

(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
2021年8月26日(26.08.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/166485 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 29/04 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07C 31/08 (2006.01) B01J 23/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/000565

(22) 国際出願日: 2021年1月8日(08.01.2021)

(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 2020-027332 2020年2月20日(20.02.2020) JP

(71) 出願人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門 1丁目13番9号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 井上 玄 (INOUE, Gen); 〒8700189 大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工株式会社 大分コンビナート内 Oita (JP). 木村 季弘 (KIMURA, Toshihiro); 〒8700189 大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工株式会社 大分コンビナート内 Oita (JP). 小谷野 雅史 (KOYANO, Masafumi); 〒8700189 大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工株式会社 大分コンビナート内 Oita (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目23番1号 虎ノ門ヒルズ森タワー 青和特許法律事務所 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, 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))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALCOHOL

(54) 発明の名称: アルコールの製造方法

(57) Abstract: A method for producing an alcohol by hydrating an olefin using a heteropolyacid catalyst is provided, in which the catalyst can be stably used over a long period. The method is for producing an alcohol by supplying water and an olefin having 2-5 carbon atoms to a reactor and hydrating the olefin in a gas phase using a solid acid catalyst loaded with a heteropolyacid or a salt thereof, and is characterized in that a raw-material mixture to be supplied to the reactor has an aldehyde compound content of 70 mol ppm or less.

(57) 要約: ヘテロポリ酸触媒を用いたオレフィンの水和反応によるアルコールの製造において、長期間触媒を安定的に使用可能な方法を提供すること。ヘテロポリ酸又はその塩が担持された固体酸触媒を用い、水と炭素原子数2~5のオレフィンとを反応器へ供給し、気相中で水和反応させることによるアルコールの製造方法において、反応器に供給される原料混合物中のアルデヒド化合物の含有量が70 mol ppm以下であることを特徴とするアルコールの製造方法。



WO 2021/166485 A1

明 細 書

発明の名称： アルコールの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ヘテロポリ酸触媒を用いたオレフィンの水和反応によるアルコールの製造方法に関する。本発明は、特にエチレンからのエタノールの製造に好適である。

背景技術

[0002] 工業用エタノールは有機溶剤、有機合成原料、消毒剤、化学品などの中間体として広く使用される重要な工業化学製品である。工業用エタノールは、硫酸、スルホン酸などの液体の酸、ゼオライト触媒、タングステン、ニオブ、タンタルなどを含む金属酸化物触媒、リンタングステン酸、ケイタングステン酸などのヘテロポリ酸又はリン酸をシリカ担体、珪藻土担体などに担持させた固体酸触媒の存在下でのエチレンの水和反応により得られることが知られている。硫酸、スルホン酸などの液体の酸を触媒とした液相のエチレン水和反応は、反応に使用された酸の後処理を必要とし、加えて活性が低いため、工業的な利用は制限されている。

[0003] 一方、担体担持型の固体酸触媒を用いたエチレンの水和反応は、気相反応で行うことができ、反応物と触媒の分離が容易であり、反応速度的に有利な高温条件又は平衡論的に有利な高圧条件で反応を行うことができるというメリットがある。固体酸触媒に関しては、これまでに多くの提案がなされており、特に、リン酸を担体に担持させた触媒を用いた気相反応プロセスは工業的に実施されている。しかし、このリン酸を担体に担持させた触媒を用いる工業プロセスでは、活性成分であるリン酸の流出が連続的に起こり、その結果活性及び選択性が低下するため継続的なリン酸の供給が必要である。また、流出したリン酸が装置を腐食するため、反応器及びその他の設備の定期的なメンテナンスが必要であり、反応器及び設備の維持に多くのコストがかかる。また、リン酸担持触媒は、水蒸気との接触により物理的及び化学的に劣

化する。そのため、リン酸担持触媒を長期間使用するとその活性が低下し、場合によっては担体粒子が互いに凝集してブロック状となり、触媒の取替え及び抜き出しが極めて困難となる。このため、これらの問題点を解決する新規な担体、及び担持型の触媒開発が行われている。

[0004] 酸が流出するおそれのないエチレン水和反応用の触媒として、金属酸化物触媒が知られており、ゼオライト触媒（特許文献1）、酸化チタン及び酸化タングステンを必須成分とする金属酸化物触媒（特許文献2）、タングステン及びニオブを必須成分とする金属酸化物触媒（特許文献3）などが知られている。しかし、これらの金属酸化物触媒を用いたエチレン水和反応は、リン酸触媒を用いた場合に比べて低活性であり、反応の選択性も低い。

[0005] 酸の流出を回避しうる別の触媒として、ヘテロポリ酸を担体に担持させた固体酸触媒が知られている。例えば、性能の改良されたエチレンの水和反応によるエタノール製造担持型触媒として、ヘテロポリ酸を燃焼法のフュームドシリカに担持させた触媒が開示されている（特許文献4）。ヘテロポリ酸担持型触媒の性能を改善する方法として、ヘテロポリ酸を熱酸で処理したクレー担体に担持させた触媒の使用が提案されている（特許文献5）。オレフィンの水和反応に好適な担持型触媒の担体として、細孔容積、比表面積、及び細孔直径が特定されたシリカ担体が開示されており、該シリカ担体を用いたエチレンの水和反応によるエタノール製造用触媒も例示されている（特許文献6）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特公平3－80136号公報

特許文献2：特許第3041414号公報

特許文献3：特開2001－79395号公報

特許文献4：特許第3901233号公報

特許文献5：特開平8－225473号公報

特許文献6：特開2003－190786号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] このようにヘテロポリ酸担持型触媒の性能を向上させる試みが行われてきたが、ヘテロポリ酸の価格はリン酸に比べて高価なため、経済的な観点から長期間安定的に使用できることが望ましい。特に、原料に不純物が含まれる場合、触媒を長期間使用すると、不純物又は不純物が転化した化合物が触媒表面上に蓄積し、触媒の安定的使用に悪影響を及ぼすと考えられる。しかし、一般に触媒反応に影響を及ぼす不純物の種類は反応及び触媒の種類ごとに異なり、これまでヘテロポリ酸触媒を用いたオレフィンの水和反応について、どのような不純物が悪影響を及ぼすかは明らかにされていなかった。

[0008] 本発明は、ヘテロポリ酸触媒を用いたオレフィンの水和反応によるアルコールの製造において、長期間触媒を安定的に使用可能な方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは鋭意検討の結果、ヘテロポリ酸触媒を用いたオレフィンの水和反応によるアルコールの製造において、アルデヒド化合物が触媒の劣化、特にコーキングに大きな影響を及ぼすことを見出した。そこで、ヘテロポリ酸触媒を用いるオレフィンの水和反応においてアルデヒド化合物の含有量が少ない原料を使用することにより、該触媒を長期間安定的に使用できることを確認し、本発明を完成した。

[0010] 即ち、本発明は、以下の〔１〕～〔７〕に関する。

〔１〕ヘテロポリ酸又はその塩が担持された固体酸触媒を用い、水と炭素原子数２～５のオレフィンとを反応器へ供給し、気相中で水和反応させることによるアルコールの製造方法において、反応器に供給される原料混合物中のアルデヒド化合物の含有量が７０ｍｏｌｐｐｍ以下であることを特徴とするアルコールの製造方法。

〔２〕

未反応の水、未反応の炭素原子数２～５のオレフィン、及び反応により副

生したエーテル化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を、リサイクル原料として反応器に再度供給することを特徴とする〔１〕に記載のアルコールの製造方法。

〔３〕

リサイクル原料に含まれるアルデヒド化合物を除去することを特徴とする〔１〕又は〔２〕に記載のアルコールの製造方法。

〔４〕

リサイクル原料よりアルデヒド化合物を除去する手段として、ガス吸収、吸着、蒸留、及び反応転化からなる群より選ばれる少なくとも一つを用いる〔２〕又は〔３〕のいずれかに記載のアルコールの製造方法。

〔５〕

固体酸触媒の担体としてシリカを用いる〔１〕～〔４〕のいずれかに記載のアルコールの製造方法。

〔６〕

ヘテロポリ酸が、ケイタングステン酸、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸、ケイバナドタングステン酸、リンバナドタングステン酸及びリンバナドモリブデン酸からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物である〔１〕～〔５〕のいずれかに記載のアルコールの製造方法。

