一種の無機酸化物(無機金属酸化物)が好ましい。特に、隣接ジオールがエリスリトールである場合の生成物である1, 3-ブタジエンの選択性により優れる観点では、酸化セリウム、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニアが好ましく、より好ましくは酸化セリウムである。上記無機酸化物は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0038] 上記無機酸化物としては、例えば、商品名「TiO-4」(チタニア、日本アエロジル株式会社製)、商品名「500A」(マグネシア、宇部興産株式会社製)、商品名「G-6」(シリカ、富士シリシア化学株式会社製)、商品名「KH0-24」(アルミナ、住友化学株式会社製)、商品名「ジルコニア」(和光純薬工業株式会社製)などの市販品を使用することもできる。

[0039] 上記担体の比表面積は、特に限定されないが、上記酸化物や後述の特定金属が良好に分散され、これらの凝集を抑制することができ、単位質量当たりの触媒活性を向上することができる点で、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上(例えば、 $50\sim 1500\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100\sim 1000\text{ m}^2/\text{g}$)が好ましい。上記担体の比表面積が上記範囲内であると、単位質量当たりの触媒活性がより向上する傾向がある。

[0040] 上記担体の平均粒径は、特に限定されないが、反応性の点や、連続流通形式で反応を実施する場合の過剰な圧力損失を伴わない点で、 $100 \sim 10000 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $1000 \sim 10000 \mu\text{m}$ である。また、上記担体の形状は、粉末状、粒状、成型（成型体状）などのいずれであってもよく、特に限定されない。

[0041] 上記酸化物の担体への担持量（二種以上の酸化物を含む場合にはこれらの総量）（上記酸化物を構成する金属原子（第6族元素、第7族元素）換算）は、特に限定されないが、上記酸化物と特定金属と担体の総量（ 100 質量％）に対して、 $0.01 \sim 50$ 質量％が好ましく、より好ましくは $0.05 \sim 30$ 質量％、さらに好ましくは $0.1 \sim 10$ 質量％、特に好ましくは $0.15 \sim 3$ 質量％である。上記酸化物の担持量が 0.01 質量％以上であると、特定のオレフィンの選択率および収率がより向上する傾向がある。一方、上記酸化物の担持量が 50 質量％以下であると、隣接ジオールの転化率が向上し、特定のオレフィンの収率がさらに向上する傾向がある。これは、上記酸化物の担持量が、上記範囲内において少ないほど担体に担持されている後述の特定金属の粒径が小さくなる傾向があり、これによって触媒の活性度、触媒寿命、および対応するオレフィンの選択率が比較的高くなるためと推測される。

[0042] 上記酸化物の担体への担持方法は、特に限定されず、公知乃至慣用の担持方法により上記酸化物を担体に担持することができる。具体的には、例えば、含浸法、共沈法、析出沈殿法などが挙げられる。中でも、隣接ジオールの転化率が向上し、オレフィンの収率が向上する観点から、含浸法が好ましい。

[0043] 上記含浸法では、上記酸化物を構成する第6族元素や第7族元素を含有する溶液（例えば、レニウムの場合には過レニウム酸アンモニウムの水溶液など）を担体または後述の特定金属が担持された担体に含浸させた後、乾燥、焼成（好ましくは空気中での焼成）を行い、さらに必要に応じて水素などにより還元することにより担持させてもよい。なお、上記含浸法において、上

述の第6族元素や第7族元素を含有する溶液の濃度や、担体への含浸、および乾燥処理や焼成処理の施用回数を調整することにより、上記酸化物の担持量を制御することができる。また、上記含浸法において、第6族元素や第7族元素を含有する溶液を含浸させる際の温度、該溶液を含浸させた担体を乾燥させる際の温度、焼成する際の温度は、特に限定されない。また、上記還元は、反応初期の活性を高めたり、触媒性能をより十分に引き出すことが可能であったりする観点から、共沈法や析出沈殿法においても行ってもよい。

[0044] 上記酸化物を担体に担持した後、焼成する際の温度または還元する際の温度は、特に限定されないが、例えば、空気雰囲気または水素雰囲気において400～700℃が好ましく、より好ましくは450～550℃である。

[0045] 上記還元処理の後、必要に応じて、パッシベーションを行ってもよい。パッシベーションを行うことにより、上記触媒の取り扱いが容易となる傾向がある。なお、パッシベーションは公知乃至慣用の方法で実施することができる。特に限定されないが、例えば、室温付近の温度で酸素雰囲気に曝露することによって実施することができる。

[0046] 上記触媒は、さらに、上記担体に担持された、銀（Ag）、イリジウム（Ir）、および金（Au）からなる群より選択された少なくとも一種の金属（「特定金属」と称する場合がある）を含む。すなわち、上記触媒は、担体と、該担体に担持された上記酸化物と、上記担体に担持された銀、イリジウム、および金からなる群より選択された少なくとも一種の金属とを含む触媒（従って、上記担体（同一の担体）に上記酸化物と上記特定金属とが担持されている）である。上記特定金属としては、中でも、隣接ジオールの転化率並びにオレフィンの選択性および収率（特に、エリスリトールの転化率、1,3-ブタジエンの選択性および収率）がよりいっそう向上する観点で、銀（Ag）が好ましい。上記特定金属は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0047] 上記触媒に含まれる上記特定金属の態様は、特に限定されないが、例えば、金属単体、金属塩、金属酸化物、金属水酸化物、または金属錯体として担

体に担持された状態で含まれる態様などが挙げられる。

[0048] 上記特定金属を上記担体に担持させる方法は特に限定されず、公知乃至慣用の担持方法を利用することができる。具体的には、例えば、含浸法、共沈法、析出沈殿法などが挙げられる。中でも、隣接ジオールの転化率が向上する観点から、含浸法、析出沈殿法が好ましい。

[0049] 上記含浸法では、上記担体に上記酸化物を担持させる方法と同様に担持させることができ、上記特定金属を含有する溶液（例えば、金の場合には塩化金酸の水溶液、銀の場合は硝酸銀（Ⅰ）水溶液など）を担体または上記酸化物が担持された担体に含浸し、乾燥、焼成（好ましくは空気中での焼成）を行い、さらに必要に応じて水素等により還元することなどが挙げられる。より具体的には、例えば、上記酸化物が担持された担体に対して、さらに上記特定金属を含有する溶液を含浸させ、乾燥させ、焼成した後、さらに必要に応じて水素等により還元する方法などが挙げられる。なお、上記特定金属を含有する溶液を含浸させる際の温度、該溶液を含浸させた担体を乾燥させる際の温度、焼成する際の温度、および還元する際の温度は特に限定されない。また、上記還元は、反応初期の活性を高めたり、触媒性能をより十分に引き出すことが可能であったりする観点から、共沈法や析出沈殿法においても行ってもよい。

[0050] 上記特定金属を担体に担持した後、焼成する際の温度または還元する際の温度は、特に限定されないが、例えば、空気雰囲気または水素雰囲気において400～700℃が好ましく、より好ましくは450～550℃である。

[0051] また、上述の第6族元素や第7族元素を含有する溶液を含浸させた後の還元処理と、特定金属を含有する溶液を含浸させた後の還元処理とは、例えば、両溶液の含浸後、水素雰囲気において加熱（例えば、加熱温度は100～700℃が好ましく、より好ましくは150～550℃）することにより、同時に実施することもできる。

[0052] 上記析出沈殿法では、例えば、上記特定金属を含有する溶液（例えば、金の場合には塩化金酸の水溶液、銀の場合は硝酸銀（Ⅰ）水溶液など）を、必

要に応じてアルカリ水溶液により pH を調整し（例えば、pH を 6 ～ 10 に調整し）、これに、上記担体または上記酸化物が担持された担体を加え、所定時間経過後、水洗し、乾燥、焼成（好ましくは空気中での焼成）を行った後、さらに必要に応じて水素等により還元する方法等が挙げられる。なお、アルカリ水溶液により pH を調整する際の温度、担体を乾燥させる際の温度、焼成する際の温度、および還元する際の温度は特に限定されない。

[0053] 上記触媒の好ましい調製法としては、好ましくは、(i) 担体に上記酸化物と上記特定金属をそれぞれ含浸法により逐次的に担持させる方法、(ii) 担体に上記特定金属を析出沈殿法により担持させた後、上記酸化物を含浸法により担持させる方法、(iii) 担体に上記酸化物を含浸法により担持させた後、上記特定金属を析出沈殿法により担持させる方法、(iv) 共沈法により上記特定金属が担持した担体を調製し、これに上記酸化物を含浸法により担持させる方法等が挙げられる。なお、上記 (i) において、含浸法により担持させる順序は、上記酸化物の担持が先であってもよいし、上記特定金属の担持が先であってもよい。中でも、上記特定金属の担持が先であることが好ましい。また、上記特定金属の担持と上記酸化物の担持のそれぞれの担持後において焼成することが好ましい。

[0054] 上記触媒は、担体と、上記担体上に担持および形成された上記特定金属の膜と、上記担体上に担持および形成された上記酸化物の膜と、を備えることが好ましい。上記担体上に、上記特定金属と上記酸化物とがそれぞれ個別の膜として形成されていることにより、オレフィンの選択率および収率がより向上する傾向がある。このような触媒は、上記 (i) 担体に上記酸化物と上記特定金属をそれぞれ含浸法により逐次的に担持させる方法において、上記特定金属の担持後に焼成を行い、且つ上記酸化物の担持後に焼成を行うことで作製することができる。一方、焼成を行わずに逐次的に担持させた場合、上記特定金属と上記酸化物とが相溶した膜が形成されることとなる。上記触媒は、中でも、上記担体上に、上記特定金属膜と上記酸化物膜とをこの順に備えることがより好ましい。上記特定金属膜は、上記特定金属の単体による

