(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
2017 年 8 月 31 日(31.08.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/146027 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 38/12 (2006.01) *C07C 5/48* (2006.01)
B01J 23/887 (2006.01) *C07C 11/167* (2006.01)
B01J 23/94 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/006307

(22) 国際出願日: 2017 年 2 月 21 日(21.02.2017)

(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 2016-031517 2016 年 2 月 22 日(22.02.2016) JP

(71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中澤 佑太(NAKAZAWA Yuta); 〒7570002 山口県山陽小野田市大字郡２３００ 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Yamaguchi (JP). 奥村 成喜(OKUMURA Shigeki); 〒7570002 山口県山陽小野田市大字郡２３００ 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Yamaguchi (JP). 西沢 文吾(NISHIZAWA Bungo); 〒7570002 山口県山陽小野田市大字郡２３００ 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Yamaguchi (JP). 小畑 友洋(OBATA Tomohiro); 〒7570002 山口県山陽小野田市大字郡２３００ 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人川口國際特許事務所(KAWAGUTI & PARTNERS); 〒1020094 東京都千代田区紀尾井町７番１号 上智紀尾井坂ビル 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, 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, 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, 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:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: METHOD FOR REGENERATING CATALYST FOR MANUFACTURING CONJUGATED DIOLEFIN

(54) 発明の名称 : 共役ジオレフィン製造用触媒の再生方法

(57) **Abstract**: An objective of the present invention is to provide a method for regenerating a catalyst for manufacturing a conjugated diolefin by subjecting a monoolefin having at least 4 carbon atoms to gas-phase catalytic oxidative dehydrogenation, said method enabling the stable, long-term manufacture of a conjugated diolefin at a sustainable yield while reducing catalyst damage. This method for regenerating a catalyst for manufacturing a conjugated diolefin by subjecting a monoolefin have at least 4 carbon atoms to gas-phase catalytic oxidative dehydrogenation is characterized by performing the regeneration process such that the ratio R2/R1 of the average pore diameter R1 of the catalyst before being used in the reaction and the average pore diameter R2 of the catalyst after the regeneration reaches at least 0.59.

(57) 要約: 炭素原子数４以上のモノオレフィンを気相接触酸化的脱水素反応させて共役ジオレフィンを製造するための触媒の再生方法であって、触媒の破損を抑制し、収率が維持され、長期にわたり安定して共役ジオレフィンが製造できる触媒の再生方法を提供する。 炭素原子数４以上のモノオレフィンを気相接触酸化的脱水素反応させて共役ジオレフィンを製造するための触媒の再生方法であって、反応に使用する前の触媒の平均細孔直径Ｒ１と再生後の触媒の平均細孔直径Ｒ２との比率Ｒ２／Ｒ１が０．５９以上となるように再生を実施することを特徴とする再生方法。

WO 2017/146027 A1

明　細　書

発明の名称 ： 共役ジオレフィン製造用触媒の再生方法

技術分野

[0001] 本発明は、炭素原子数４以上のモノオレフィンを気相接触酸化的脱水素反応させて共役ジオレフィンを製造するための触媒の再生方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、合成ゴム等の原料であるブタジエンは、工業的にはナフサ留分の熱分解および抽出により製造されているが、今後市場への安定供給の悪化が懸念されることから、新たなブタジエンの製造方法が求められている。そこで、ブテン類（ｎ－ブテンとも表記）と分子状酸素を含む混合ガスから、触媒の存在下でｎ－ブテンを気相接触酸化的脱水素する方法が注目されている。しかし、反応生成物および／または反応副生成物によるコーク状物質が、反応器内、つまり触媒表面および内部、イナート物質、反応管内壁や後工程設備内に析出または付着することによって、工業プラントにおいて反応ガスの流通の阻害、反応管の閉塞やそれらに伴うプラントのシャットダウンや収率の低下等さまざまなトラブルを引き起こすことがある。これらのトラブルを回避する目的で、工業プラントでは、一般的にコーク状物質によって閉塞が生じる前に反応を中止し、反応器内を循環する熱媒を昇温すること等によりコーク状物質を除去する。また、コーク状物質の生成メカニズムとしては、たとえば以下が想定される。すなわち、モリブデンを含む複合金属酸化物触媒の使用の際には昇華し反応器内に析出したモリブデン化合物を起点とした各種オレフィン類の重合および高沸点化合物の凝縮によるもの、触媒および反応器内の異常酸塩基点やラジカル生成点を起点とした各種オレフィン類の重合および高沸点化合物の凝縮によるもの、共役ジエンおよびその他オレフィン化合物によるディールスアルダー反応による高沸点化合物の生成および反応器内で局所的に温度が低い点における凝縮によるもの、などが挙げられ、これ以外にも種々のメカニズムが知られている。