〔７〕

炭素原子数２～５のオレフィンがエチレンであり、水和反応により製造されるアルコールがエタノールである〔１〕～〔６〕のいずれかに記載のアルコールの製造方法。

発明の効果

〔００１１〕 本発明によれば、ヘテロポリ酸触媒を用いたオレフィンの水和反応によるアルコール製造において、ヘテロポリ酸触媒のコーキングが抑制され、当該触媒を長期間にわたって安定的に使用することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明を適用できるアルコール製造プロセスの例を示す図である。

[図2]実施例及び比較例における、反応時間と原料エチレンの転化率の変化を示すグラフである。

[図3]実施例及び比較例における、反応時間と触媒層ピーク温度の関係を示すグラフである。

[図4]実施例及び比較例における、反応時間とエタノール及びジエチルエーテル選択率の変化を示すグラフである。

[図5]実施例及び比較例における、反応時間と副生ブテン選択率の変化を示すグラフである。

[図6]実施例及び比較例における、反応時間と副生アセトアルデヒド選択率の変化を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の好ましい実施の形態について説明するが、本発明はこれらの形態のみに限定されるものではなく、その精神と実施の範囲内において様々な応用が可能であることを理解されたい。

[0014] (ヘテロポリ酸触媒)

一実施形態のヘテロポリ酸触媒とは、触媒の主要な活性成分として、ヘテロポリ酸又はその塩を含む触媒をいう。

[0015] (ヘテロポリ酸又はその塩)

ヘテロポリ酸とは、中心元素及び酸素が結合した周辺元素からなるものである。中心元素は、通常ケイ素又はリンであるが、元素の周期表の第1族～第17族の多種の元素から選ばれる任意の一つからなることができる。具体的には、例えば、第二銅イオン；二価のベリリウム、亜鉛、コバルト又はニッケルのイオン；三価のホウ素、アルミニウム、ガリウム、鉄、セリウム、ヒ素、アンチモン、リン、ビスマス、クロム又はロジウムのイオン；四価のケイ素、ゲルマニウム、スズ、チタン、ジルコニウム、バナジウム、硫黄、テルル、マンガン、ニッケル、白金、トリウム、ハフニウム、セリウムのイオン及び他の希土類イオン；五価のリン、ヒ素、バナジウム、アンチモンイ

オン；六価のテルルイオン；及び七価のヨウ素イオン等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。また、周辺元素の具体例としては、タングステン、モリブデン、バナジウム、ニオブ、タンタル等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

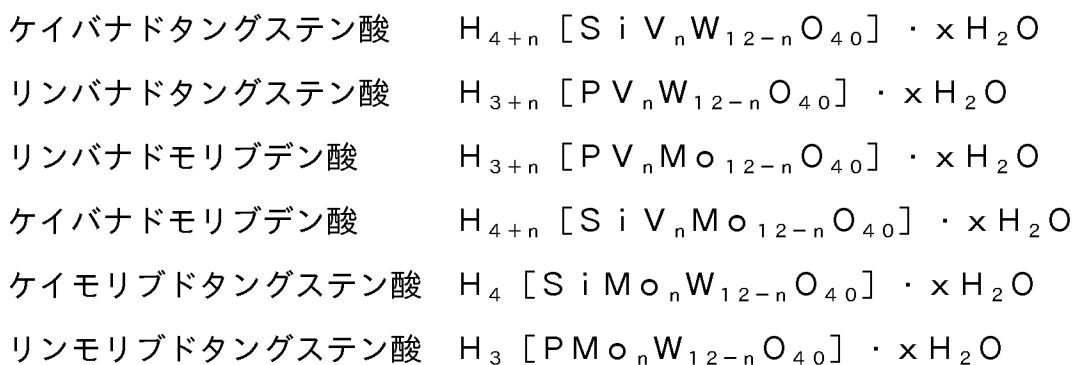
[0016] このようなヘテロポリ酸は、また、「ポリオキソアニオン」、「ポリオキソ金属塩」又は「酸化金属クラスター」として知られている。よく知られているアニオン類のいくつかの構造には、この分野の研究者本人にちなんで名前が付けられており、例えば、ケギン（K e g g i n）型構造、ウエルスードーソン（W e l l s - D a w s o n）型構造及びアンダーソン－エバンズ－ペアロフ（A n d e r s o n - E v a n s - P e r l o f f）型構造が知られている。詳しくは、「ポリ酸の化学」（社団法人日本化学会編、季刊化学総説No. 20、1993年）に記載がある。ヘテロポリ酸は、通常高分子量、例えば、700～8500の範囲の分子量を有し、その単量体だけでなく、二量体錯体をも含む。

[0017] ヘテロポリ酸の塩は、上記ヘテロポリ酸の水素原子の一部又は全てを置換した金属塩又はオニウム塩であれば特に制限はない。具体的には、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、バリウム、銅、金及びガリウムの金属塩、並びにアンモニアなどのオニウム塩を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

[0018] ヘテロポリ酸は、特にヘテロポリ酸が遊離酸及びいくつかの塩である場合、水又は他の酸素化溶媒などの極性溶媒に対して比較的高い溶解度を有する。それらの溶解度は適当な対イオンを選択することにより制御することができる。

[0019] 触媒として用いることができるヘテロポリ酸の例としては

ケイタングステン酸	$H_4 [SiW_{12}O_{40}] \cdot x H_2O$
リンタングステン酸	$H_3 [PW_{12}O_{40}] \cdot x H_2O$
リンモリブデン酸	$H_3 [PMo_{12}O_{40}] \cdot x H_2O$
ケイモリブデン酸	$H_4 [SiMo_{12}O_{40}] \cdot x H_2O$



(式中、 n は1～11の整数であり、 x は1以上の整数である。)

などを挙げることができるが、これらに限定されない。

[0020] ヘテロポリ酸は、ケイタングステン酸、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸、ケイバナドタングステン酸、リンバナドタングステン酸、又はリンバナドモリブデン酸であることが好ましく、ケイタングステン酸、リンタングステン酸、ケイバナドタングステン酸、又はリンバナドタングステン酸であることがより好ましい。

[0021] このようなヘテロポリ酸の合成方法としては、特に制限はなく、どのような方法を用いてもよい。例えば、モリブデン酸又はタングステン酸の塩とヘテロ原子の単純酸素酸又はその塩を含む酸性水溶液（ $\text{pH} 1 \sim \text{pH} 2$ 程度）を熱することによってヘテロポリ酸を得ることができる。ヘテロポリ酸化合物は、例えば生成したヘテロポリ酸水溶液から金属塩として晶析分離して単離することができる。ヘテロポリ酸の製造の具体例は、「新実験化学講座8 無機化合物の合成（ⅠⅠⅠ）」（社団法人日本化学会編、丸善株式会社発行、昭和59年8月20日、第3版）の1413頁に記載されているが、これに限定されるものではない。合成したヘテロポリ酸の構造確認は、化学分析のほか、X線回折、UV、又はIRの測定により行うことができる。

[0022] ヘテロポリ酸塩の好ましい例としては、上記の好ましいヘテロポリ酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、セシウム塩、マグネシウム塩、バリウム塩、銅塩、金塩、ガリウム塩、及びアンモニウム塩等が挙げられる。

[0023] ヘテロポリ酸塩の具体例としては、ケイタングステン酸のリチウム塩、ケイタングステン酸のナトリウム塩、ケイタングステン酸のセシウム塩、ケイ

タングステン酸の銅塩、ケイタングステン酸の金塩、ケイタングステン酸のガリウム塩；リンタングステン酸のリチウム塩、リンタングステン酸のナトリウム塩、リンタングステン酸のセシウム塩、リンタングステン酸の銅塩、リンタングステン酸の金塩、リンタングステン酸のガリウム塩；リンモリブデン酸のリチウム塩、リンモリブデン酸のナトリウム塩、リンモリブデン酸のセシウム塩、リンモリブデン酸の銅塩、リンモリブデン酸の金塩、リンモリブデン酸のガリウム塩；ケイモリブデン酸のリチウム塩、ケイモリブデン酸のナトリウム塩、ケイモリブデン酸のセシウム塩、ケイモリブデン酸の銅塩、ケイモリブデン酸の金塩、ケイモリブデン酸のガリウム塩；ケイバナドタングステン酸のリチウム塩、ケイバナドタングステン酸のナトリウム塩、ケイバナドタングステン酸のセシウム塩、ケイバナドタングステン酸の銅塩、ケイバナドタングステン酸の金塩、ケイバナドタングステン酸のガリウム塩；リンバナドタングステン酸のリチウム塩、リンバナドタングステン酸のナトリウム塩、リンバナドタングステン酸のセシウム塩、リンバナドタングステン酸の銅塩、リンバナドタングステン酸の金塩、リンバナドタングステン酸のガリウム塩；リンバナドモリブデン酸のリチウム塩、リンバナドモリブデン酸のナトリウム塩、リンバナドモリブデン酸のセシウム塩、リンバナドモリブデン酸の銅塩、リンバナドモリブデン酸の金塩、リンバナドモリブデン酸のガリウム塩；ケイバナドモリブデン酸のリチウム塩、ケイバナドモリブデン酸のナトリウム塩、ケイバナドモリブデン酸のセシウム塩、ケイバナドモリブデン酸の銅塩、ケイバナドモリブデン酸の金塩、ケイバナドモリブデン酸のガリウム塩等を挙げることができる。