膜には限定されず、金属酸化物の膜等の金属化合物の膜であってもよい。

[0055] 上記酸化物を構成する第6族元素および第7族元素（二種以上を含有する場合にはこれらの総量）と、上記特定金属（二種以上を含有する場合にはこれらの総量）との割合（モル比、金属換算）〔特定金属／第6族元素および第7族元素〕は、特に限定されないが、0.002～50が好ましく、より好ましくは0.005～10、さらに好ましくは0.01～5、特に好ましくは0.01～0.7である。上記特定金属の使用量は、隣接ジオールと水素とを反応させる温度や時間等によって、上記範囲内で適宜調整することができる。なお、レニウムと銀の割合（モル比、金属換算）〔Ag／Re〕が上記範囲内であることが特に好ましい。

[0056] 上記触媒の平均粒径は、特に限定されないが、反応性の点や、連続流通形式で反応を実施する場合の過剰な圧力損失を伴わない点で、100～100000 μ mが好ましく、より好ましくは1000～10000 μ mである。また、上記触媒の形状は、特に限定されないが、例えば、粉末状、粒状、成型（成型体状）などが挙げられる。

[0057] [隣接ジオール]

上記隣接ジオールは、隣接する2つの炭素原子がヒドロキシ基を有する構造を少なくとも含む化合物である。また、後述のオレフィン化工程を経た結果得られる反応混合物から回収した隣接ジオール（未反応の隣接ジオール）を再利用することもできる。上記隣接ジオールは上記反応の条件下において液体であることが好ましい。

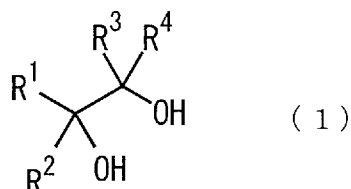
[0058] 上記隣接ジオールは、隣接する2つの炭素原子がヒドロキシ基を有する構造を2組以上有することが好ましく、隣接する2つの炭素原子がヒドロキシ基を有する構造を隣接して2組以上（特に、2組）有することがより好ましい。

[0059] 上記隣接ジオールは、例えば、化学合成により製造された隣接ジオールであってもよいし、バイオマスを用いて得られた隣接ジオール（すなわち、バイオマス由来の隣接ジオール）であってもよい。上記隣接ジオールとしてバ

イオマス由来の隣接ジオールを用いることにより、バイオマス由来のオレフィンを製造することができる。

[0060] 上記隣接ジオールは、特に限定されないが、下記式（１）で表される化合物であることが好ましい。

[化1]



[0061] 式（１）中、R¹、R²、R³、およびR⁴（R¹～R⁴）は、同一または異なって、水素原子、一価の有機基、一価の酸素原子含有基、一価の窒素原子含有基、または一価の硫黄原子含有基を示す。上記一価の有機基としては、例えば、置換または無置換の炭化水素基（一価の炭化水素基）、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アシルオキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、エポキシ基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、シアノ基、イソシアナート基、カルバモイル基、イソチオシアナート基などが挙げられる。R¹～R⁴のうちの少なくとも２つの基は、互いに結合して環を形成していてもよい。

[0062] 上記炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、これらが２以上結合した基が挙げられる。

[0063] 上記脂肪族炭化水素基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基、デシル基、ドデシル基等のC₁₋₂₀アルキル基（好ましくはC₁₋₁₀アルキル基、さらに好ましくはC₁₋₄アルキル基）等が挙げられる。アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、メタリル基、１－プロペニル基、イソプロペニル基、１－ブテニル基、２－ブテニル基、３－ブテニル基、

1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、5-ヘキセニル基等の C_{2-20} アルケニル基（好ましくは C_{2-10} アルケニル基、さらに好ましくは C_{2-4} アルケニル基）等が挙げられる。アルキニル基としては、例えば、エチニル基、プロピニル基等の C_{2-20} アルキニル基（好ましくは C_{2-10} アルキニル基、さらに好ましくは C_{2-4} アルキニル基）などが挙げられる。上記脂肪族炭化水素基としては、中でも、アルキル基（好ましくは C_{1-20} アルキル基、より好ましくは C_{1-10} アルキル基、さらに好ましくは C_{1-4} アルキル基）が好ましい。

[0064] 上記脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロドデシル基等の C_{3-12} のシクロアルキル基；シクロヘキセニル基等の C_{3-12} のシクロアルケニル基；ビスシクロヘプタニル基、ビスシクロヘプテニル基等の C_{4-15} の架橋環式炭化水素基などが挙げられる。

[0065] 上記芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等のアリール基（例えば、 C_{6-14} アリール基、特に C_{6-10} アリール基）などが挙げられる。

[0066] また、上記脂肪族炭化水素基と脂環式炭化水素基とが結合した基としては、例えば、シクロヘキシルメチル基、メチルシクロヘキシル基などが挙げられる。脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合した基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基等の C_{7-18} アラルキル基（特に、 C_{7-10} アラルキル基）、シンナミル基等の C_{6-10} アリール- C_{2-6} アルケニル基、トリル基等の C_{1-4} アルキル置換アリール基、スチリル基等の C_{2-4} アルケニル置換アリール基などが挙げられる。

[0067] 上記炭化水素基は置換基を有する炭化水素基（置換炭化水素基）であってもよい。上記置換炭化水素基における置換基の炭素数は0~20が好ましく、より好ましくは0~10である。該置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；ヒドロキシ基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、

イソブチルオキシ基等のアルコキシ基（好ましくは C_{1-6} アルコキシ基、より好ましくは C_{1-4} アルコキシ基）；アリルオキシ基等のアルケニルオキシ基（好ましくは C_{2-6} アルケニルオキシ基、より好ましくは C_{2-4} アルケニルオキシ基）；フェノキシ基、トリルオキシ基、ナフチルオキシ基等の、芳香環に C_{1-4} アルキル基、 C_{2-4} アルケニル基、ハロゲン原子、 C_{1-4} アルコキシ基等の置換基を有していてもよいアリールオキシ基（好ましくは C_{6-14} アリールオキシ基）；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等のアラルキルオキシ基（好ましくは C_{7-18} アラルキルオキシ基）；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、（メタ）アクリロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基（好ましくは C_{1-12} アシルオキシ基）；メルカプト基；メチルチオ基、エチルチオ基等のアルキルチオ基（好ましくは C_{1-6} アルキルチオ基、より好ましくは C_{1-4} アルキルチオ基）；アリルチオ基等のアルケニルチオ基（好ましくは C_{2-6} アルケニルチオ基、より好ましくは C_{2-4} アルケニルチオ基）；フェニルチオ基、トリルチオ基、ナフチルチオ基等の、芳香環に C_{1-4} アルキル基、 C_{2-4} アルケニル基、ハロゲン原子、 C_{1-4} アルコキシ基等の置換基を有していてもよいアリールチオ基（好ましくは C_{6-14} アリールチオ基）；ベンジルチオ基、フェネチルチオ基等のアラルキルチオ基（好ましくは C_{7-18} アラルキルチオ基）；カルボキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基（好ましくは C_{1-6} アルコキシカルボニル基）；フェノキシカルボニル基、トリルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等のアリールオキシカルボニル基（好ましくは C_{6-14} アリールオキシカルボニル基）；ベンジルオキシカルボニル基等のアラルキルオキシカルボニル基（好ましくは C_{7-18} アラルキルオキシカルボニル基）；アミノ基；メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のモノまたはジアルキルアミノ基（好ましくはモノまたはジ- C_{1-6} アルキルアミノ基）；アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等のアシルアミノ基（好ましくは C_{1-11} アシルアミノ基）；グリシジルオキシ基等のエポキシ基含有基；エチルオキシセタニルオキ

シ基等のオキセタニル基含有基；アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等のアシル基；オキソ基；これらの2以上が必要に応じて C_{1-6} アルキレン基を介して結合した基などが挙げられる。置換炭化水素基が有する置換基の数は、特に限定されない。

[0068] 上記一価の酸素原子含有基としては、例えば、ヒドロキシ基、アルコキシ基、ヒドロパーオキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アシルオキシ基、イソシアナート基、スルホ基、カルバモイル基、これらの1以上が置換基として導入された置換炭化水素基（酸素原子含有炭化水素基）などが挙げられる。上記一価の窒素原子含有基としては、例えば、アミノ基または置換アミノ基（モノまたはジアルキルアミノ基、アシルアミノ基等）、シアノ基、イソシアナート基、イソチオシアナート基、カルバモイル基、これらの1以上が置換基として導入された置換炭化水素基（窒素原子含有炭化水素基）などが挙げられる。また、上記一価の硫黄原子含有基としては、例えば、メルカプト基（チオール基）、スルホ基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、イソチオシアナート基、これらの1以上が置換基として導入された置換炭化水素基（硫黄原子含有炭化水素基）などが挙げられる。なお、上述の一価の有機基、一価の酸素原子含有基、一価の窒素原子含有基、一価の硫黄原子含有基は、相互に重複し得る。

[0069] 上記 $R^1 \sim R^4$ のうちの少なくとも2つの基が互いに結合して形成していてもよい環としては、例えば、脂環式炭化水素環、脂環式複素環、これらと芳香環との縮合環、これらのうちの2以上の縮合環などが挙げられる。上記脂環式炭化水素環としては、例えば、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロブテン環、シクロペンタン環、シクロペンテン環、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環等の C_{3-10} 脂環式炭化水素環（好ましくは C_{4-8} 脂環式炭化水素環）などが挙げられる。上記脂環式複素環としては、例えば、上記脂環式炭化水素環を形成する1以上の炭素原子を酸素原子、硫黄原子、窒素原子などに置き換えたものが挙げられる。上記脂環式複素環としては、例えば、オキ

