

(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
2010年8月19日(19.08.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/092850 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 2/76 (2006.01) C07C 15/04 (2006.01)
B01J 29/48 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
B01J 38/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/050378
- (22) 国際出願日: 2010年1月15日(15.01.2010)
- (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 2009-029703 2009年2月12日(12.02.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社明電舎(MEIDENSHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大崎2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 馬 洪涛(MA, Hongtao). 小川 裕治(OGAWA, Yuji).
- (74) 代理人: 橋本 剛, 外(HASHIMOTO, Takeshi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町1番29号 掖済会ビル S H I G A 内外国特許事務所内 Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

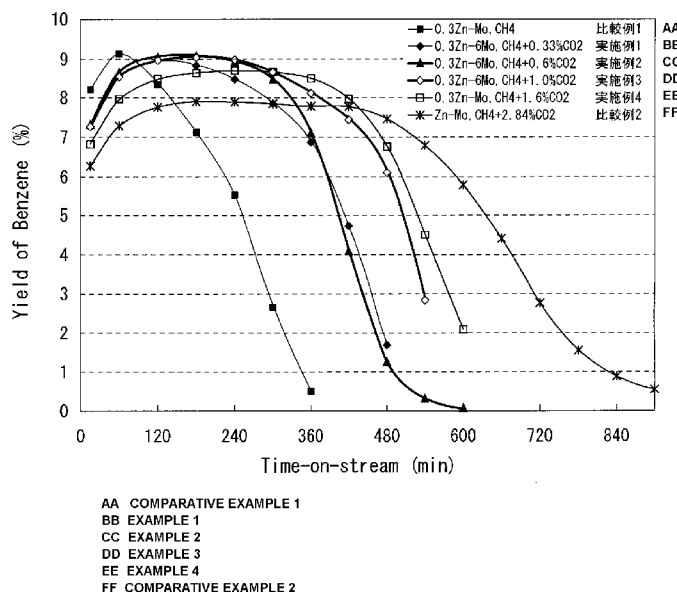
添付公開書類:

- 国際調査報告(条約第21条(3))
- 補正された請求の範囲及び説明書(条約第19条(1))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AROMATIC HYDROCARBON

(54) 発明の名称: 芳香族炭化水素製造方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a method for producing an aromatic hydrocarbon, wherein an aromatic hydrocarbon is stably produced for a long time by catalytically reacting a lower hydrocarbon with a catalyst, while maintaining a high aromatic hydrocarbon production yield. Specifically disclosed is a method for producing an aromatic hydrocarbon, which comprises a reaction step wherein an aromatic hydrocarbon is obtained by catalytically reacting a lower hydrocarbon with a catalyst, and a regeneration step wherein the catalyst used in the reaction step is regenerated, and repeats the reaction step and the regeneration step. In the reaction step, carbon dioxide is added to the lower hydrocarbon in an amount of 0.33-1.6% relative to the volume of the lower hydrocarbon.

(57) 要約: 【課題】低級炭化水素を触媒と接触反応させて芳香族炭化水素を製造する際、高い芳香族炭化水素収率を維持しつつ、長時間安定して芳香族炭化水素を製造する。【解決手段】低級炭化水素を触媒と接触反応させて芳香族炭化水素を得る反応工程と、前記反応工程で使用された触媒を再生する再生工程を備え、前記反応工程と前記再生工程を繰り返すことにより芳香族炭化水素を製造する方法において、前記反応工程では、前記低級炭化水素に該低級炭化水素の体積量の0.33~1.6%となるように二酸化炭素を添加する。

生工程を繰り返すことにより芳香族炭化水素を製造する方法において、前記反応工程では、前記低級炭化水素に該低級炭化水素の体積量の0.33~1.6%となるように二酸化炭素を添加する。

明 細 書

発明の名称：芳香族炭化水素製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、メタン、エタン、プロパン等の低級炭化水素からベンゼン等の芳香族化合物と水素を効率的に製造する方法に関するものである。特に、触媒を用いて低級炭化水素からベンゼン等の芳香族化合物を効率的に生産する方法に係る。

背景技術

[0002] 従来、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族化合物は主にナフサから製造されている。また、ナフタレン類の製造方法としては石炭などの溶剤抽出法、天然ガスやアセチレンなどのガス熱分解法などの非触媒方法が採られている。