[0024] ヘテロポリ酸塩は、ケイタングステン酸のリチウム塩、ケイタングステン酸のナトリウム塩、ケイタングステン酸のセシウム塩、ケイタングステン酸の銅塩、ケイタングステン酸の金塩、ケイタングステン酸のガリウム塩；リンタングステン酸のリチウム塩、リンタングステン酸のナトリウム塩、リンタングステン酸のセシウム塩、リンタングステン酸の銅塩、リンタングステン酸の金塩、リンタングステン酸のガリウム塩；ケイバナドタングステン酸

のリチウム塩、ケイバナドタングステン酸のナトリウム塩、ケイバナドタングステン酸のセシウム塩、ケイバナドタングステン酸の銅塩、ケイバナドタングステン酸の金塩、ケイバナドタングステン酸のガリウム塩；リンバナドタングステン酸のリチウム塩、リンバナドタングステン酸のナトリウム塩、リンバナドタングステン酸のセシウム塩、リンバナドタングステン酸の銅塩、リンバナドタングステン酸の金塩、又はリンバナドタングステン酸のガリウム塩であることが好ましい。

[0025] ヘテロポリ酸塩として、ケイタングステン酸のリチウム塩、ケイタングステン酸のセシウム塩、リントングステン酸のリチウム塩、又はリントングステン酸のセシウム塩を用いることが特に好適である。

[0026] (担体)

ヘテロポリ酸触媒はそのままでも使用することができるが、担体に担持して使用することが好ましい。担体は、シリカ、珪藻土、チタニア、活性炭、アルミナ、及びシリカアルミナからなる群より選ばれる少なくとも一種であることが好ましく、シリカであることがより好ましい。

[0027] 担体の形状は、特に限定されるものではない。例えば球状、円柱状、中空円柱状、板状、橢円状、シート状、ハニカム状等が挙げられる。好ましくは、反応器への充填及び触媒活性成分の担持を容易にする、球状、円柱状、中空円柱状、又は橢円状であり、更に好ましくは、球状、又は円柱状である。

[0028] 担体のサイズは特に制限されないが、触媒活性成分が担持された固体酸触媒の製造時又は触媒充填時のハンドリング、反応器に充填した後の差圧、触媒反応の反応成績などに影響を与えるため、それらを考慮した大きさにすることが望ましい。固定床方式で用いる場合には、1～20 mmであることが好ましく、2～10 mmであることがより好ましい。

[0029] 担体の強度に制限はないが、固体酸触媒の割れ又は破損は反応器の差圧の上昇又は配管の閉塞を引き起こすため、担体の圧壊強度は5 N以上であることが好ましく、10 N以上であることがより好ましい。なお、本開示において圧壊強度は藤原製作所製、デジタル硬度計KHT-40 N型を用いて担体

に荷重をかけ、担体が破壊した時の値である。

[0030] 担体の比表面積に制限はないが、比表面積が高いほど触媒の活性が高まるため、BET法による比表面積として $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましい。

[0031] ヘテロポリ酸又はその塩の担体への担持方法に特に制限はない。一般的には、ヘテロポリ酸又はその塩を溶媒に溶解又は懸濁させて得られた溶液又は懸濁液を担体に吸収させ、溶媒を蒸発させることにより行うことができる。

[0032] ヘテロポリ酸又はその塩の担体への担持量は、具体的には、例えばヘテロポリ酸又はその塩を担体の吸水液量相当の蒸留水などに溶解させ、その溶液を担体に含浸させることにより調整することができる。別の実施態様では、ヘテロポリ酸又はその塩の担体への担持量は、担体を過剰量のヘテロポリ酸又はその塩の溶液中に適度に動かしながら浸漬し、その後濾過して過剰のヘテロポリ酸又はその塩を取り除くことにより調整することもできる。溶液又は懸濁液の容積は用いる担体、担持方法などにより異なる。ヘテロポリ酸又はその塩が含浸された担体を、加熱オーブン内に数時間おいて溶媒を蒸発させることにより、担体に担持された固体酸触媒を得ることができる。乾燥方法に特に制限はなく、静置式、ベルトコンベア式など、様々な方法を用いることができる。また、ヘテロポリ酸又はその塩の担体への担持量は、ICP、XRF等の化学分析によって正確に測定することができる。

[0033] ヘテロポリ酸又はその塩の担体への担持量は、担体100質量部に対して、ヘテロポリ酸又はその塩の合計質量を10～300質量部とすることが好ましく、20～200質量部とすることがより好ましい。

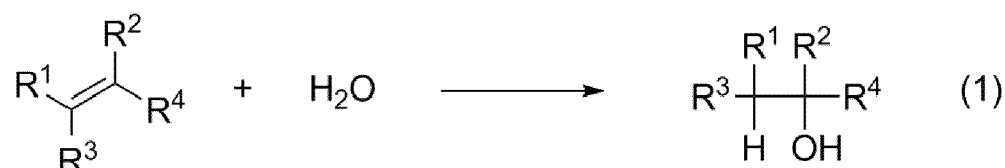
[0034] (オレフィンの水和反応によるアルコールの製造方法)

次に、ヘテロポリ酸触媒を用いたオレフィンの水和反応によるアルコールの製造方法について説明する。アルコールは、ヘテロポリ酸又はその塩が担持された固体酸触媒を用い、水と炭素原子数2～5のオレフィンとを反応器へ供給し、気相中で水和反応させることで得ることができる。

[0035] 炭素原子数2～5のオレフィンの水和反応によるアルコール製造反応の具

体例を式（１）に示す。

[化1]



（式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ独立して水素原子又は炭素原子数１～３のアルキル基を表し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ の合計の炭素原子数は０～３である。）

[0036] ヘテロポリ酸触媒を用いたオレフィンの水和反応で使用するすることができる炭素原子数２～５のオレフィンは特に限定されない。炭素原子数２～５のオレフィンとして、好ましくは、エチレン、プロピレン、*n*-ブテン、イソブテン、ペンテン又はそれらの二種以上の混合物を挙げることができる。なかでもエチレンがより好適である。オレフィンと水との使用割合に制限はないが、反応速度に対するオレフィンの濃度依存性が大きいこと、水濃度が高い場合、アルコール製造プロセスのエネルギーコストが上昇することから、オレフィンと水とのモル比は、水：オレフィン＝０．０１～２．０が好ましく、水：オレフィン＝０．１～１．０がより好ましい。

[0037] ヘテロポリ酸触媒を用いるオレフィンの水和反応の形式に制限はなく、いずれの反応形式も用いることができる。好ましい形式としては、触媒との分離のし易さ及び反応効率の観点から、固定床形式、流動床形式、懸濁床形式を挙げることができる。より好ましくは、触媒との分離に最もエネルギーを必要としない固定床形式である。

[0038] 固定床形式を用いる場合の反応器におけるガス空間速度は、特に制限されないが、エネルギー及び反応効率の観点から、好ましくは、５００～１５０００／hr、より好ましくは１０００～１００００／hrである。ガス空間速度が５００／hr以上であれば、触媒の使用量を効果的に削減することができ、１５０００／hr以下であればガスの循環量を低減することができるため、上記範囲内ではアルコールの製造をより効率的に行うことができる。