シラン環、オキセタン環、オキソラン環等の酸素原子含有複素環などが挙げられる。また、上記環は、上述の置換炭化水素基が有していてもよい置換基を有していてもよい。

[0070] 上記式(1)における R^1 および R^2 としては、中でも、一方が水素原子であり、他方が水素原子、炭化水素基（特に、アルキル基）、または一価の酸素原子含有基（特に、ヒドロキシ基置換またはアルコキシ基置換炭化水素基）が好ましい。また、上記式(1)における R^3 および R^4 としては、中でも、一方が水素原子であり、他方が炭化水素基（特に、アルキル基）または一価の酸素原子含有基（特に、ヒドロキシ基置換またはアルコキシ基置換炭化水素基）が好ましい。なお、 R^1 若しくは R^2 と、 R^3 若しくは R^4 とで、脂環式炭化水素環を形成していてもよい。また、上記一価の酸素原子含有基がアルコキシ基置換炭化水素基である場合、 R^1 若しくは R^2 と、 R^3 若しくは R^4 とで、酸素原子含有複素環を形成していてもよい。

[0071] 上記隣接ジオールは、特に限定されないが、総炭素数が2～20が好ましく、より好ましくは3～10、さらに好ましくは3～8である。

[0072] 上記隣接ジオールとしては、原料である隣接ジオールの転化率、生成物であるオレフィンの選択性率および収率がより高い観点から、中でも、1,4-アンヒドロエリスリトール（上記式(1)において、 R^1 および R^3 が水素原子であり、 R^2 と R^4 とでオキソラン環を形成している化合物）、グリセリン（上記式(1)において、 $R^1\sim R^3$ が水素原子であり、 R^4 がヒドロキシメチル基である化合物）、エリスリトール（上記式(1)において、 $R^1\sim R^3$ が水素原子であり、 R^4 が1,2-ジヒドロキシエチル基である化合物）、1,2-オクタジオール（上記式(1)において、 $R^1\sim R^3$ が水素原子であり、 R^4 がヘキシル基である化合物）、1,2-シクロヘキサジオール（上記式(1)において、 R^1 および R^3 が水素原子であり、 R^2 と R^4 とでシクロヘキサン環を形成している化合物）が特に好ましい。

[0073] 1,4-アンヒドロエリスリトール（3,4-ジヒドロキシオキソラン）は、エリスリトールの1位と4位の水酸基が脱水縮合して形成された構造を

有する化合物である。1, 4-アンヒドロエリスリトールは、例えば、化学合成により製造された1, 4-アンヒドロエリスリトールであってもよいし、グルコースなどの糖類から発酵技術で誘導される1, 4-アンヒドロエリスリトールであってもよく、特に限定されない。上記発酵技術で誘導される1, 4-アンヒドロエリスリトールとしては、例えば、グルコース等の糖類から発酵技術で誘導されたエリスリトールを原料として使用し、該エリスリトールの分子内脱水反応により生成される1, 4-アンヒドロエリスリトールなどが挙げられる。上記分子内脱水反応は、公知乃至慣用の方法により実施することができ、特に限定されない。なお、1, 4-アンヒドロエリスリトールとしては、上記オレフィン化工程により得られた反応混合物から回収した1, 4-アンヒドロエリスリトール（未反応の1, 4-アンヒドロエリスリトール）を再利用することもできる。

[0074] グリセリンは、例えば、精製グリセリンであってもよく、粗製グリセリンであってもよい。また、グリセリンはエチレン、プロピレンなどから化学合成されたグリセリンであってもよく、バイオディーゼルの製造における植物油などのエステル交換反応で生じるバイオマス由来のグリセリンであってもよく、特に限定されない。なお、グリセリンとしては、上記オレフィン化工程により得られた反応混合物から回収したグリセリン（未反応のグリセリン）を再利用することもできる。

[0075] [オレフィン]

上記オレフィン、すなわち、上記触媒の存在下で上記隣接ジオールと水素とを反応させて生成するオレフィン、原料の隣接ジオールに対応するオレフィンである。なお、触媒として上記触媒を用いた上記オレフィン化工程における反応では、隣接ジオールの2つのヒドロキシ基を同時に除去する反応（D O D H : D e o x y - d e h y d r a t i o n）により、隣接ジオールの2つのヒドロキシ基がそれぞれ結合している隣接炭素原子同士で炭素-炭素二重結合を有するオレフィンまたはその異性体が高効率で生成する。上記オレフィン、すなわち、上記触媒の存在下で上記隣接ジオールと水素とを反応させて生成するオレフィンは、原料の隣接ジオールに対応するオレフィンである。なお、触媒として上記触媒を用いた上記オレフィン化工程における反応では、隣接ジオールの2つのヒドロキシ基を同時に除去する反応（D O D H : D e o x y - d e h y d r a t i o n）により、隣接ジオールの2つのヒドロキシ基がそれぞれ結合している隣接炭素原子同士で炭素-炭素二重結合を有するオレフィンまたはその異性体が高効率で生成する。上記オレフィンは上記反応の条件下において気体であることが好ましい。

[0076] 上記隣接ジオールが、隣接する2つの炭素原子がヒドロキシ基を有する構造を2組以上有する化合物である場合、上記隣接ジオールは、オレフィン化により、2つのヒドロキシ基がそれぞれ結合している隣接炭素原子同士の複数のうちの少なくとも一部が炭素-炭素二重結合を形成したオレフィン（例えば、2以上の炭素-炭素二重結合を有するオレフィン）の他、上記隣接ジオールまたは上記オレフィンの異性体が生成する。上記隣接ジオールが、隣接する2つの炭素原子がヒドロキシ基を有する構造を2組有する化合物である場合は、ジエン（隣接して2組以上有する隣接ジオールの場合は共役ジエン）の他、上記隣接ジオールまたは上記ジエンの異性体が生成する。オレフィンは反応器内の水素とより反応しやすい。特に、2以上の炭素-炭素二重結合を有するオレフィンである場合、その一部が水素化された化合物も生成する。また、上記隣接ジオールにおける上記隣接する2つの炭素原子の一部のみが炭素-炭素二重結合となり、ヒドロキシ基が残存する場合がある。しかしながら、溶媒を実質的に使用しない上記オレフィンの製造方法では、生成したオレフィン（特に、2組以上の隣接する2つの炭素原子同士全てで炭素-炭素二重結合を形成しているオレフィン）はより安定的に存在するため、生成物であるオレフィンをよりいっそう高選択率（例えば、70%以上、特に80%以上）且つ高収率で得ることができる。

[0077] 例えば、エリスリトールと水素との反応では、通常、ブタジエン、1-ブテン、2-ブテン、2-ブテン-1, 4-ジオール、1-ブテン-3, 4-ジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオールなど多種の化合物が生成し得る。しかしながら、上記触媒を用い且つ溶媒を使用しない隣接ジオールと水素との反応によれば、上記隣接ジオールとしてエリスリトールを用いた場合、生成物であるオレフィンとしては、エリスリトール中の2つのヒドロキシ基がそれぞれ結合している隣接炭素原子同士で炭素-炭素二重結合が2組形成されたオレフィンである1, 3-ブタジエンを高選択率（例えば、87%以上）且つ高収率で得ることができる。

[0078] 上記オレフィン化工程における上記反応の条件下において、上記隣接ジオールは液体であり、上記オレフィンが気体であることが好ましい。上記オレフィンの上記隣接ジオールに対する溶解性は、溶媒に対する溶解性に比べて低く、溶媒不存在下では、上記オレフィンのほとんどは気体中に存在することとなる。このため、オレフィン化工程後において、気体であるオレフィンと上記触媒との接触機会が減少し、生成したオレフィンのさらなる水素化反応が抑制されることで、オレフィンを高収率および高選択率で得ることができる。

[0079] [水素]

上記水素（水素ガス）は、実質的に水素のみの状態で使用することもできるし、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスなどにより希釈した状態で使用することもできる。また、上記オレフィン化工程を経た結果得られる反応混合物から回収した水素（未反応の水素）を再利用することもできる。

[0080] 上記触媒の使用量（含有量）は、特に限定されないが、隣接ジオール100質量部に対して、0.1～300質量部が好ましく、より好ましくは1～200質量部、さらに好ましくは5～150質量部である。上記使用量が0.1質量部以上であると、触媒を使用することによる効果がより充分に得られる傾向がある。一方、上記使用量が300質量部以下であると、隣接ジオールの転化率が向上する傾向がある。反応終了後は、上記触媒をろ過などにより除去する工程を設けることが好ましい。

[0081] 上記隣接ジオールと水素との反応は、固体酸の共存下で進行させてもよい。すなわち、上記原料液は、上述の隣接ジオール、溶媒のほか、固体酸を含有していてもよい。なお、固体酸とは、ブレンステッド酸および／またはルイス酸（ブレンステッド酸およびルイス酸のいずれか一方または両方）の特性を示す固体であり、ハメットの酸度関数（ H_0 ）が6.8以下のものである。上記固体酸としては、公知乃至慣用の固体酸を使用することができ、特に限定されないが、例えば、担体（例えば、シリカ、アルミナ、ゼオライト、シリカーアルミナ等）に無機酸類、有機酸類（例えば、有機スルホン酸類等