[0003] しかし、これら従来法ではベンゼン及びナフタレン類は石炭やアセチレンなどの原料に対して数パーセントしか得られず、また副生芳香族化合物や炭化水素、タールや非溶解性の炭素残留物が多く、問題点を有している。また、石炭などの溶剤抽出法では多量の有機溶剤を必要とする難点もある。

[0004] 水素ガスの製造法としては、天然ガスやナフサの水蒸気改質法が主流であるが、900℃程度の高温を必要とし、また改質温度を維持するために多量の原料を燃焼させ、また触媒の活性低下を防ぐために理論必要量の3～4倍の水蒸気を使用しており、多量のエネルギーを消費する。さらに、改質・燃焼生成物として地球温暖化物質である二酸化炭素が多量に発生する等の問題点がある。

[0005] 一方、低級炭化水素、特にメタンからベンゼン及びナフタレン等の芳香族炭化水素と水素を製造する方法としては、酸素ガスが存在しない系で、触媒上でメタンを直接分解させる方法いわゆるメタンの直接転換法が知られており（例えば、特許文献1～4）、この場合の触媒としてはH Z S M-5ゼオライトに担持されたモリブデン、レニウム等が有効とされている（例えば、

非特許文献 1、2)。これらの触媒を使用した場合でも、炭素析出による触媒活性の著しい低下やメタン転化率が低いという解決すべき問題を有している。

- [0006] 上記問題の解決策として、特許文献 1 では、メタンやエタン等の低級炭化水素から芳香族化合物と水素を製造する方法において、反応させる気体に CO_2 又は CO を添加することで副反応の炭素析出を抑制し、反応による触媒活性の低下を低減している。また、特許文献 2～4 では、低級炭化水素の接触反応と、触媒再生反応を交互に繰り返すことにより、安定的に芳香族炭化水素と水素を製造している。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献 1：特許第 3 7 4 5 8 8 5 号公報
特許文献 2：特許第 3 9 8 5 0 3 8 号公報
特許文献 3：特開 2 0 0 8－2 6 6 2 4 4 号公報
特許文献 4：特開 2 0 0 8－3 0 2 2 9 1 号公報

非特許文献

- [0008] 非特許文献 1：JOURNAL OF CATALYSIS、1999、Volume 182、p. 92－103
非特許文献 2：JOURNAL OF CATALYSIS、2000、Volume 190、p. 276－283

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 特許文献 1 によると、メタンを触媒に接触させて芳香族炭化水素を得る反応を長時間安定的に行わせるためには、高い濃度の CO_2 や CO の添加が必要である。
- [0010] しかしながら、過剰に CO_2 や CO を添加すると芳香族化反応が阻害され、芳香族炭化水素の収率が低下するという問題があった。

- [0011] 一方、 CO_2 や CO を添加しない場合は、初期においては非常に高いベンゼン転化率となるが、炭素析出反応も激しくおこり、わずかな時間で触媒の活性がなくなってしまう。
- [0012] 反応工程で触媒上に析出したコークは再生工程にて取り除くことができるが、反応時間によっては比較的短時間の再生工程では取り除くことが困難となる難除去性コークが発生する。この難除去性コークが蓄積していった場合、反応工程と再生工程を繰り返してもベンゼン収率が初めの水準に回復せず漸次減少していつてしまう。このような難除去性コークを取り除くには、例えば特許文献4のように、長時間を要する再生工程が必要となる。
- [0013] したがって、本発明は、低級炭化水素を触媒と接触反応させて芳香族炭化水素を製造する方法において、芳香族炭化水素の収率を高く維持し、反応工程と触媒の再生工程を繰り返しても芳香族炭化水素の収率が低下しない方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

- [0014] 上記目的を達成する本発明の芳香族炭化水素製造方法は、低級炭化水素を触媒と接触反応させて芳香族炭化水素を得る反応工程と、前記反応工程で使用された触媒を再生する再生工程を繰り返すことにより芳香族炭化水素を製造する方法において、前記反応工程では、前記低級炭化水素に該低級炭化水素の体積量の0.33～1.6%となるように二酸化炭素を添加したことを特徴とする。
- [0015] そして、前記反応工程で生成されるベンゼンの収率に基づいて、前記反応工程から前記再生工程に切り替えることができる。また、前記反応工程の反応時間は、5時間以内であればよい。
- [0016] 前記再生工程は、前記触媒を水素と接触させることにより行うことができる。