[0039] ヘテロポリ酸触媒を用いるオレフィンの水和反応における反応圧力に制限

はない。オレフィンの水和反応は、分子数が減る反応であるから、一般に高圧で行うことが有利である。反応圧力は、好ましくは0.5～7.0 MPa Gであり、より好ましくは1.5～4.0 MPa Gである。なお、「G」はゲージ圧を意味する。反応圧力が0.5 MPa G以上であれば十分な反応速度を得ることができ、7.0 MPa G以下であればオレフィンの凝縮対策及びオレフィンの蒸発に係る設備の設置、高圧ガス保安対策に係る設備、及びエネルギーに関するコストをより低減することができる。

[0040] ヘテロポリ酸触媒を用いるオレフィンの水和反応の反応温度は、特に制限されず、幅広い温度で実施することができる。好ましい反応温度は、ヘテロポリ酸又はその塩の熱安定性、及び原料の一つである水が凝縮しない温度を考慮すると、100～550℃であり、より好ましくは150～350℃である。

[0041] ヘテロポリ酸触媒を用いるオレフィンの水和反応は平衡反応であり、オレフィンの転化率は最大でも平衡転化率となる。例えば、エチレンの水和によるエタノールの製造における平衡転化率は、温度200℃、圧力2.0 MPa Gの時、7.5%と計算される。したがって、オレフィンの水和によるアルコールの製造方法においては、平衡転化率によって最大の転化率が決まり、エチレンの例に見られるように、オレフィンの水和反応は平衡転化率が小さい傾向があるので、工業的には、オレフィンの水和反応を穏やかな条件下で高効率に実施することが強く求められている。

[0042] ヘテロポリ酸触媒を用いるオレフィンの水和反応では、未反応のオレフィンを反応器へリサイクルすることによりオレフィンのロスを削減することができる。反応器へ未反応オレフィンをリサイクルする方法に制限はなく、反応器から出てきたプロセス流体からオレフィンを単離してリサイクルしてもよいし、その他の不活性成分と一緒にリサイクルしてもよい。通常、工業グレードのオレフィンには、極少量のパラフィンが含まれていることが多い。したがって、例えば、エタンを含んだエチレンを使用して、未反応のエチレンを反応器へリサイクルする際は、エタンの濃縮及び蓄積を防止するために

、その回収エチレンガスの一部を系外にパージすることが望ましい。

[0043] ヘテロポリ酸触媒を用いるオレフィンの水和反応においては、生成したアルコールが脱水し、エーテル化合物が副生物として生じることがある。例えば、エチレンの水和によりエタノールを得る場合、ジエチルエーテルが副生する。このジエチルエーテルは、エタノール2分子からの脱水反応により生じるものと考えられ、エチレンの水和反応によりエタノールを製造する場合には、反応の収率を著しく低下させてしまう。しかしながら、副生したジエチルエーテルを反応器にリサイクルすることによりジエチルエーテルがエタノールに変換され、エチレンからエタノールを極めて高効率で製造することができる。副生したエーテル化合物の反応器へのリサイクル方法は特に制限されないが、例えば反応器から留出した成分からエーテル化合物を単離し反応器へリサイクルする方法、未反応のオレフィンと一緒にガス成分として反応器へリサイクルする方法などがある。

[0044] ヘテロポリ酸触媒を用いるオレフィンの水和反応では、生成したアルコールは反応原料として転化しなかった大量の水に溶解した状態で、その他の副生物とともに分離精製工程へと送られる。分離精製工程では、アルコールと水、及びその他の副生物が分離され、精製により一定純度以上となったアルコールが製品となる。このとき同時に得られる水は排水として処分してもよいが、環境への影響又は負荷の観点から、プロセス内でリサイクルし、再び反応の原料として使用することが望ましい。なお分離精製工程の装置の種類及び数に制限はなく、蒸留装置又は膜分離装置などを用いることができ、必要に応じて異なる装置を組み合わせ使用することも可能である。

[0045] リサイクル原料を使用する製造プロセスの例を図1に示す。なお本発明は図1のフローにより何ら制約されるものではない。図1のプロセスフローにおいて、原料オレフィンガス10、及び原料水11とともに未反応のリサイクルオレフィンガス4、未反応のリサイクル水8、及び副生したリサイクルエーテル6が蒸発器1へ供給され、混合及びガス化されて原料混合物12として反応器2に供給される。反応生成物は中間タンク3において未反応オレ

フィンガスが分離され、リサイクルオレフィンガス4として蒸発器1へ供給される。なお、前述のようにリサイクルオレフィンガス4はその一部を系外へ排出（パージ）することが好ましい。低沸点成分除去塔5では、蒸留などにより、低沸点成分である副生エーテル化合物が塔頂から分離され、リサイクルエーテル6として蒸発器1へ戻され、反応原料となる。低沸点成分除去塔5の塔底より抜き出された高沸点成分は水除去塔7において、目的成分である低沸点成分の粗アルコール9と高沸点成分の水に蒸留分離される。水除去塔7の塔底から抜き出された水はリサイクル水8として蒸発器1へ戻される。必要に応じて粗アルコール9を更に精製し、製品アルコールを得ることができる。

[0046] ヘテロポリ酸触媒を用いるオレフィンの水和反応では、上記のとおり、オレフィン、副生エーテル化合物、及び水をリサイクル原料として再使用することが可能であるほか、他の製造プロセスの副生物などを原料として使用することもできる。これら原料の供給源に制限はない。

[0047] 本発明者らは、複数の原料の使用について検討する中で、原料中に混入する不純物が、それらの不純物の種類に応じて、反応及び固体酸触媒の状態に影響を及ぼすことを見出した。特にアルデヒド化合物は重合反応性が高く、固体酸触媒表面上において重合してコークとなり、触媒の反応活性を低下させたり、選択性を悪化させたりする。アルデヒド化合物は原料中の不純物又はリサイクルされる原料中に含まれる反応副生物として反応器へ供給される。アルデヒド化合物としては、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、クロトンアルデヒド、ヘキサナールなどがあげられる。反応副生物のアルデヒド化合物はアルコール化合物の脱水素により副生していると推定される。例えば、エタノールからはアセトアルデヒド、ブタノールからはブチルアルデヒドが副生すると考えられる。

[0048] ヘテロポリ酸触媒を長期にわたって安定的に使用するためには、反応器に供給される原料混合物中のアルデヒド化合物の合計濃度（以下、「アルデヒド化合物の反応器入口濃度」という。）を70molppm以下とする必要

があり、50 mol ppm以下であることが好ましい。なお、アルデヒド化合物が複数種存在する場合はそれらの合計含有量がアルデヒド化合物の合計濃度の基準となる。

[0049] アルデヒド化合物の反応器入口濃度を下げる手段に制限はない。例えば、分離精製装置を使用して原料（リサイクル原料も含む）とアルデヒド化合物を分離し、アルデヒド濃度を低減した原料を供給に戻してもよいし、アルデヒド濃度が一定以上とならないよう複数の原料を適宜組み合わせてもよい。

[0050] 原料とアルデヒド化合物の分離手段にも制限はないが、ガス吸収、吸着、蒸留、及び反応転化からなる群より選ばれる少なくとも一つにより実施することができる。原料とアルデヒド化合物の分離のために、蒸留塔、吸収塔、吸着装置、膜分離装置などを使用することができる。原料はオレフィン、エーテル化合物、水などの複数の種類を含むため、個別の原料ごとに異なる処理を行ってもよい。例えば吸収塔では、オレフィン中のアルデヒド化合物を水により吸収することにより除去することができ、一方でリサイクル水中のアルデヒド化合物を炭化水素化合物又は溶剤により吸収することにより除去することもできる。つまり、原料の種類及び性質と、原料に含まれるアルデヒド化合物の種類及び性質に基づいて、適宜効率的な分離手段を選択することができる。

実施例

[0051] 本発明を更に以下の実施例及び比較例を参照して説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すものであり、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0052] 1. シリカ担体の製造

フュームドシリカF-1 25質量部、シリカゲルS-1 75質量部、コロイダルシリカC-1 45質量部（固形分で9質量部）をニーダーにて混練した後、混練物の状態を観察しながら、水及び添加剤（メチルセルロース：信越化学工業株式会社製メトロース（登録商標）SM-4000 10質量部、樹脂系バインダー：ユケン工業株式会社製セランダー（登録商標）

Y B - 1 3 2 A 5 質量部) を適量加え、更に混練して、混練物を得た。次いで、混練物を 6 m m ϕ の円孔を設けたダイスを取り付けた押出成形機に投入し、混練物を押出し、押し出された中間物を長さが用いた円孔の直径と同じ長さになるようにカッターで切断しながら押出成形を行った。得られた焼成前成形体をマルメライザー (登録商標) で球状に成形し、次いで 7 0 °C で 2 4 時間以上乾燥した後、空気雰囲気下約 8 2 0 °C で焼成し、冷却してシリカ担体 A を得た。