）を担持した固体；ガリウムシリケート、アルミノシリケート、ボロシリケート等の結晶性金属シリケート（例えば、プロトン型のゼオライトであるH-ZSM-5等）；ヘテロポリ酸またはその塩；担体（例えば、シリカ、アルミナ等）にヘテロポリ酸またはその塩を担持した固体；酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）、酸化チタン（ TiO_2 ）等の酸性の金属酸化物；カルボキシル基、スルホン酸基等の酸基を有するポリマー（例えば、陽イオン交換樹脂等）などが挙げられる。上記固体酸としては、市販品を利用することもできる。固体酸の共存下で反応を進行させることにより、上述の隣接ジオールと水素との反応を促進させることができる。なお、上記固体酸は一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせることもできる。

[0082] オレフィン化工程において固体酸を用いる場合、上記固体酸の使用量（含有量）は、特に限定されないが、隣接ジオール100質量部に対して、0.1～50質量部が好ましく、より好ましくは1～20質量部である。固体酸を共存させた場合には、反応終了後、当該固体酸をろ過などにより除去する工程を設けることが好ましい。

[0083] 上記反応においては、その他の成分を共存させてもよい。すなわち、上記原料液は、その他の成分を含有していてもよい。また、上記原料液には、例えば、隣接ジオールの原料（隣接ジオールや該隣接ジオールの原料など）に由来する不純物が含まれる場合があるが、このような不純物は触媒を劣化させるおそれがあるため、公知乃至慣用の方法（例えば、蒸留、吸着、イオン交換、晶析、抽出など）により、原料液から除去することが好ましい。

[0084] 上記原料液は、特に限定されないが、隣接ジオールと、必要に応じて固体酸、その他の成分を混合することにより得られる。混合には、公知乃至慣用の攪拌機などを使用することができる。

[0085] 上記反応（隣接ジオールと水素との反応）に付す水素と隣接ジオールのモル比〔水素（mol）／隣接ジオール（mol）〕は、特に限定されないが、1～100が好ましく、より好ましくは1～50、さらに好ましくは1～30である。上記モル比が1以上であると、隣接ジオールの反応率（転化率

）が向上する傾向がある。一方、上記モル比が100以下であると、未反応の水素を回収するための用役コストが軽減される傾向がある。

[0086] 上記反応における隣接ジオールと水素の反応温度は、特に限定されないが、50～250℃が好ましく、より好ましくは60～220℃、さらに好ましくは70～200℃である。反応温度が50℃以上であると、隣接ジオールの反応率（転化率）が向上する傾向がある。一方、反応温度が250℃以下であると、隣接ジオールの分解（例えば、炭素－炭素結合の開裂など）が生じにくく、対応するオレフィンの収率が向上する傾向がある。なお、反応温度は、上記反応において一定（実質的に一定）となるように制御されていてもよいし、段階的または連続的に変化するように制御されていてもよい。

[0087] 上記反応における隣接ジオールと水素の反応時間は、特に限定されないが、0.1～200時間が好ましく、より好ましくは1～150時間、さらに好ましくは3～100時間、特に好ましくは10～60時間である。反応時間が0.1時間以上であると、隣接ジオールの反応率（転化率）が向上する傾向がある。一方、反応時間が200時間以下であると、対応するオレフィンの選択率が向上する傾向がある。

[0088] 上記隣接ジオールが1,4-アンヒドロエリスリトールである場合、上記反応時間は、特に限定されないが、2,5-ジヒドロフランの選択率がより向上する観点で、30時間以下（例えば、0分を超えて30時間以下）が好ましく、より好ましくは1～25時間である。一方、1,4-アンヒドロエリスリトールの転化率が向上する観点で、6時間以上（例えば、6～200時間）が好ましく、より好ましくは13時間以上（例えば、13～40）時間である。

[0089] 上記隣接ジオールがグリセリンである場合、上記反応時間は、特に限定されないが、アリルアルコールの選択率がより向上する観点で、50時間以下（例えば、0分を超えて50時間以下）が好ましく、より好ましくは1～50時間である。一方、グリセリンの転化率が向上する観点で、10時間以上（例えば、10～200時間）が好ましく、より好ましくは20時間以上（

例えば、20～50）時間である。

[0090] 上記反応における隣接ジオールと水素の反応圧力（隣接ジオールと水素の反応条件下における水素圧）は、特に限定されないが、0.1～50 MPaが好ましく、より好ましくは0.5～30 MPa、さらに好ましくは1～15 MPaである。反応圧力が0.1 MPa以上であると、隣接ジオールの反応率（転化率）が向上する傾向がある。一方、反応圧力が50 MPaを超えると、反応器が高度な耐圧性を備える必要があるため、製造コストが高くなる傾向がある。

[0091] 上記反応は、回分形式、半回分形式、連続流通形式などの任意の形式により実施することができる。また、所定量の隣接ジオールから得られるオレフィンの量を増加させたい場合には、反応終了後の未反応の隣接ジオールを分離回収してリサイクルするプロセスを採用してもよい。このリサイクルプロセスを採用すれば、隣接ジオールを所定量使用したときの対応するオレフィンの生成量を高めることができる。

[0092] 上記オレフィン化工程においては、反応器として公知乃至慣用の反応器を使用することができ、例えば、回分式反応器、流動床反応器、固定床反応器などが使用できる。上記固定床反応器としては、例えば、トリクルベッド反応器を使用できる。トリクルベッド反応器とは、固体触媒が充填された触媒充填層を内部に有し、該触媒充填層に対して液体（オレフィン化工程では、例えば、上記原料液）と気体（オレフィン化工程では、水素）とを共に、反応器の上方から下向流（気液下向並流）で流通する形式の反応器（固定床連続反応装置）である。

[0093] 以下、トリクルベッド反応器を使用したオレフィンの製造方法を簡単に説明する。まず、トリクルベッド反応器の上方から原料液と水素とを連続的に供給し、その後、反応器の内部で原料液中の隣接ジオールと水素とを、触媒充填層における上記触媒の存在下で反応させ、対応するオレフィン（反応生成物）を生成させる。そして、当該オレフィンを含む反応混合物をトリクルベッド反応器の下方の反応混合物取り出しラインから連続的に取り出し、そ

の後、必要に応じて、高圧気液分離器により該反応混合物から水素を分離した後、精製工程にてオレフィンを精製・単離する。また、高圧気液分離器により分離した水素は、水素リサイクルラインを通じて、再度トリクルベッド反応器に供給して反応に再利用することもできる。

[0094] 反応器としてトリクルベッド反応器を採用すると、原料である隣接ジオールが液体の場合は隣接ジオールを気化することなく、気液固三相系で反応を進行させることができるため、コスト面で有利である。また、トリクルベッド反応器中では、隣接ジオールを含む原料液が触媒表面に薄膜を形成しながら下方に流通するため、原料液と水素の界面（気液界面）から触媒表面までの距離が短く、原料液に溶解した水素の触媒表面への拡散が容易となり、対応するオレフィンを効率的に生成することができる。また、隣接ジオールと水素の反応生成物からの触媒の分離プロセスも不要で、触媒の再生処置も容易であるため、製造プロセスが簡便でありコスト面で優れる。

[0095] なお、上記トリクルベッド反応器の材質や形状、サイズ（例えば、塔径や塔長等）などは、特に限定されず、公知乃至慣用のトリクルベッド反応器の中から、反応の規模等に応じて適宜選択することができる。また、上記トリクルベッド反応器は、単一の反応管により構成されるものであってもよいし、複数の反応管により構成された多段反応器であってもよい。上記トリクルベッド反応器が多段反応器である場合の反応管の数は、適宜選択でき、特に限定されない。また、上記トリクルベッド反応器が多段反応器である場合には、当該反応器は、複数の反応管が直列に設置されたものであってもよいし、複数の反応管が並列に配置されたものであってもよい。

[0096] さらに、トリクルベッド反応器の内部における触媒充填層は、必要に応じて、例えば、反応熱による過熱を抑制するために2以上の位置に分割（分離）して配置してもよい。

[0097] 上記オレフィンの製造方法は、上記オレフィン化工程以外にも、必要に応じてその他の工程を含んでいてもよい。その他の工程としては、例えば、原料液と水素を反応器に供給する前に、原料液を調製・精製する工程、反応器

から排出（流出）された反応混合物（例えば、隣接ジオール、水素、およびオレフィン等の生成物の混合物）を分離・精製する工程などが挙げられる。なお、これらの工程は、上記オレフィン化工程とは別ラインで実施してもよく、上記オレフィン化工程と一連の工程として（インラインで）実施してもよい。

[0098] 上記オレフィンの製造方法は、例えば、オレフィン化工程の前に、該工程における原料の隣接ジオールを生成させる工程を含んでもよい。例えば、隣接ジオールとして1, 4-アンヒドロエリスリトールを用いた場合、上記隣接ジオールを生成させる工程は、1, 4-アンヒドロエリスリトールを生成させる工程である。1, 4-アンヒドロエリスリトールを生成させる工程としては、特に、エリスリトールの分子内脱水反応により1, 4-アンヒドロエリスリトールを生成させる工程（「脱水反応工程」と称する場合がある）が好ましい。

[0099] [脱水反応工程]

上記脱水反応工程におけるエリスリトールの分子内脱水反応は、周知の方法により実施することができ、特に限定されないが、例えば、酸触媒の存在下でエリスリトールを加熱することにより進行させることができる。なお、上記脱水反応工程は、上記オレフィン化工程とは別ラインで実施してもよいし、上記オレフィン化工程と一連の工程として実施してもよい。