発明の効果

- [0017] 以上の発明によれば、低級炭化水素を触媒と接触反応させて芳香族炭化水素を製造する際、高い芳香族炭化水素収率を維持しつつ、長時間安定して芳

香族炭化水素を製造することができる。

図面の簡単な説明

- [0018] [図1]触媒反応を連続して行った場合のベンゼン収率の時間変化を示す図。
- [図2]実施例5に係る条件で、触媒反応工程と再生工程を繰り返した場合のベンゼン収率の時間変化を示す図。
- [図3]実施例6に係る条件で、触媒反応工程と再生工程を繰り返した場合のベンゼン収率の時間変化を示す図。
- [図4]実施例7に係る条件で、触媒反応工程と再生工程を繰り返した場合のベンゼン収率の時間変化を示す図。

発明を実施するための形態

- [0019] 本発明は、低級炭化水素を触媒の存在下で反応させて芳香族炭化水素を製造する方法に係る発明であり、反応時に過剰とならない量の炭酸ガスを添加し、一定時間ごとに再生ガスに切り替えて触媒を再生させることを特徴としている。反応時に過剰とならない量の炭酸ガスを添加することにより著しい炭素（コーク）析出の発生を抑えつつ、一定時間ごとに再生ガスに切り替えて触媒反応を行わせることで、難除去性コークが蓄積することなく、高収率を維持したまま長時間反応を行わせるものである。
- [0020] 本発明の芳香族炭化水素を製造する方法で使用する反応器は、固定床反応器あるいは流動床反応器などが例示される。
- [0021] 反応温度は、 $600^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $700^{\circ}\text{C}\sim 850^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $750^{\circ}\text{C}\sim 830^{\circ}\text{C}$ である。
- [0022] 反応圧力は、 $0.1\sim 0.9\text{MPa}$ 、好ましくは $0.1\sim 0.5\text{MPa}$ である。
- [0023] 原料投入量は、触媒量に対する重量時間空間速度（WHSV）で、 $150\sim 70000\text{[ml/g-MFI/h]}$ 、好ましくは $500\sim 30000\text{[ml/g-MFI/h]}$ 、より好ましくは $1400\sim 14000\text{[ml/g-MFI/h]}$ である。
- [0024] ゼオライト系触媒は、触媒活性を有するゼオライト触媒であれば特に限定

されず、例えば、モルデナイト、エリオナイト、フェリエライト、モービル社から市販されている「ZSM-5」、「ZSM-4」、「ZSM-8」、「ZSM-11」、「ZSM-12」、「ZSM-20」、「ZSM-40」、「ZSM-35」、「ZSM-48」等のゼオライト系触媒が使用できる。また、「MCM-41」、「MCM-48」、「MCM-50」、「FSM-16」、「M41S」等の所謂メソポーラスゼオライト等の結晶性アルミノシリケート、あるいはポロシリケート、ガロシリケート、フェロアルミノシリケート、チタノシリケート等の異元素含有ゼオライト等、公知のゼオライト系触媒が使用できる。これらゼオライト系触媒の中で、オレフィンの水和反応に適しているのは、ペンタシル構造を有する結晶性アルミノシリケート、ガロシリケートである。

- [0025] ゼオライト系触媒は、通常プロトン交換型（H型）のものが用いられる。また、プロトンの一部がNa、K、Li等のアルカリ金属、Mg、Ca、Sr等のアルカリ土類元素、Fe、Co、Ni、Ru、Pd、Pt、Zr、Ti等の遷移金属元素から選ばれた少なくとも一種のカチオンで交換されていてもよい。また、ゼオライト系触媒が、Ti、Zr、Hf、Cr、Mo、W、Th、Cu、Ag等を適量含有していてもよい。
- [0026] ゼオライト系触媒の形態に格別の制約はなく、粉末状、顆粒状等任意の形状のものを用いればよい。また、担体あるいはバインダーとして、アルミナ、チタニア、シリカ、粘土質化合物等を使用してもよい。
- [0027] ゼオライト系触媒は、シリカ、アルミナ、粘土等のバインダーを添加して、ペレット状若しくは押出品に成型して使用してもよい。
- [0028] なお、本発明において、低級炭化水素とは、少なくとも50%、好ましくは70%以上の重量%のメタンを含有し、その他炭素数が2～6の飽和及び不飽和炭化水素が含まれているものを意味する。これら炭素数が2～6の飽和及び不飽和炭化水素の例としては、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、n-ブタン、イソブタン、n-ブテン及びイソブテン等が例示できる。