[0053] 2. シリカ担体にヘテロポリ酸が担持された固体酸触媒の調製

市販の K e g g i n 型ケイタングステン酸・2 6 水和物 ($H_4 S i W_{12} O_{40} \cdot 26 H_2 O$; 日本無機化学工業株式会社製) 4 0. 7 g を 1 0 0 m L のビーカーにはかりとり、少量の蒸留水を加え、ケイタングステン酸を溶解させた後、2 0 0 m L のメスシリンダーに移液した。次いで、メスシリンダーのケイタングステン酸溶液の液量が、担持する担体の吸水率の 9 5 % になるように、蒸留水を加え、全体が均一になるように攪拌した。攪拌後、ケイタングステン酸の水溶液を、2 0 0 m L のメスフラスコに移液し、次いで、秤量したシリカ担体 A、1 0 0 m L を 2 0 0 m L メスフラスコに投入し、ケイタングステン酸の水溶液が担体全体に行きわたるように、メスフラスコ内を混合した。ケイタングステン酸が担持されたシリカ担体 A を磁性皿に移し、一時間風乾させた後、1 5 0 °C に調節した熱風乾燥器で、5 時間乾燥した。乾燥後、デシケーター内に移し、室温になるまで冷却し、固体酸触媒 A を得た。

[0054] 3. エチレンの水和反応

所定量の固体酸触媒を充填した反応器を所定温度、圧力に昇温、昇圧コントロールし、蒸発器により気化した所定量の水、及びマスフローコントローラーより所定量のエチレンを反応器に導入した。反応器通過後の反応ガスを冷却し、凝縮した液体、及び凝縮物が取り除かれた反応ガスを、それぞれ一定時間サンプリングした。サンプリングした液体 (反応液)、及び反応ガスを、ガスクロマトフィー分析装置、及びカールフィッシャー分析装置を用いて分析し、反応成績を算出した。

[0055] 4. 反応ガスの分析

サンプリングしたガスは、アジレント（A g i l e n t）・テクノロジー社製ガスクロマトグラフィー装置（装置名：7890）を使用し、複数のカラムと二つの検出器によるシステムプログラムで分析した。

ガスクロマトグラフィー条件：

オープン：40℃で3分間保持後、20℃／分で200℃まで昇温

キャリアガス：ヘリウム

スプリット比：10：1

・使用カラム：アジレント・テクノロジー社製

HP-1：2m

GasPro：30m×320μm

DB-624：60m×320μm×1.8μm

・検出器：

フロント検出器：FID（ヒーター：230℃、水素流量40mL／分、空気流量400L／分）

バック検出器：FID（ヒーター：230℃、水素流量40mL／分、空気流量400L／分）

Aux検出器：TCD（ヒーター：230℃、リファレンス流量45mL／分、メイクアップ流量2mL／分）

[0056] 5. 反応液の分析

サンプリングした反応液は、アジレント（A g i l e n t）・テクノロジー社製ガスクロマトグラフィー装置（装置名：6850）を使用して分析した。また、反応液中の水濃度は、三菱化学株式会社製のカールフィッシャー分析装置で分析した。

使用カラム：PorabONDQ 25m×0.53mmID×10μm

オープン温度：100℃で2分間保持後、5℃／分で240℃まで昇温

インジェクション温度：250℃

検出器温度：300℃

[0057] 6. 使用済触媒の炭素付着量の分析

反応で使用した触媒は粉碎して粉末サンプルとし、ヤナコテクニカルサイエンス社製炭素・水素・窒素同時定量装置MT-6を使用して分析し、炭素付着量を定量した。

[0058] <実施例1>

固体酸触媒Aを4 mL量りとり、管型の反応器（SUS316製、内径10 mm、長さ300 mm）に充填し、窒素ガスで置換した後、0.75 MPa Gまで昇圧した。次いで、反応器を160℃に加熱し、温度が安定した段階で、GHSV（ガス空間速度）が4000/h r、エチレンに対する水のモル比が0.3となる量の水とエチレンを反応器にフィードして、エチレンの水和反応を行った。水及びエチレンのフィード後、温度が安定してから、触媒層のピーク温度が190℃となるように反応器の温度を調整した。ピーク温度が190℃で安定してから2時間後に、反応器を通過したガスを冷却し、凝縮した反応液と、凝縮液が除かれた反応ガスのサンプリングを1時間行った。取得した凝縮液と反応ガスの質量とガス流量、及び分析結果から、触媒の反応成績を算出した。2日目以降は、エチレン転化率が6%となるよう反応器の温度を調節しながら試験を継続した。

[0059] <実施例2>

反応試験2日目より、水の代わりにアセトアルデヒドの反応器入口濃度が50 mol ppmとなるよう調整したアセトアルデヒド水溶液を原料として用いた以外は、実施例1と同様に反応を行った。

[0060] <比較例1>

反応試験2日目より、水の代わりにアセトアルデヒドの反応器入口濃度が100 mol ppmとなるよう調整したアセトアルデヒド水溶液を原料として用いた以外は、実施例1と同様に反応を行った。

[0061] <反応成績と炭素付着量>

実施例1、実施例2及び比較例1の反応成績を図2～6に示す。実施例1及び2では、400時間にわたって触媒層ピーク温度を約1℃上げることに

より、エチレン転化率6%を維持することができた。一方、比較例1では300時間以降触媒層ピーク温度を5℃以上上げないとエチレン転化率6%を維持することができず、触媒活性が低下したことがわかる。また副生物であるブテン及びアセトアルデヒドの選択率も悪化（増大）している。実施例2ではアセトアルデヒドの選択率が増加するものの、ブテン選択率は増加せず、上述のとおり触媒層ピーク温度を約1℃上げることにより、エチレン転化率6%を維持することができた。

[0062] 表1に使用済触媒の炭素付着量を示す。比較例1はもっとも反応時間が短いにもかかわらず、炭素付着量が実施例1及び2と比べて多い結果となっており、固体酸触媒がコーキングにより劣化していることがわかる。

[0063] [表1]

試験	アセトアルデヒドの 反応器入口濃度 [mol ppm]	反応時間 [hr]	使用済触媒 炭素付着量 [質量%]
実施例1	0	460	0.50
実施例2	50	423	1.12
比較例1	100	334	1.43

産業上の利用可能性

[0064] 本発明は、ヘテロポリ酸触媒を用いたオレフィンの水和反応によるアルコールの製造において、原料中のアルデヒド化合物を低減することにより、触媒を長期間安定的に使用でき、アルコールの安定した生産量を確保できる点において、産業上有用である。