[0100] 上記脱水反応工程において原料として使用されるエリスリトールは、特に限定されず、化学合成により製造されたエリスリトールであってもよいし、グルコースなどの糖類から発酵技術で誘導されるエリスリトールであってもよい。中でも、環境への負荷を低減する観点からは、グルコースなどの糖類から発酵技術で誘導されるエリスリトールを使用することが好ましい。また、当該脱水反応工程により得られた反応混合物から回収したエリスリトール（未反応のエリスリトール）を再利用することもできる。

[0101] 上記脱水反応工程において使用される酸触媒としては、公知乃至慣用の酸を使用することができ、特に限定されないが、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、

リン酸、ポリリン酸、メタリン酸、縮合リン酸、臭化水素酸、過塩素酸、次亜塩素酸、亜塩素酸等の無機酸；p-トルエンスルホン酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の有機酸；陽イオン交換樹脂、ゼオライト、シリカアルミナ、ヘテロポリ酸（例えば、リンモリブデン酸等）等の固体酸などが挙げられる。中でも、生成物などからの分離および再生処理が容易である点で、固体酸が好ましい。なお、上記酸触媒としては市販品を使用することもでき、例えば、固体酸の市販品として商品名「Amberlyst」（ダウ・ケミカル社製）、商品名「ナフィオン」（デュポン社製）などが例示される。なお、酸（酸触媒）は一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせることもできる。

[0102] 上記反応（分子内脱水反応）は、溶媒の非存在下で進行させることもできるし、溶媒の存在下で進行させることもできる。上記溶媒としては、例えば、水；メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール等のアルコール；1,4-ジオキサン等のエーテル；ジメチルスルホキシド（DMSO）、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド（DMAc）等の高極性の有機溶媒などが挙げられる。中でも、反応性に優れる点、および取り扱いや廃棄が容易である点で、溶媒として水を少なくとも含有することが好ましい。なお、溶媒は一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせることもできる。上記脱水反応工程において溶媒を使用した場合、上記溶媒は続く上記オレフィン化工程前に除去される。

[0103] 上記反応（分子内脱水反応）の反応温度（加熱温度）は、特に限定されないが、40～240℃が好ましく、より好ましくは80～200℃、さらに好ましくは120～180℃である。反応温度を上記範囲に制御することによって、エリスリトールの分子内脱水反応をより効率的に進行させることができる。なお、反応温度は、反応において一定（実質的に一定）となるように制御されていてもよいし、段階的または連続的に変化するように制御されていてもよい。

[0104] 上記反応（分子内脱水反応）の時間（反応時間）は、特に限定されないが

、1～100時間が好ましく、より好ましくは2～50時間、さらに好ましくは3～30時間である。反応時間が1時間未満であると、エリスリトールの反応率（転化率）が十分に上がらない場合がある。一方、反応時間が100時間を超えると、コスト面で不利となる場合がある。

[0105] 上記反応（分子内脱水反応）は、空気雰囲気下、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下などのいずれの雰囲気下においても実施することができる。特に、1,4-アンヒドロエリスリトールの選択率向上の観点からは、不活性ガス雰囲気下で実施することが好ましい。また、上記反応（分子内脱水反応）は、常圧下、加圧下、減圧下のいずれにおいても実施することができる。特に、エリスリトールの転化率向上の観点からは、加圧下で実施することが好ましい。例えば、水を溶媒として使用する場合には、加圧下で反応を実施することにより反応温度を100℃以上に高くできるため、エリスリトールの転化率を効率的に高めることができる。

[0106] 上記反応（分子内脱水反応）は、回分形式、半回分形式、連続流通形式などの任意の形式により実施することができる。

[0107] 上記脱水反応工程により、1,4-アンヒドロエリスリトールが生成する。このようにして得られた1,4-アンヒドロエリスリトールは、その後、上記オレフィン化工程における原料として使用されるが、脱水反応工程により得られた反応混合物から公知乃至慣用の方法（例えば、蒸留、吸着、イオン交換、晶析、抽出等）により単離した上で使用することもできるし、上記反応混合物から単離することなく（必要に応じて酸触媒等を取り除いた上で）使用することもできる。

[0108] 本明細書に開示された各々の態様は、本明細書に開示された他のいかなる特徴とも組み合わせることができる。各実施形態における各構成及びそれらの組み合わせ等は、一例であって、本開示の趣旨から逸脱しない範囲内で、適宜、構成の付加、省略、置換、及びその他の変更が可能である。また、本開示に係る各発明は、実施形態や以下の実施例によって限定されることはなく、特許請求の範囲によってのみ限定される。

実施例

[0109] 以下、実施例により本開示の実施形態をさらに具体的に説明する。

[0110] 製造例 1

[触媒 ($\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$) の製造]

硝酸銀 (I) (AgNO_3 、富士フイルム和光純薬株式会社製) 6 mg を、蒸留水 10 mL で希釈した硝酸銀 (I) 水溶液を作製した。また、過レニウム酸アンモニウム (NH_4ReO_4 、三津和化学薬品株式会社製) 29 mg を、20℃の蒸留水 10 mL に溶解させ、過レニウム酸アンモニウム水溶液を作製した。そして、商品名「HS」(酸化セリウム、第一稀元素化学工業株式会社製) を、空気雰囲気下で 600℃、3 時間 (昇温速度 10℃/min) の条件で前焼成を行った。次いで、80℃に加熱した焼成後の酸化セリウム 0.997 g に、液だまりができないように上記硝酸銀 (I) 水溶液を 5 回に分けて全量加え、攪拌して含浸させた。これを乾燥機内にて 110℃で一晩 (12 時間以上) 乾燥させた後、空気雰囲気下で、500℃、3 時間 (昇温速度 10℃/min) の条件で焼成を行った。焼成後、さらに、80℃に加熱しながら、液だまりができないように上記過レニウム酸アンモニウム水溶液を 5 回に分けて全量加え、攪拌して含浸させた。これを乾燥機内にて 110℃で一晩 (12 時間以上) 乾燥させた後、空気雰囲気下で、500℃、3 時間 (昇温速度 10℃/min) の条件で焼成を行った。このようにして、レニウムの担持量が 1 質量%、 $[\text{Ag/Re}] = 0.3$ である触媒 ($\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$) を得た。

[0111] 製造例 2

[触媒 ($\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$) の製造]

硝酸銀 (I) 水溶液の代わりに、テトラクロロ金 (III) 酸四水和物 ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、富士フイルム和光純薬株式会社製) 11 mg を、蒸留水 10 mL で希釈したテトラクロロ金 (III) 酸水溶液を用いたこと、及び酸化セリウムを 0.975 g としたこと以外は製造例 1 と同様にして、レニウムの担持量が 1 重量%、 $[\text{Au/Re}] = 0.3$ である触媒 ($\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$) を得た。

e O₂) を製造した。

[0112] 実施例 1

ガラス製のオートクレーブ用内筒に、スターラーチップと、秤量した製造例 1 で得られた触媒 (R e O_x - A g / C e O₂) 0. 3 g と、エリスリトール 0. 2 5 g とを入れた。上記オートクレーブ用内筒を 1 9 0 m L オートクレーブ (高圧回分式反応装置) に入れ、中蓋をし、パッキンを挟み蓋をして、六角レンチを使って締め、密封した。次いで、オートクレーブの内部に 1 M P a の水素を張り込んだ後に排気して大気圧より少し高圧に戻す操作を 3 回繰り返し、オートクレーブ内の空気を水素で置換した。このオートクレーブに、反応温度で 8 M P a を示すよう、室温で 5. 8 M P a を示すように水素を充填した。

続いて、オートクレーブをマグネットスターラー付加熱装置にセットし、オートクレーブ内部の温度が 1 4 0 °C になるように加熱し、反応温度を 1 4 0 °C に維持しながら 2 5 0 r p m で所定の反応時間攪拌した。反応開始時は、反応温度である 1 4 0 °C よりも 2 °C 低い 1 3 8 °C となった時とした。昇温速度は、昇温時間が 4 0 分程度となるように調節した。

その後、反応器を取り出し、水浴にて 1 0 0 °C 程度まで冷却し、反応器内の気体を全量回収した。さらに、回収した量と同量程度の水素を導入した後、再度、反応器内の気体を全量回収した。

気体の回収後、水浴にて反応器を室温まで冷却し、オートクレーブ内に回収溶媒 (1, 4 - ジオキサン 1 0 g と水 5 g の混合溶液) を添加して液相を回収した。

[0113] 比較例 1

ガラス製のオートクレーブ用内筒に、スターラーチップと、秤量した製造例 1 で得られた触媒 (R e O_x - A g / C e O₂) 0. 3 g と、エリスリトール 0. 2 5 g と、1, 4 - ジオキサン 4 g とを入れたこと以外は、実施例 1 と同様にして操作を行った。

[0114] 実施例 2

製造例1で得られた触媒 ($\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$) 0.3 gに代えて、製造例2で得られた触媒 ($\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$) 0.3 gを用いたこと以外は、実施例1と同様にして操作を行った。

[0115] 比較例2

製造例1で得られた触媒 ($\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$) 0.3 gに代えて、製造例2で得られた触媒 ($\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$) 0.3 gを用いたこと以外は、比較例1と同様にして操作を行った。

[0116] [分析]

(1) 気相分析 (FID-GC)

回収した気体が充填されたガスバッグに内部標準物質としてのジクロロメタン0.1 mLを入れ、ガスクロマトグラフィー (ガスクロマトグラフ装置: 「GC-2025」 (株式会社島津製作所製)、カラム: Rt x 1-PONA、検出器: FID) を用いたFID分析およびGC-MSにより分析した。これより、気相中のエリスリトールおよび各生成物の量を算出した。なお、1, 3-ブタジエンおよび1-ブテンはFID-GC分析により分離できなかったため、下記の気相分析 (GC-MS) により分離を行い、収率および選択率を算出した。上記ガスクロマトグラフィーの詳細条件は以下の通りである。