[0029] 以下、実施例により、さらに詳細に説明する。

実施例

[0030] メタロシリケート担体としてH型ZSM-5ゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$) を用い、以下の調製方法により低級炭化水素芳香族化触媒 (以下、触媒という) を作製した。

[0031] イオン交換水2000mlに所定量のモリブデン酸アンモニウム及び硝酸亜鉛を溶解させた水溶液に、シラン処理後のHZSM-5を400g加え、室温にて3時間攪拌し、HZSM-5に亜鉛及びモリブデンを含浸担持した。亜鉛とモリブデンは、モル比で0.3:1となるようにHZSM-5上に担持した。

[0032] 得られた亜鉛／モリブデン担持ZSM-5 (Zn (1.23wt%) / Mo (6wt%) / HZSM-5) を乾燥後、550℃で8時間焼成し、触媒粉末を得た。さらに、この触媒粉末に無機結合剤を加えてペレット状に押し出し成型、焼成を行い触媒とした。

[0033] 得られた触媒を用いて、低級炭化水素から芳香族炭化水素を製造する試験を行った。触媒の評価は、流通させた低級炭化水素に対するベンゼンの収率で評価した。ベンゼンの収率は以下のように定義する。

$$\text{ベンゼン収率 (\%)} = \{ (\text{生成したベンゼン量 (mol)}) / (\text{メタン改質反応に供されたメタン量 (mol)}) \} \times 100$$

以下に、各試験において共通の反応条件を以下に示す。

反応温度：780℃

圧力：0.15MPa

重量時間空間速度 (WHSV)：3000ml / g-MFI / h

触媒の前処理は、触媒を空気気流下550℃まで昇温し、2時間維持した後、メタン20%：水素80%の前処理ガスに切り替えて、700℃まで昇温し、3時間維持した。その後、反応ガスに切り替えて所定の温度 (780℃) まで昇温し触媒の評価を行った。

[0034] 分析は、水素、アルゴン、メタンはTCD-GCで分析し、ベンゼン、ト

ルエン、キシレン、ナフタレン等の芳香族炭化水素はF I D－G Cで分析した。

[0035] 図1は、比較例1、2及び実施例1～4のように反応ガスの条件を変化させた場合において、触媒反応を連続して行った場合のベンゼン収率の時間変化を示す図である。比較例1、2及び実施例1～4の反応ガスの条件を以下に示す。

[0036] 比較例1では、反応時に前記反応ガスとして、メタン100（体積％）に対して二酸化炭素の添加せずに反応を行い、前記分析結果の経時時間観察をした。

[0037] 実施例1では、反応時に前記反応ガスとして、メタン100（体積％）に対して二酸化炭素を0.33（体積％）添加して反応を行い、前記分析結果の経時時間観察をした。

[0038] 実施例2では、反応時に前記反応ガスとして、メタン100（体積％）に対して二酸化炭素を0.6（体積％）添加して反応を行い、前記分析結果の経時時間観察をした。

[0039] 実施例3では、反応時に前記反応ガスとして、メタン100（体積％）に対して二酸化炭素を1.0（体積％）添加して反応を行い、前記分析結果の経時時間観察をした。

[0040] 実施例4では、反応時に前記反応ガスとして、メタン100（体積％）に対して二酸化炭素を1.6（体積％）添加して反応を行い、前記分析結果の経時時間観察をした。

[0041] 比較例2では、反応時に前記反応ガスとして、メタン100（体積％）に対して二酸化炭素を2.84（体積％）添加反応を行い、前記分析結果の経時時間観察をした。

[0042] 図1より明らかなように、比較例1では、ベンゼン収率が高い。しかし、反応時間が経過することによるベンゼン収率の低下が著しい。

[0043] 実施例1～4では、ベンゼン収率は比較例1と変わらず、二酸化炭素の添加量が増加するほど触媒安定性が向上している。特に、二酸化炭素の添加量

が0.6体積%（実施例2）、1.0体積%（実施例3）で顕著な効果がみられる。高いベンゼン収率が維持される反応時間は5時間程度であるので、この反応時間範囲で芳香族炭化水素製造反応と触媒再生反応を繰り返せばよいことが確認できる。