符号の説明

[0065] 1：蒸発器
2：反応器
3：中間タンク
4：リサイクルオレフィンガス
5：低沸点成分除去塔
6：リサイクルエーテル
7：水除去塔

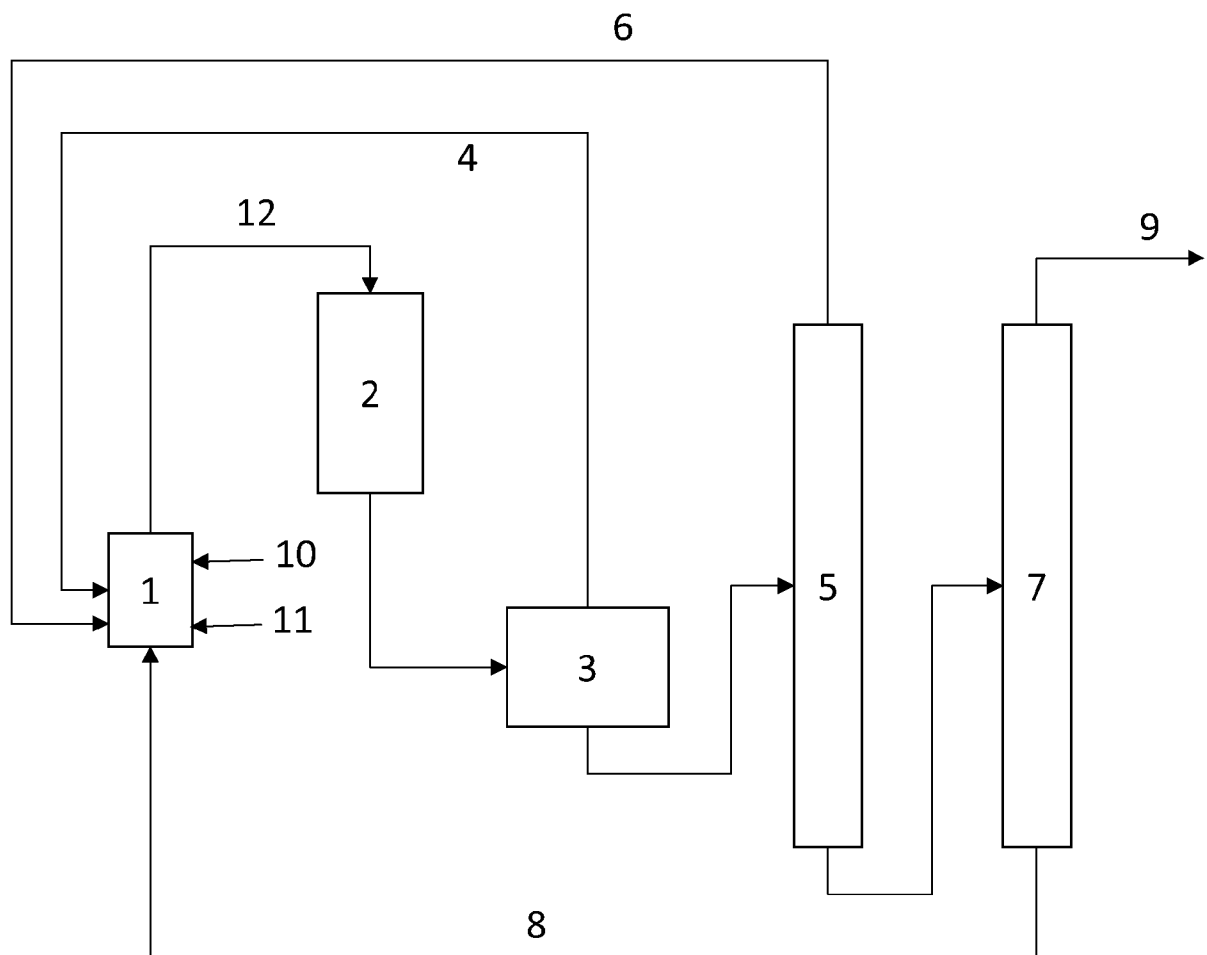
- 8 : リサイクル水
- 9 : 粗アルコール
- 10 : 原料オレフィンガス
- 11 : 原料水
- 12 : 原料混合物

請求の範囲

- [請求項1] ヘテロポリ酸又はその塩が担持された固体酸触媒を用い、水と炭素原子数2～5のオレフィンとを反応器へ供給し、気相中で水和反応させることによるアルコールの製造方法において、反応器に供給される原料混合物中のアルデヒド化合物の含有量が70molppm以下であることを特徴とするアルコールの製造方法。
- [請求項2] 未反応の水、未反応の炭素原子数2～5のオレフィン、及び反応により副生したエーテル化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を、リサイクル原料として反応器に再度供給することを特徴とする請求項1に記載のアルコールの製造方法。
- [請求項3] リサイクル原料に含まれるアルデヒド化合物を除去することを特徴とする請求項1又は2に記載のアルコールの製造方法。
- [請求項4] リサイクル原料よりアルデヒド化合物を除去する手段として、ガス吸収、吸着、蒸留、及び反応転化からなる群より選ばれる少なくとも一つを用いる請求項2又は3のいずれかに記載のアルコールの製造方法。
- [請求項5] 固体酸触媒の担体としてシリカを用いる請求項1～4のいずれか一項に記載のアルコールの製造方法。
- [請求項6] ヘテロポリ酸が、ケイタングステン酸、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸、ケイバナドタングステン酸、リンバナドタングステン酸及びリンバナドモリブデン酸からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物である請求項1～5のいずれか一項に記載のアルコールの製造方法。
- [請求項7] 炭素原子数2～5のオレフィンがエチレンであり、水和反応により製造されるアルコールがエタノールである請求項1～6のいずれか一項に記載のアルコールの製造方法。

[図1]

図1



[図2]

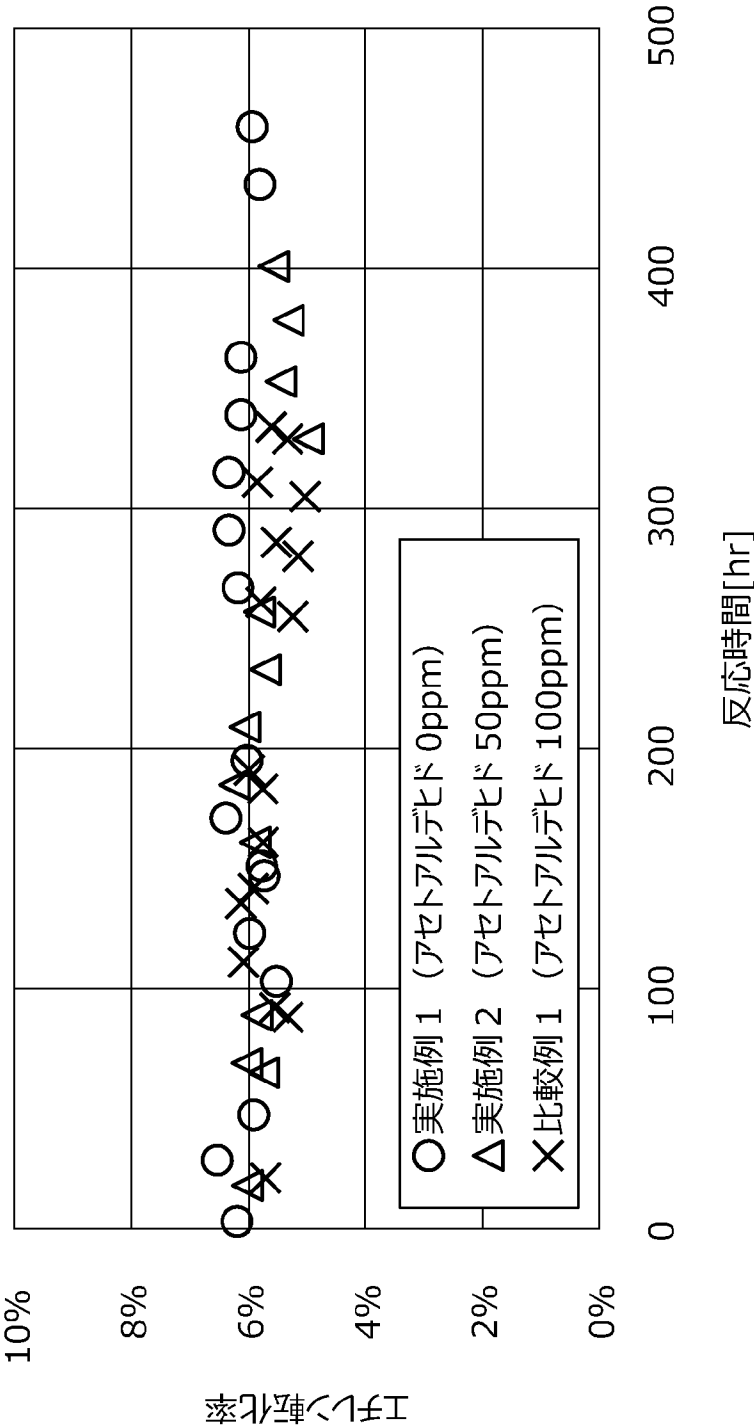


図2

[図3]