<FID-GC条件>

カラムサイズ: 内径0.25 mm×長さ100 mm×膜厚0.5 μm

カラム温度: 40°Cで25分間維持後、昇温速度100°C/minで240°Cまで昇温し、12分間維持

気化室温度: 270°C

検出器温度: 300°C

キャリアガス: N_2

GC設定パラメータ

カラム入口圧: 100.0 kPa

カラム流量: 0.44 mL/min

線速度：10.2 cm/sec

全流量：42.8 mL/min

スプリット比：90.0

制御モード：圧力

[0117] (2) 気相分析 (GC-MS)

上記気相分析 (FID-GC) に付したサンプルについて、ガスクロマトグラフィー (ガスクロマトグラフ装置：「GCMS-QP2010 SE」(株式会社島津製作所製)、カラム：Rtx1-PONA) を用いEI法により分析した。分析結果から、1,3-ブタジエンのMSスペクトルである54と1-ブテンのMSスペクトルである56のピークエリア値の面積比を算出し、そのピークエリア値の面積比とFID-GCでのエリア値の合計値とから、気相中の1,3-ブタジエンおよび1-ブテンの量を算出した。上記ガスクロマトグラフィーの詳細条件は以下の通りである。

<GC-MS条件>

カラムサイズ：内径0.25 mm×長さ100 mm×膜厚0.5 μm

カラム温度：40℃で20分間維持後、昇温速度100℃/minで240℃まで昇温し、12分間維持

気化室温度：270℃

検出器温度：300℃

キャリアガス：He

GC設定パラメータ

カラム入口圧：900.0 kPa

カラム流量：4.32 mL/min

線速度：75.0 cm/sec

全流量：396.5 mL/min

スプリット比：90.0

制御モード：圧力

[0118] (3) 液相分析 (FID-GC)

回収した液相に内部標準物質としてのジプロピレングリコールジメチルエーテル 0.1 mL を加え、メンブレンフィルターでろ過して分析用サンプルを作製した。これを、ガスクロマトグラフィー（ガスクロマトグラフ装置：「GC-2014」（株式会社島津製作所製）、カラム：TC-WAX、検出器：FID）を用いた FID 分析および GC-MS により分析した。これより、液相中の各生成物の量を算出した。上記ガスクロマトグラフィーの詳細条件は以下の通りである。

<FID-GC 条件>

カラムサイズ：内径 0.25 mm × 長さ 30 mm × 膜厚 0.25 μ m

カラム温度：50℃で5分間維持後、昇温速度 10℃/min で 230℃まで昇温し、12分間維持

気化室温度：250℃

検出器温度：240℃

キャリアガス：N₂

GC 設定パラメータ

カラム入口圧：75.0 kPa

カラム流量：0.96 mL/min

線速度：25.2 cm/sec

全流量：32.7 mL/min

スプリット比：30.0

制御モード：圧力

[0119] (4) 液相分析 (HPLC)

上記液相分析 (FID-GC) で作製した分析用サンプルを、ジプロピレングリコールジメチルエーテルで 10 倍希釈した。これを、高速液体クロマトグラフィー（「LC-20A」（株式会社島津製作所製）、カラム：Aminex HPLX-87H、移動相：0.01M H₂SO₄ aq.、流速：0.6 mL/min、オーブン温度：50℃）により分析した。これより、液相中のエリスリトールの量を算出した。

[0120] 上記気相分析および上記液相分析により気相および液相に含まれるエリスリトールおよび各生成物の量から、エリスリトールの転化率、生成物の収率および選択率を算出した。実施例1の結果を表1および図1に、比較例1の結果を表2および図2にそれぞれ示す。なお、図1における「2^[a]」は、対比として、比較例1におけるReaction time=2 hの結果を掲載したものである。また、実施例2 (Entry 1~2) および比較例2 (Entry 3) の結果を表3に示す。表3におけるEntry 4は、対比として、実施例1におけるReaction time=2 4hの結果を掲載したものである。

[0121] [表1]

(表1)

Entry	Reaction time [h]	Conversion [%]	1,3-Butadiene		1-Butene		cis-2-Butene		trans-2-Butene		n-Butane		1-Butene-3,4-diol		cis-2-Butene-1,4-diol		Others	
			Yield [%]	Sel. [%]	Yield [%]	Sel. [%]	Yield [%]	Sel. [%]	Yield [%]	Sel. [%]	Yield [%]	Sel. [%]	Yield [%]	Sel. [%]	Yield [%]	Sel. [%]	Yield [%]	Sel. [%]
1	0	11.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	10.7	100.0
2	2	34.8	10.6	38.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	11.9	43.1	4.1	14.8	1.1	3.8
3	4	46.4	18.4	47.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	13.5	34.9	5.8	14.9	1.0	2.6
4	6	72.1	27.5	46.5	0.7	1.2	0.8	1.3	0.8	1.4	0.0	0.0	18.5	31.2	8.1	13.6	2.8	4.8
5	12	93.1	68.4	75.2	0.0	0.0	1.9	2.1	0.0	0.0	0.0	0.0	5.8	6.4	9.5	10.5	5.4	5.9
6	24	98.0	87.8	90.3	1.6	1.6	1.0	1.1	0.8	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	3.0	3.0	3.1
7	48	100.0	52.9	52.9	23.9	23.9	10.1	10.1	10.7	10.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.5	2.5

[0122] [表2]

(表2)

Entry	Reaction time [h]	Conversion [%]	1,3-Butadiene		1-Butene		cis-2-Butene		trans-2-Butene		n-Butane		1-Butene-3,4-diol		cis-2-Butene-1,4-diol		Others	
			Yield [%]	Sel. [%]	Yield [%]	Sel. [%]	Yield [%]	Sel. [%]	Yield [%]	Sel. [%]	Yield [%]	Sel. [%]	Yield [%]	Sel. [%]	Yield [%]	Sel. [%]	Yield [%]	Sel. [%]
1	0	23.9	4.3	18.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	14.5	62.1	4.0	17.0	0.5	2.3
2	2	93.0	41.4	45.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	33.1	36.4	15.2	16.7	1.2	1.3
3	3	99.9	70.5	70.6	4.8	4.8	1.7	1.7	5.4	5.4	0.0	0.0	0.0	0.0	14.4	14.4	3.1	3.1
4	4	100.0	76.1	76.1	8.1	8.1	2.4	2.4	6.0	6.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.1	4.1	3.1	3.1
5	6	100.0	65.9	65.9	16.7	16.7	3.8	3.8	9.1	9.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.5	4.5
6	12	100.0	57.9	57.9	21.4	21.4	5.5	5.5	10.2	10.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.1	5.1
7	24	100.0	46.4	46.4	22.7	22.7	12.5	12.5	12.7	12.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.7	5.7

[0123] [表3]

(表3)

Entry	Solvent	Reaction time [h]	Conversion [%]	Selectivity [%]						
				1,3-Butadiene	1-Butene	cis-2-Butene	trans-2-Butene	1-Butene-3,4-diol	2-Butene-1,4-diol	Others
1	None	48	98	95.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.2
2	None	72	100	79.5	5.4	6.1	5.0	0.0	0.0	4.0
3	1,4-Dioxane	24	99	66.3	0.0	0.0	0.0	20.6	12.3	0.8
4	None	24	98	90.3	1.6	1.1	0.8	0.0	3.0	3.1

[0124] なお、上記実施例および比較例において、転化率は下記式(1)により、収率は下記式(2)により、選択率は下記式(3)により、カーボンバランス(C. B.)を100%と仮定して求めた。なお、実際のC. B.は、9

3～97%であった。

$$\text{転化率 (\%)} = \{ \text{投入基質量 (mol)} - \text{残存基質量 (mol)} \} / \text{投入基質量 (mol)} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{物質 A の収率 (\%)} = \text{物質 A の生成量 (mol)} / \{ \text{生成物の合計量 (mol)} + \text{残存基質量 (mol)} \} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{物質 A の選択率 (\%)} = \text{物質 A の生成量 (mol)} / \text{生成物の合計量 (mol)} \times 100 \quad (3)$$

[0125] 以上のまとめとして、本開示の構成およびそのバリエーションを以下に付記として列挙する。

[付記 1] 隣接する 2 つの炭素原子がヒドロキシ基を有する化合物と水素との反応によりオレフィンを生成させるオレフィン化工程を含み、前記オレフィン化工程における前記隣接する 2 つの炭素原子がヒドロキシ基を有する化合物と水素との反応を、担体と、該担体に担持された、第 6 族元素の酸化物および第 7 族元素の酸化物からなる群より選択された少なくとも一種の酸化物と、前記担体に担持された、銀、イリジウム、および金からなる群より選択された少なくとも一種の金属とを含む触媒の存在下、溶媒を実質的に含有しない条件下で進行させることを特徴とする、オレフィンの製造方法。

[付記 2] 前記隣接する 2 つの炭素原子がヒドロキシ基を有する化合物は前記反応の条件下において液体であり、前記オレフィン は前記反応の条件下において気体である、付記 1 に記載のオレフィンの製造方法。

[付記 3] 前記隣接する 2 つの炭素原子がヒドロキシ基を有する化合物は隣接する 2 つの炭素原子がヒドロキシ基を有する構造を 2 組以上有する化合物を含み、前記オレフィンとして、前記 2 組以上の前記隣接する 2 つの炭素原子同士全てが炭素-炭素二重結合を形成しているオレフィンを製造する、付記 1 に記載のオレフィンの製造方法。