[0044] 一方、比較例2より明らかなように、二酸化炭素の添加量が増加すると、触媒の安定性は向上するものの、ベンゼン収率が低下している。これは、余剰の二酸化炭素により、芳香族化反応が抑制されたものと考えられる。

[0045] 図2～4は、それぞれ実施例5～7に係る条件で、触媒反応工程と再生工程を繰り返した場合のベンゼン収率の時間変化を示す図である。それぞれの条件を以下に示す。

[0046] 実施例5では反応時に前記反応ガスとして、メタン100（体積%）に対して二酸化炭素を0.8（体積%）を添加して2時間反応を行い、その後水素ガスに切り替えて2時間再生を行った。この反応と再生を交互に切り替えて、芳香族炭化水素を連続的に製造し前記分析結果の経時時間観察をした。

[0047] 実施例6では反応時に前記反応ガスとして、メタン100（体積%）に対して二酸化炭素を1.0（体積%）を添加して0.5時間反応を行い、その後水素ガスに切り替えて0.5時間再生を行った。この反応と再生を交互に切り替えて、芳香族炭化水素を連続的に製造し前記分析結果の経時時間観察をした。

[0048] 実施例7では反応時に前記反応ガスとして、メタン100（体積%）に対して二酸化炭素を1.2（体積%）を添加して1時間反応を行い、その後水素ガスに切り替えて1時間再生を行った。この反応と再生を交互に切り替えて、芳香族炭化水素を連続的に製造し前記分析結果の経時時間観察をした。

[0049] 図2～4に示すように、反応ガスに二酸化炭素をメタン100（体積%）に対して、0.8～1.2（体積%）添加することにより、高いベンゼン収率を維持したまま何度も繰り返し連続的に芳香族炭化水素製造反応ができることがわかる。つまり、反応と再生のサイクルを繰り返しても、炭素析出の影響を受けずに芳香族炭化水素を製造すること可能であることがわかる。

- [0050] また、反応と再生の切替え時間は、収率が最も安定している時間以内（図 1 の実施例 2、3 では 5 時間程度）が望ましく、特に 2 時間以内で切り替えて触媒反応を行えば、その切替え時間の間隔を問わず、触媒の再生が可能であることがわかる。
- [0051] 以上のように、本発明の低級炭化水素を触媒と接触反応させて芳香族化合物と水素を製造する方法によれば、難除去性コークが蓄積することを防止できるので、高いベンゼン収率（触媒活性）を維持しつつ、長時間製造反応を行うことが可能である。
- [0052] したがって、触媒反応工程と触媒再生工程を頻繁に変えずに芳香族炭化水素を製造することが可能となる。さらに、触媒反応工程と触媒再生工程を繰り返しても、ベンゼン収率が低下しない。
- [0053] また、反応ガスに添加される二酸化炭素の量は、メタン 100（体積％）に対して、0.33～1.6（体積％）、望ましくは 0.6～1.2（体積％）、さらに望ましくは 0.8～1.2（体積％）であるとよい。
- [0054] なお、本発明は、実施例に限定されるものではなく、反応条件及び触媒（担持する金属の種類や担持量）等は適宜選択可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 低級炭化水素を触媒と接触反応させて芳香族炭化水素を得る反応工程と、前記反応工程で使用された触媒を再生する再生工程を繰り返すことにより芳香族炭化水素を製造する方法において、
前記反応工程では、前記低級炭化水素に該低級炭化水素の体積量の0.33～1.6%となるように二酸化炭素を添加したことを特徴とする芳香族炭化水素製造方法。
- [請求項2] 前記反応工程で生成されるベンゼンの収率に基づいて、前記反応工程から前記再生工程に切り替えることを特徴とする請求項1に記載の芳香族炭化水素製造方法。
- [請求項3] 前記反応工程の反応時間は、5時間以内であることを特徴とする請求項2に記載の芳香族炭化水素製造方法。
- [請求項4] 前記再生工程は、前記触媒を水素と接触させることにより行うことを特徴とする請求項1から請求項3のうちいずれか1項に記載の芳香族炭化水素製造方法。