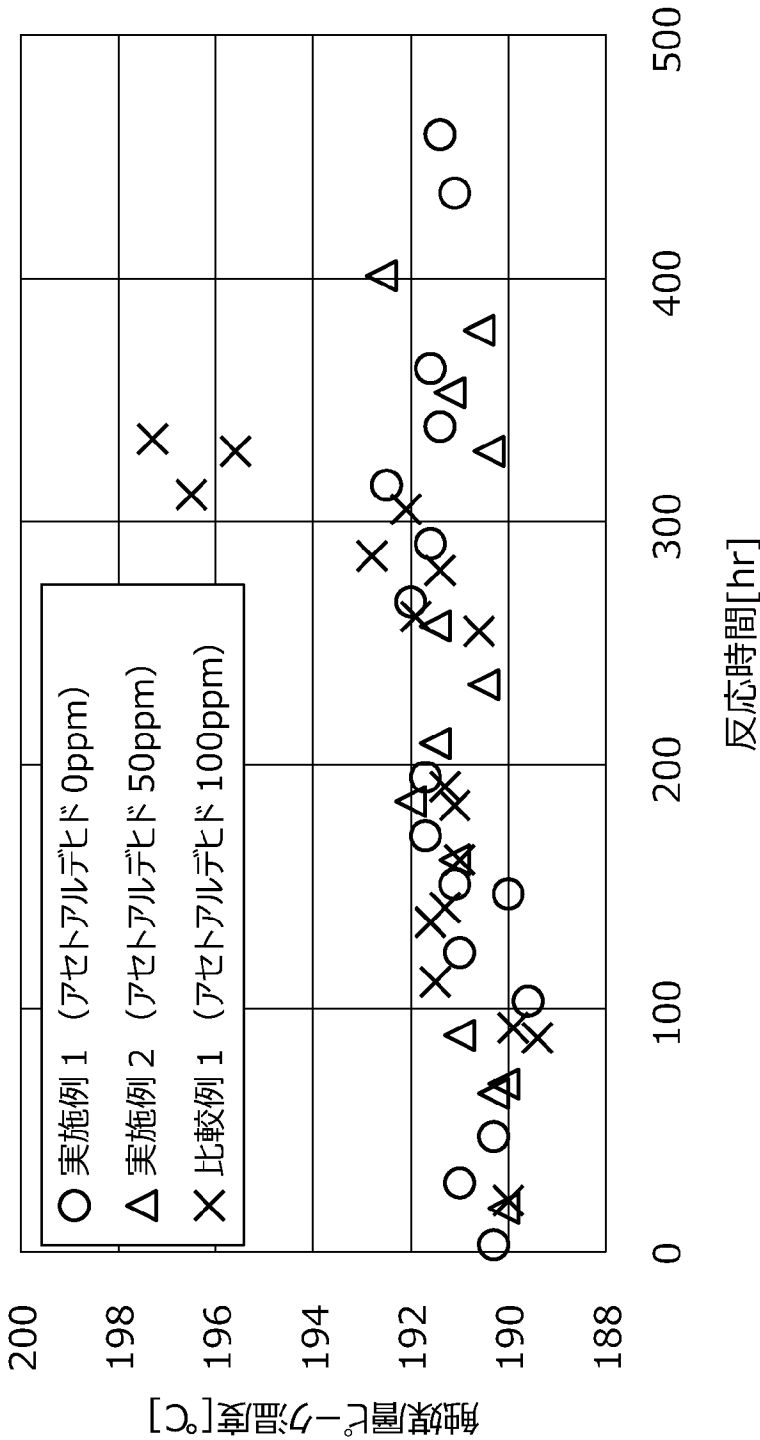
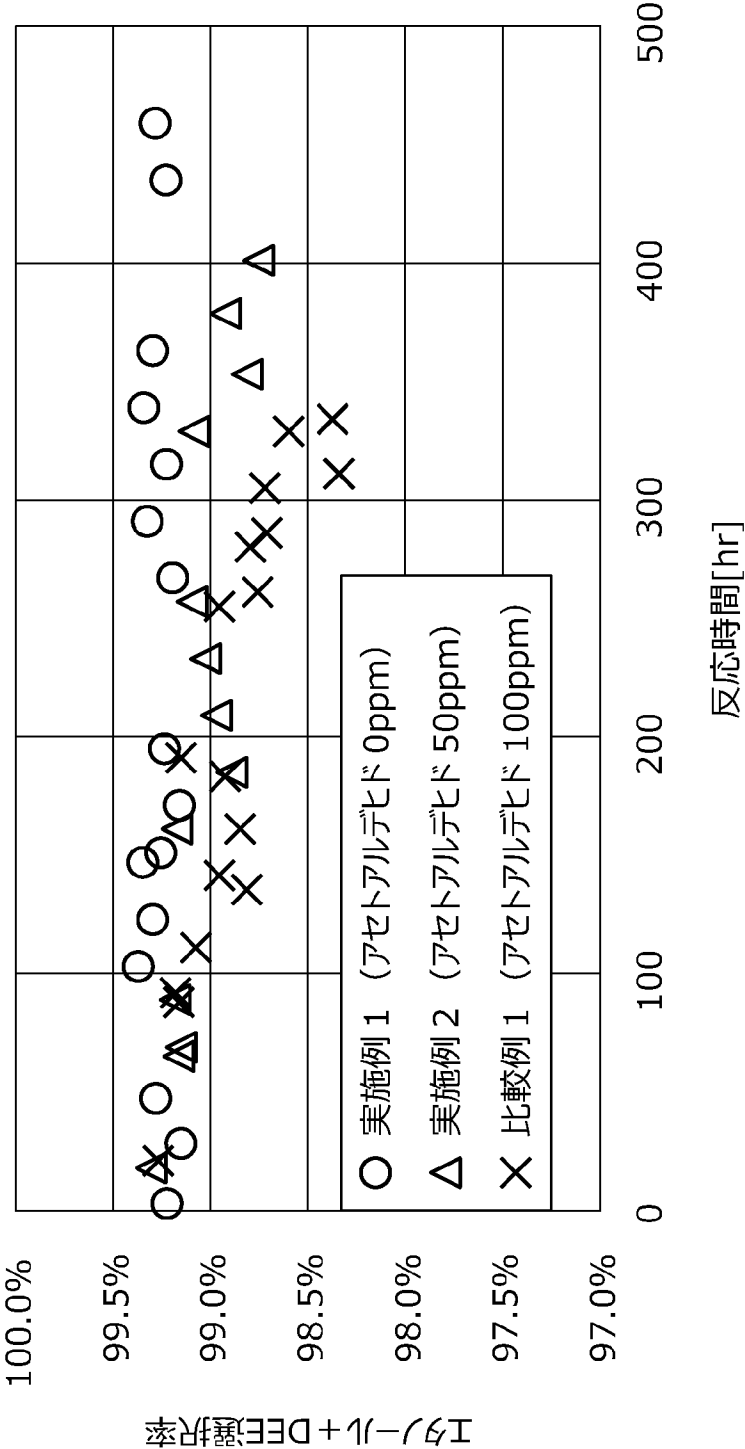


図3

[図4]

図4



[図5]