[付記 4] 前記隣接する 2 つの炭素原子がヒドロキシ基を有する化合物は隣接する 2 つの炭素原子がヒドロキシ基を有する構造を 2 組有する化合物を含み、前記オレフィンとしてジエンを製造する、付記 1 に記載のオレフィンの

製造方法。

〔付記 5〕 前記隣接する 2 つの炭素原子がヒドロキシ基を有する化合物は隣接する 2 つの炭素原子がヒドロキシ基を有する構造を隣接して 2 組有する化合物を含み、前記オレフィンとしてジエンを製造する、付記 1 に記載のオレフィンの製造方法。

〔付記 6〕 前記隣接する 2 つの炭素原子がヒドロキシ基を有する化合物はエリスリトールを含み、前記オレフィンとして 1, 3-ブタジエンを製造する、付記 1 に記載のオレフィンの製造方法。

〔付記 7〕 前記オレフィン化工程において、前記オレフィンを選択率 70% 以上（好ましくは 80% 以上）で製造する、付記 1～6 のいずれか 1 つに記載のオレフィンの製造方法。

〔付記 8〕 前記第 6 族元素の酸化物および第 7 族元素の酸化物からなる群より選択された少なくとも一種の酸化物が酸化レニウムを含む、付記 1～7 のいずれか 1 つに記載のオレフィンの製造方法。

〔付記 9〕 前記担体が、酸化セリウム、シリカ、マグネシア、酸化亜鉛、アルミナ、ジルコニア、およびチタニアからなる群より選択された少なくとも一種の無機酸化物（好ましくは酸化セリウム）である付記 1～8 のいずれか 1 つに記載のオレフィンの製造方法。

〔付記 10〕 前記触媒は、前記担体と、前記担体に担持された、第 6 族元素の酸化物及び第 7 族元素の酸化物からなる群より選択された少なくとも一種の酸化物の膜と、前記担体に担持された、銀、イリジウム、及び金からなる群より選択された少なくとも一種の金属の膜とを備える、付記 1～9 のいずれか 1 つに記載のオレフィンの製造方法。

[0126] 〔付記 11〕 前記触媒は、前記担体上に、前記金属の膜と、前記酸化物の膜とをこの順に備える、付記 10 に記載のオレフィンの製造方法。

〔付記 12〕 前記オレフィン化工程における反応時間が 10～60 時間である付記 1～11 のいずれか 1 つに記載のオレフィンの製造方法。

〔付記 13〕 前記オレフィン化工程における反応温度が 50～250℃であ

る付記 1 ～ 1 2 のいずれか 1 つに記載のオレフィンの製造方法。

〔付記 1 4〕前記オレフィン化工程における原料混合物中の溶媒の含有割合が、前記隣接する 2 つの炭素原子がヒドロキシ基を有する化合物の総量（100 質量部）に対して、0.1 質量部以下（好ましくは 0.05 質量部以下、より好ましくは 0.01 質量部以下）である、付記 1 ～ 1 3 のいずれか 1 つに記載のオレフィンの製造方法。

〔付記 1 5〕水および有機溶媒（例えば、アルコール、スルホキシド、アミド、エーテル、エステル、ケトン、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素）を実質的に含有しない条件下で前記オレフィン化工程における前記反応を進行させる、付記 1 ～ 1 4 のいずれか 1 つに記載のオレフィンの製造方法。

〔付記 1 6〕隣接する 2 つの炭素原子がヒドロキシ基を有する化合物と水素との反応によりオレフィンを生成させる反応に用いられる触媒であって、

担体と、前記担体に担持された、第 6 族元素の酸化物及び第 7 族元素の酸化物からなる群より選択された少なくとも一種の酸化物の膜と、前記担体に担持された、銀、イリジウム、及び金からなる群より選択された少なくとも一種の金属の膜とを備えることを特徴とするオレフィン化反応用触媒。

〔付記 1 7〕前記担体上に、前記金属の膜と、前記酸化物の膜とをこの順に備える、付記 1 6 に記載のオレフィン化反応用触媒。

〔付記 1 8〕前記第 6 族元素の酸化物および第 7 族元素の酸化物からなる群より選択された少なくとも一種の酸化物が酸化レニウムを含む、付記 1 6 または 1 7 に記載のオレフィン化反応用触媒。

〔付記 1 9〕前記担体が、酸化セリウム、シリカ、マグネシア、酸化亜鉛、アルミナ、ジルコニア、およびチタニアからなる群より選択された少なくとも一種の無機酸化物（好ましくは酸化セリウム）である付記 1 6 ～ 1 8 のいずれか 1 つに記載のオレフィン化反応用触媒。

産業上の利用可能性

[0127] 本開示のオレフィンの製造方法並びに触媒は隣接ジオールを原料としたオ

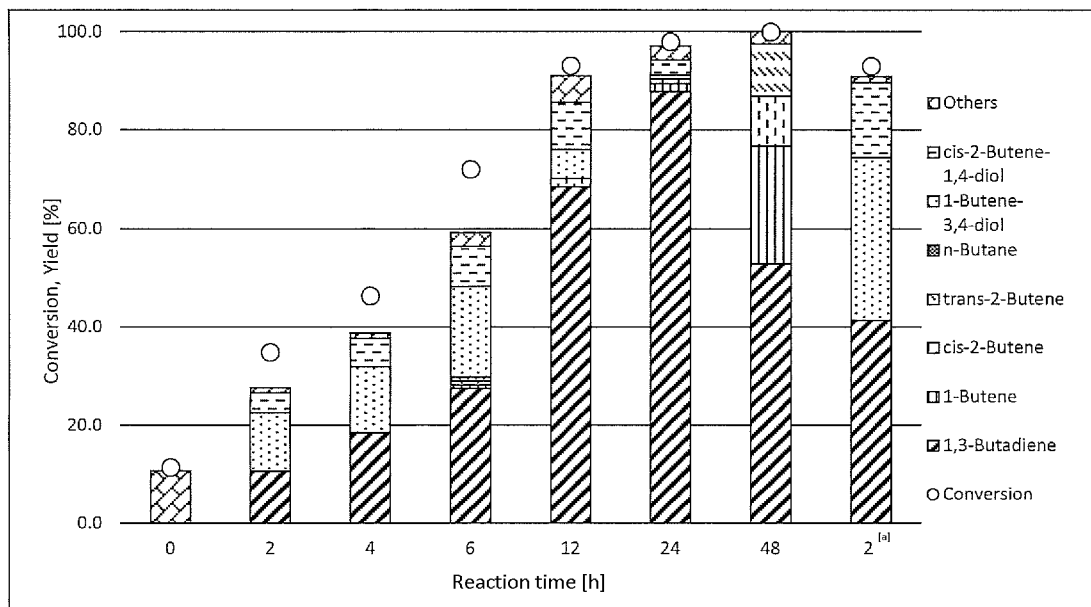
レフィンの製造に用いることができる。

請求の範囲

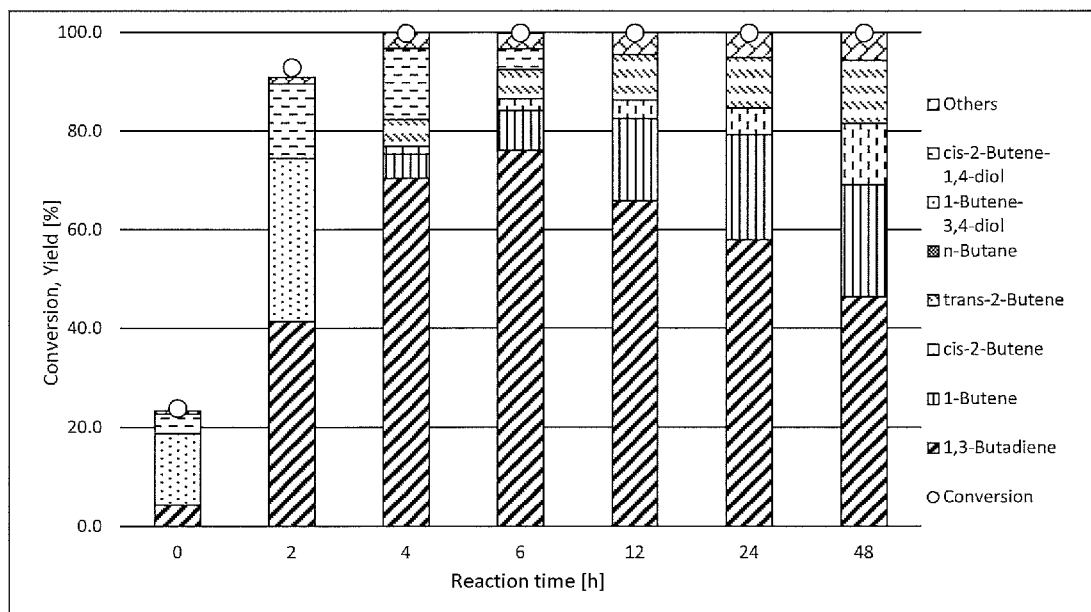
- [請求項1] 隣接する2つの炭素原子がヒドロキシ基を有する化合物と水素との反応によりオレフィンを生成させるオレフィン化工程を含み、前記オレフィン化工程における前記隣接する2つの炭素原子がヒドロキシ基を有する化合物と水素との反応を、担体と、該担体に担持された、第6族元素の酸化物および第7族元素の酸化物からなる群より選択された少なくとも一種の酸化物と、前記担体に担持された、銀、イリジウム、および金からなる群より選択された少なくとも一種の金属とを含む触媒の存在下、溶媒を実質的に含有しない条件下で進行させることを特徴とする、オレフィンの製造方法。
- [請求項2] 前記隣接する2つの炭素原子がヒドロキシ基を有する化合物は前記反応の条件下において液体であり、前記オレフィン は前記反応の条件下において気体である、請求項1に記載のオレフィンの製造方法。
- [請求項3] 前記隣接する2つの炭素原子がヒドロキシ基を有する化合物は隣接する2つの炭素原子がヒドロキシ基を有する構造を2組以上有する化合物を含み、前記オレフィンとして、前記2組以上の前記隣接する2つの炭素原子同士全てが炭素-炭素二重結合を形成しているオレフィンを製造する、請求項1に記載のオレフィンの製造方法。
- [請求項4] 前記隣接する2つの炭素原子がヒドロキシ基を有する化合物は隣接する2つの炭素原子がヒドロキシ基を有する構造を2組有する化合物を含み、前記オレフィンとしてジエンを製造する、請求項1に記載のオレフィンの製造方法。
- [請求項5] 前記隣接する2つの炭素原子がヒドロキシ基を有する化合物はエリスリトールを含み、前記オレフィンとして1, 3-ブタジエンを製造する、請求項1に記載のオレフィンの製造方法。
- [請求項6] 前記オレフィン化工程において、前記オレフィンを選択率70%以上で製造する、請求項1～5のいずれか1項に記載のオレフィンの製造方法。