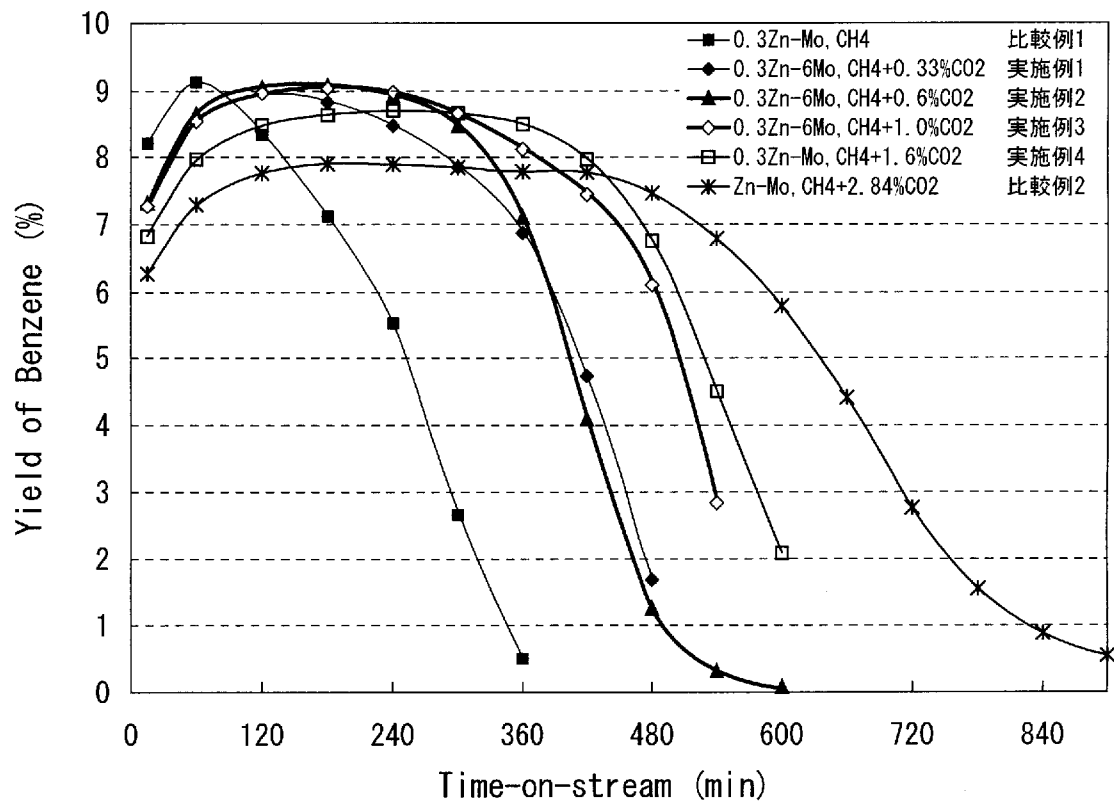
補正された請求の範囲
[2010年4月6日(06.04.2010)国際事務局受理]

- [請求項1] (補正後) 低級炭化水素を触媒と接触反応させて芳香族炭化水素を得る反応工程と、前記反応工程で使用された触媒を再生する再生工程を繰り返すことにより芳香族炭化水素を製造する方法において、
前記反応工程では、前記低級炭化水素に該低級炭化水素の体積量の0.33～1.2%となるように二酸化炭素を添加したことを特徴とする芳香族炭化水素製造方法。
- [請求項2] 前記反応工程で生成されるベンゼンの収率に基づいて、前記反応工程から前記再生工程に切り替えることを特徴とする請求項1に記載の芳香族炭化水素製造方法。
- [請求項3] 前記反応工程の反応時間は、5時間以内であることを特徴とする請求項2に記載の芳香族炭化水素製造方法。
- [請求項4] 前記再生工程は、前記触媒を水素と接触させることにより行うことを特徴とする請求項1から請求項3のうちいずれか1項に記載の芳香族炭化水素製造方法。