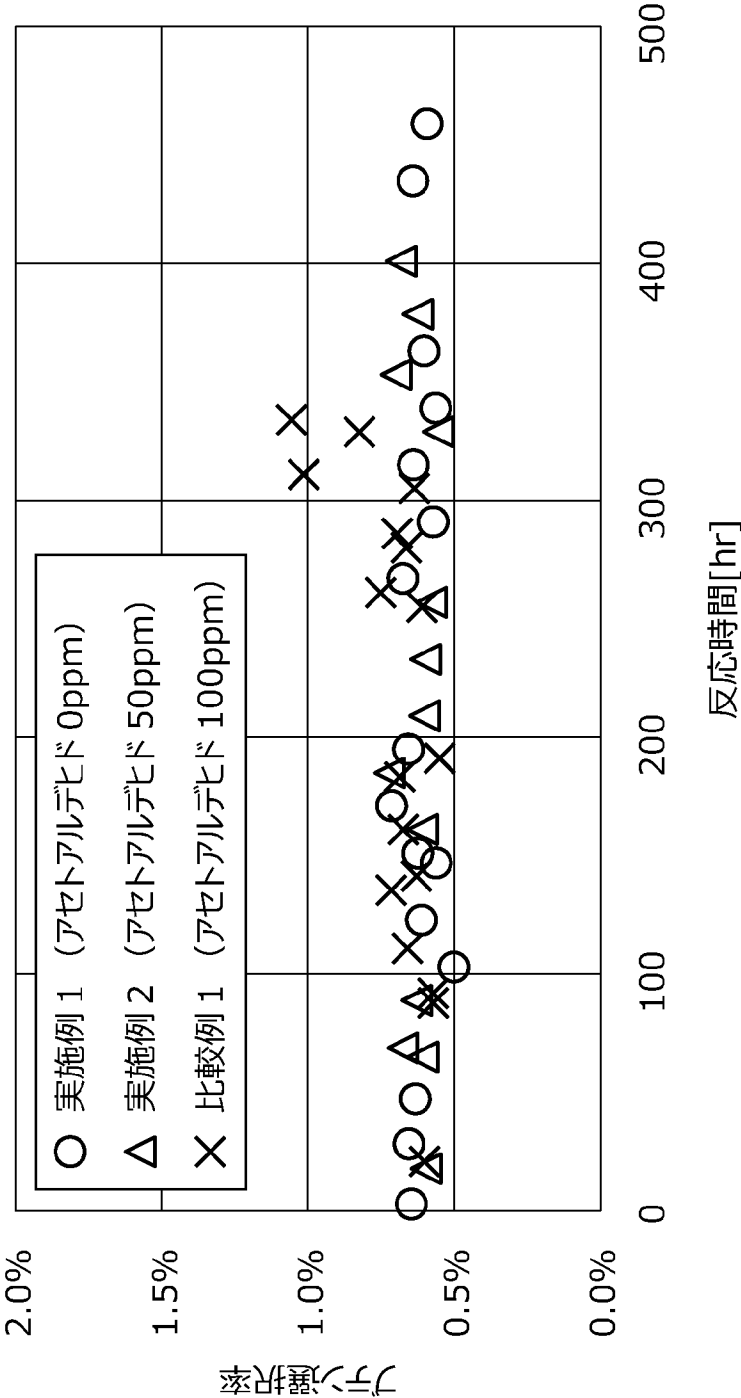


図5

[図6]

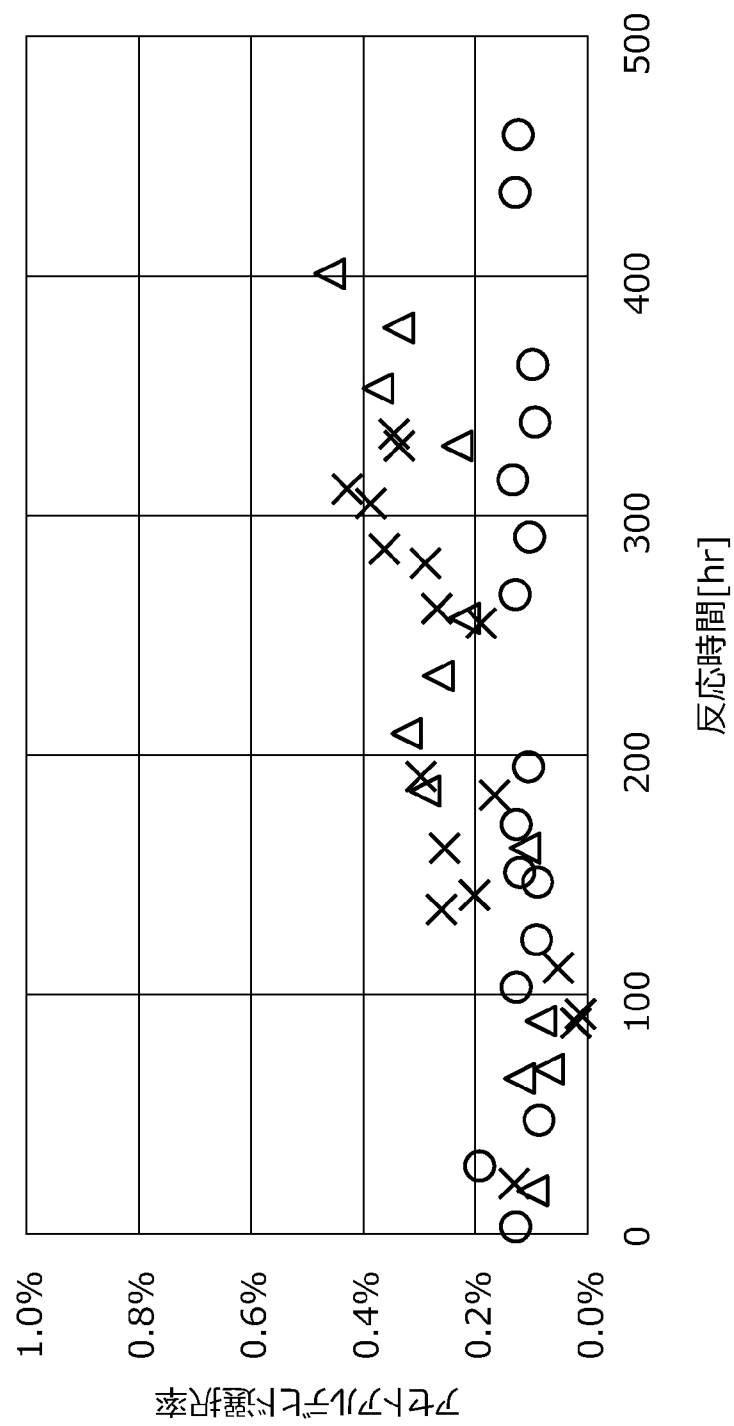


図6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/000565

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C07C29/04 (2006.01) i, C07C31/08 (2006.01) i, C07B61/00 (2006.01) i, B01J23/30 (2006.01) i

FI: C07C29/04, C07C31/08, B01J23/30Z, C07B61/00300

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)

Int.Cl. C07C29/04, C07C31/08, C07B61/00, B01J23/30

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-322646 A (BP CHEMICALS LIMITED) 24 November 1999 (1999-11-24), claims, paragraphs [0003]-[0007], [0014], [0015], [0017], [0020], examples	1-7
Y	JP 11-269126 A (BP CHEMICALS LIMITED) 05 October 1999 (1999-10-05), claims, examples, paragraphs [0003]-[0008]	1-7

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 08 February 2021	Date of mailing of the international search report 16 February 2021
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/000565

JP 11-322646 A	24 November 1999	US 6072090 A claims, examples, column 1, line 39 to column 2, line 21, column 3, lines 19-44, column 4, lines 5-9 GB 9806408 A GB 9806408 A0 EP 945419 A1 CZ 98299 A ZA 9902231 A TW 448146 B SG 82603 A CA 2265341 A RU 2219156 C CN 1231276 A KR 10-0618363 B1 SA 1633 B
JP 11-269126 A	05 October 1999	US 6187949 B1 claims, examples, column 1, line 19 to column 2, line 6 GB 9801426 A GB 9817571 A GB 9801426 A0 EP 936210 A1 BR 9900135 A ZA 9900405 A EG 21992 A ES 2175898 T SG 90034 A CA 2259810 A ID 23221 A RU 2225386 C TW 242552 B CN 1232019 A KR 10-0667640 B1 MY 121804 A SA 1342 B

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 29/04(2006.01)i; C07C 31/08(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; B01J 23/30(2006.01)i FI: C07C29/04; C07C31/08; B01J23/30 Z; C07B61/00 300														
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）） C07C29/04; C07C31/08; C07B61/00; B01J23/30														
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														
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table>			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				
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）														
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												
Y	JP 11-322646 A（ビーピー ケミカルズ リミテッド）24.11.1999（1999 - 11 - 24） 特許請求の範囲、段落0003-0007、0014-0015、0017、0020、実施例	1-7												
Y	JP 11-269126 A（ビーピー ケミカルズ リミテッド）05.10.1999（1999 - 10 - 05） 特許請求の範囲、実施例、段落0003-0008	1-7												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 08.02.2021	国際調査報告の発送日 16.02.2021													
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） 奥谷 暢子 4H 6118 電話番号 03-3581-1101 内線 3443													

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/JP2021/000565

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	11-322646	A	24.11.1999	US	6072090	A	
				Claims, Examples, 1欄39行-2欄21行, 3欄19行-44行, 4欄5行-9行			
				GB	9806408	A	
				GB	9806408	A0	
				EP	945419	A1	
				CZ	98299	A	
				ZA	9902231	A	
				TW	448146	B	
				SG	82603	A	
				CA	2265341	A	
				RU	2219156	C	
				CN	1231276	A	
				KR	10-0618363	B1	
				SA	1633	B	
JP	11-269126	A	05.10.1999	US	6187949	B1	
				Claims, Examples, 1欄19行-2欄6行			
				GB	9801426	A	
				GB	9817571	A	
				GB	9801426	A0	
				EP	936210	A1	
				BR	9900135	A	
				ZA	9900405	A	
				EG	21992	A	
				ES	2175898	T	
				SG	90034	A	
				CA	2259810	A	
				ID	23221	A	
				RU	2225386	C	
				TW	242552	B	
				CN	1232019	A	
				KR	10-0667640	B1	
				MY	121804	A	
				SA	1342	B	