- [請求項7] 前記第6族元素の酸化物および第7族元素の酸化物からなる群より選択された少なくとも一種の酸化物が酸化レニウムを含む、請求項1～6のいずれか1項に記載のオレフィンの製造方法。
- [請求項8] 前記担体が、酸化セリウム、シリカ、マグネシア、酸化亜鉛、アルミナ、ジルコニア、およびチタニアからなる群より選択された少なくとも一種の無機酸化物である請求項1～7のいずれか1項に記載のオレフィンの製造方法。
- [請求項9] 前記触媒は、前記担体と、前記担体に担持された、第6族元素の酸化物及び第7族元素の酸化物からなる群より選択された少なくとも一種の酸化物の膜と、前記担体に担持された、銀、イリジウム、及び金からなる群より選択された少なくとも一種の金属の膜とを備える、請求項1～8のいずれか1項に記載のオレフィンの製造方法。
- [請求項10] 前記オレフィン化工程における反応時間が10～60時間である請求項1～9のいずれか1項に記載のオレフィンの製造方法。
- [請求項11] 前記オレフィン化工程における反応温度が50～250℃である請求項1～10のいずれか1項に記載のオレフィンの製造方法。
- [請求項12] 隣接する2つの炭素原子がヒドロキシ基を有する化合物と水素との反応によりオレフィンを生成させる反応に用いられる触媒であって、
担体と、前記担体に担持された、第6族元素の酸化物及び第7族元素の酸化物からなる群より選択された少なくとも一種の酸化物の膜と、前記担体に担持された、銀、イリジウム、及び金からなる群より選択された少なくとも一種の金属の膜とを備えることを特徴とするオレフィン化反応用触媒。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/033896

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J 23/68 (2006.01)i; C07B 61/00 (2006.01)i; C07C 1/20 (2006.01)i; C07C 11/167 (2006.01)i FI: B01J23/68 Z; C07B61/00 300; C07C1/20; C07C11/167 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) B01J21/00-38/74; C07B61/00; C07C1/20-1/247; C07C11/00-11/30 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS/REGISTRY (STN)														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>株式会社ダイセル, 令和元年度脱炭素社会を支えるプラスチック等資源循環システム構築実証事業 バイオマスからC4化成品製造に関する実証事業 報告書, 国立国会図書館 インターネット資料収集保存事業, [online], 30 March 2020, [retrieval date 27 October 2021], Internet: <URL: https://warp.da.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/11518682/www.env.go.jp/recycle/R01_003_Daice1.pdf>, in particular, see abstract, (pp. 2-6), table of contents (pp. 7-8), chapter 2 (pp. 14-73), chapter 7 (pp. 155-156) page 3, lines 16-19, page 4, lines 25-30, page 24, lines 1-25, page 28, lines 1 to page 29, line 16, page 155, lines 11-15, fig. 2.11 to 2.13, (DAICEL CORP. Web Archiving Project.), non-official translation (2019 demonstration project for constructing system of recycling resources such as plastics that supports a decarbonized society. The report for a demonstration project on manufacturing C4 chemical products from biomass.)</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2017-051941 A (DAICEL CORP) 16 March 2017 (2017-03-16) entire text, all drawings</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2017-057179 A (SHOWA SHELL SEKIYU) 23 March 2017 (2017-03-23) entire text, all drawings</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	株式会社ダイセル, 令和元年度脱炭素社会を支えるプラスチック等資源循環システム構築実証事業 バイオマスからC4化成品製造に関する実証事業 報告書, 国立国会図書館 インターネット資料収集保存事業, [online], 30 March 2020, [retrieval date 27 October 2021], Internet: <URL: https://warp.da.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/11518682/www.env.go.jp/recycle/R01_003_Daice1.pdf >, in particular, see abstract, (pp. 2-6), table of contents (pp. 7-8), chapter 2 (pp. 14-73), chapter 7 (pp. 155-156) page 3, lines 16-19, page 4, lines 25-30, page 24, lines 1-25, page 28, lines 1 to page 29, line 16, page 155, lines 11-15, fig. 2.11 to 2.13, (DAICEL CORP. Web Archiving Project.), non-official translation (2019 demonstration project for constructing system of recycling resources such as plastics that supports a decarbonized society. The report for a demonstration project on manufacturing C4 chemical products from biomass.)	1-12	A	JP 2017-051941 A (DAICEL CORP) 16 March 2017 (2017-03-16) entire text, all drawings	1-12	A	JP 2017-057179 A (SHOWA SHELL SEKIYU) 23 March 2017 (2017-03-23) entire text, all drawings	1-12
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	株式会社ダイセル, 令和元年度脱炭素社会を支えるプラスチック等資源循環システム構築実証事業 バイオマスからC4化成品製造に関する実証事業 報告書, 国立国会図書館 インターネット資料収集保存事業, [online], 30 March 2020, [retrieval date 27 October 2021], Internet: <URL: https://warp.da.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/11518682/www.env.go.jp/recycle/R01_003_Daice1.pdf >, in particular, see abstract, (pp. 2-6), table of contents (pp. 7-8), chapter 2 (pp. 14-73), chapter 7 (pp. 155-156) page 3, lines 16-19, page 4, lines 25-30, page 24, lines 1-25, page 28, lines 1 to page 29, line 16, page 155, lines 11-15, fig. 2.11 to 2.13, (DAICEL CORP. Web Archiving Project.), non-official translation (2019 demonstration project for constructing system of recycling resources such as plastics that supports a decarbonized society. The report for a demonstration project on manufacturing C4 chemical products from biomass.)	1-12												
A	JP 2017-051941 A (DAICEL CORP) 16 March 2017 (2017-03-16) entire text, all drawings	1-12												
A	JP 2017-057179 A (SHOWA SHELL SEKIYU) 23 March 2017 (2017-03-23) entire text, all drawings	1-12												
☒ 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 29 October 2021		Date of mailing of the international search report 16 November 2021												
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/033896**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-275029 A (UNIV OF TSUKUBA) 26 November 2009 (2009-11-26) entire text	1-12
A	JP 2015-003892 A (UBE INDUSTRIES) 08 January 2015 (2015-01-08) entire text	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/033896

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2017-051941	A	16 March 2017	(Family: none)	
JP	2017-057179	A	23 March 2017	(Family: none)	
JP	2009-275029	A	26 November 2009	(Family: none)	
JP	2015-003892	A	08 January 2015	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01J 23/68(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; C07C 1/20(2006.01)i; C07C 11/167(2006.01)i FI: B01J23/68 Z; C07B61/00 300; C07C1/20; C07C11/167		
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）） B01J21/00-38/74; C07B61/00; C07C1/20-1/247; C07C11/00-11/30 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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） CAplus/REGISTRY (STN)		
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	株式会社ダイセル、令和元年度脱炭素社会を支えるプラスチック等資源循環システム構築実証事業 バイオマスからC4化成品製造に関する実証事業 報告書、国立国会図書館インターネット資料収集保存事業、[online], 2020.03.30, [検索日 2021.10.27], インターネット: <URL: https://warp.da.ndl.go.jp/info:ndl.jp/pid/11518682/www.env.go.jp/recycle/R01_003_Daicel.pdf>, 特に、要約(pp.2-6), 目次(pp.7-8), 第2章(pp14-73), 第7章(pp.155-156)参照。 第3頁16-19行, 第4頁25-30行, 第24頁1-25行, 第28頁1行-第29頁16行, 第155頁11-15行, 図2.11-2.13	1-12
A	JP 2017-051941 A (株式会社ダイセル) 16.03.2017 (2017 - 03 - 16) 全文, 全図	1-12
A	JP 2017-057179 A (昭和シェル石油株式会社) 23.03.2017 (2017 - 03 - 23) 全文, 全図	1-12
A	JP 2009-275029 A (国立大学法人 筑波大学) 26.11.2009 (2009 - 11 - 26) 全文	1-12
A	JP 2015-003892 A (宇部興産株式会社) 08.01.2015 (2015 - 01 - 08) 全文	1-12
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 29.10.2021		国際調査報告の発送日 16.11.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 佐藤 慶明 4G 1189 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/033896

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2017-051941	A	16.03.2017	(ファミリーなし)	
JP	2017-057179	A	23.03.2017	(ファミリーなし)	
JP	2009-275029	A	26.11.2009	(ファミリーなし)	
JP	2015-003892	A	08.01.2015	(ファミリーなし)	