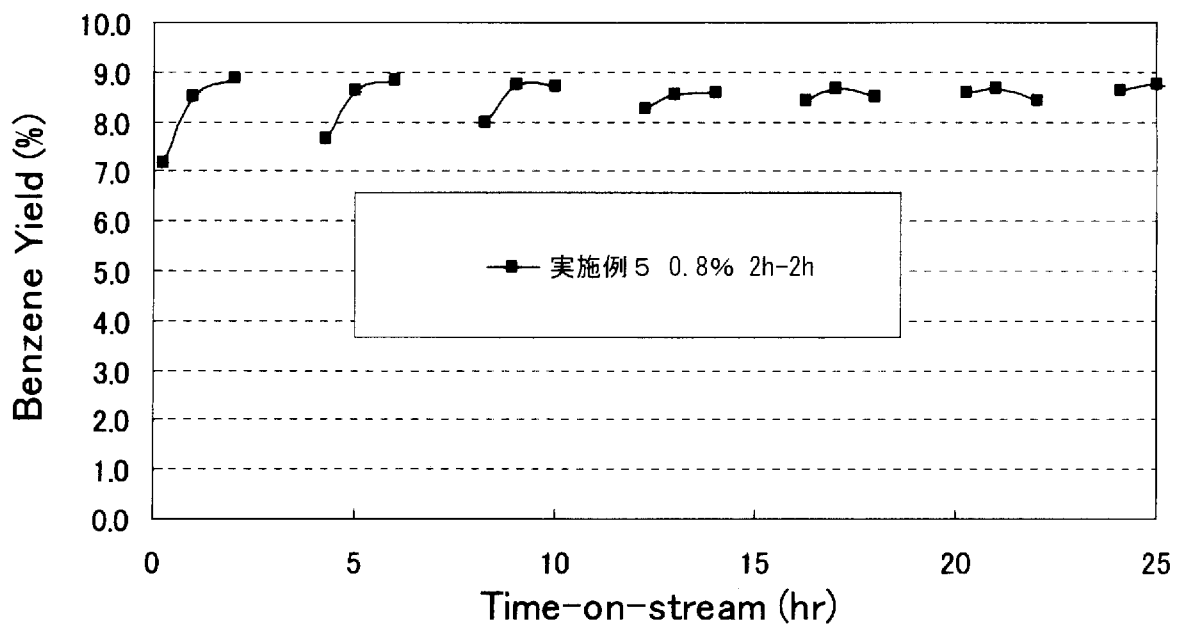
条約第19条(1)に基づく説明書

1. 請求の範囲第1項に記載の「0.33～1.6%」を「0.33～1.2%」と補正しました。

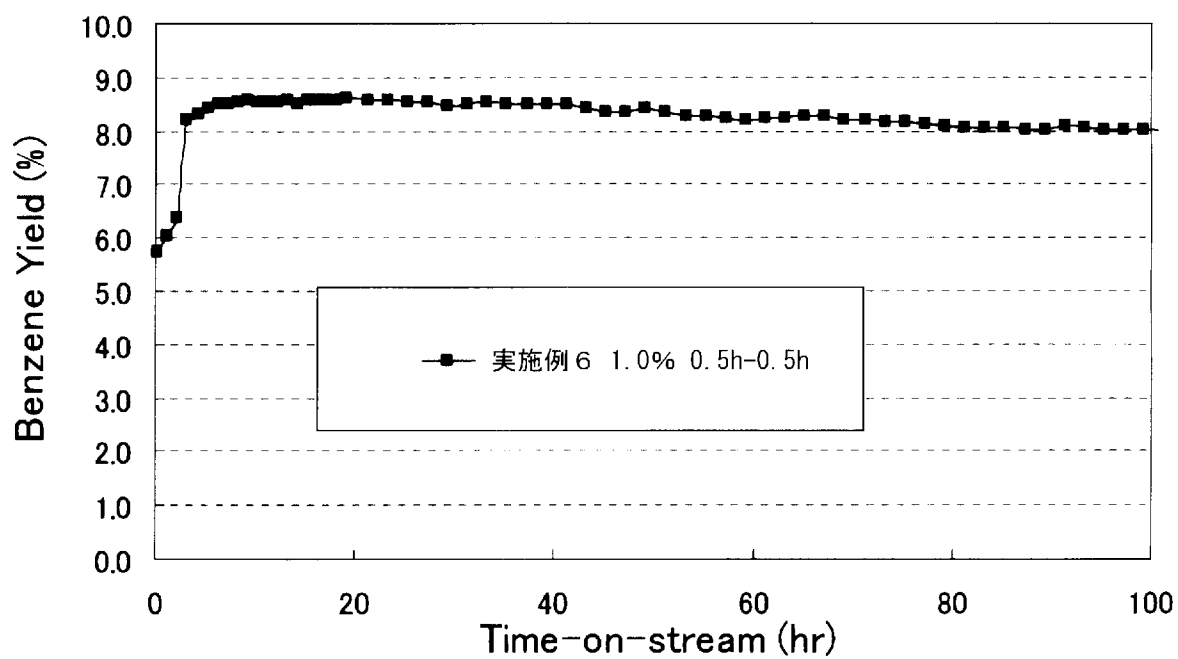
[図1]



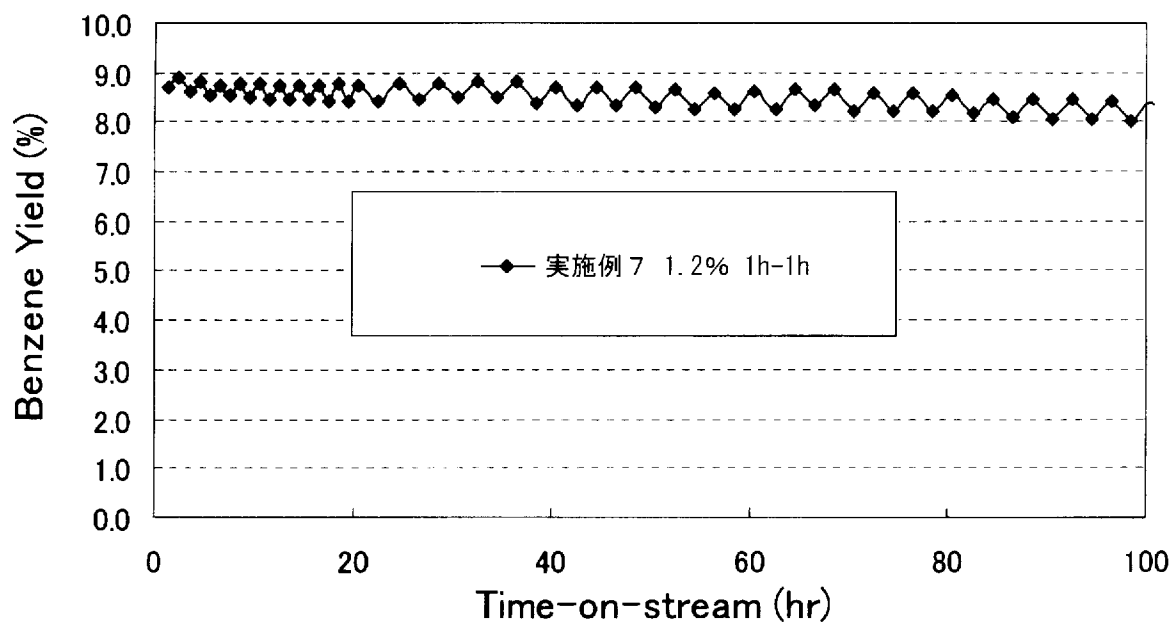
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/050378

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C2/76(2006.01)i, B01J29/48(2006.01)i, B01J38/10(2006.01)i, C07C15/04(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C2/76, B01J29/48, B01J38/10, C07C15/04, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-266244 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 06 November 2008 (06.11.2008), examples (Family: none)	1, 3, 4 2
Y	JP 2003-26613 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 29 January 2003 (29.01.2003), examples; fig. 1 to 5 (Family: none)	2

☐ 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
10 February, 2010 (10.02.10)

Date of mailing of the international search report
23 February, 2010 (23.02.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C2/76(2006.01)i, B01J29/48(2006.01)i, B01J38/10(2006.01)i, C07C15/04(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C2/76, B01J29/48, B01J38/10, C07C15/04, C07B61/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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）

CA (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 Y	JP 2008-266244 A（三菱化学株式会社）2008. 11. 06, 実施例（ファミリーなし）	1, 3, 4 2
Y	JP 2003-26613 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2003. 01. 29, 実施例、図 1 ～ 5（ファミリーなし）	2

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 0 2 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 2 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

藤森 知郎

4 H

9 3 5 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3