[0003] 触媒表面に析出したコーク状物質の除去方法として、特許文献１には、イソ酪酸またはその低級エステルを製造するためのヘテロポリ酸系触媒において、空気と水蒸気を含有するガスを反応器に流し、炭素分を触媒から除去する触媒の再生方法が開示されている。また特許文献２では、触媒層のピーク温度範囲を４００℃（反応温度と同じ）～４５０℃の状況下、酸素含有ガスを反応器に流しており、かつ酸素含有ガスとともに水蒸気の使用を避けた方がコーク状物質除去には好ましいことが開示されている。特許文献３では、化学反応器内における炭素状物質の除去のために４００℃と５００℃の間の温度での酸化段階を必須としている。特許文献４では、脱水素化触媒の再生方法において０．５ｂａｒ～２０ｂａｒの範囲で繰り返し迅速に反対方向に２倍～２０倍だけ変化させる工程を必須としている。さらに特許文献５には、低級オレフィンと低級脂肪族カルボン酸とを気相中で反応させて低級脂肪族カルボン酸エステルを製造するための触媒を再生する方法が開示されており、引用文献６には、メタノールをジメチルエーテルへ転化するためのゼオライト含有触媒の再生方法が開示されている。

[0004] コーク状物質の除去方法は、種々の反応によって生成されるコーク状物質の性状や触媒の性状によって特徴が異なることから、炭素原子数４以上のモノオレフィンを気相接触酸化的脱水素反応によって共役ジオレフィンを製造するための触媒並びに反応器内に付着するコーク状物質を除去し、該触媒の破損を抑制する再生技術として、特許文献１～６に記載の方法では不十分であり、さらなる改良が求められる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平２－２２２７２６号公報

特許文献2：特開平０５－１９２５９０号公報

特許文献3：特表２００５－５２１０２１号公報

特許文献4：特表２００４－５２２５６３号公報

特許文献5：特開２００３－７１２９９号公報

特許文献6：特開昭５８－３０３４０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、炭素原子数４以上のモノオレフィンを気相接触酸化的脱水素反応させて共役ジオレフィンを製造するための触媒の再生方法であって、触媒の破損を抑制し、収率が維持され、長期にわたり安定して共役ジオレフィンが製造できる触媒の再生方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、前述課題を解決すべく鋭意研究の結果、反応に使用する前の触媒における平均細孔直径Ｒ１と再生後の触媒における平均細孔直径Ｒ２との比率Ｒ２／Ｒ１が特定の範囲となるように再生処理を施せば上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0008] 即ち、本発明は

（１）炭素原子数４以上のモノオレフィンを気相接触酸化的脱水素反応させて共役ジオレフィンを製造するための触媒の再生方法であって、反応に使用する前の触媒の平均細孔直径Ｒ１と再生後の触媒の平均細孔直径Ｒ２との比率Ｒ２／Ｒ１が０．５９以上となるように再生を実施することを特徴とする再生方法、

（２）反応に使用する前の触媒が下記の式１で表わされる活性成分組成を有する、（１）に記載の再生方法、

$Mo_{12}Bi_aFe_bCo_cNi_dX_eY_fZ_gO_h$・・・・（式１）

（式中、Ｘはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムから選ばれるアルカリ金属の少なくとも１種の元素を示し、Ｙはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムから選ばれるアルカリ土類金属の少なくとも１種の元素を示し、Ｚはランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、ユウロピウム、アンチモン、タングステン、鉛、亜鉛、セリウム、タリウムから選ばれる少なくとも１種の元素を示し、ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ、ｆおよびｇは各々モリブデン１２に対する各成分の原子比を示し

、０．２≦ａ≦２．０、０．６＜ｂ＜３．４、５．０＜ｃ＜８．０、０＜ｄ＜３．０、０＜ｅ＜０．５、０≦ｆ≦４．０、０≦ｇ≦２．０の範囲にあり、ｈは他の元素の酸化状態を満足させる数値である）、

（３）触媒が、担体に触媒活性成分をコーティングした成形触媒であり、該成形触媒の平均粒径が３．０ｍｍ以上１０．０ｍｍ以下であり、触媒活性成分の担持率が２０重量％～８０重量％である、（１）または（２）に記載の再生方法、

（４）気相接触酸化的脱水素反応前における触媒の平均細孔直径が０．１６μｍ以上０．４６μｍ以下である、（１）から（３）のいずれかに記載の再生方法、

（５）炭素原子数４以上のモノオレフィンがｎ－ブテンであり、共役ジオレフィンが１，３－ブタジエンである、（１）から（４）のいずれかに記載の再生方法、

に関する。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、反応に使用する前の触媒の平均細孔直径と再生後の触媒の平均細孔直径との比率が特定の範囲となるように再生処理することにより、触媒の破損を抑制し、収率が維持され、長期にわたり安定して共役ジオレフィンが製造できる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明は、炭素原子数４以上のモノオレフィン、好ましくはｎ－ブテンを、共役ジオレフィン製造用触媒、好ましくはブタジエン製造用触媒の存在下に、気相接触酸化的脱水素反応させることで触媒並びに反応器内に付着したコーク状物質を除去することにより、触媒を再生する方法である。本発明においては、共役ジオレフィン製造用触媒が充填された反応器内を循環する熱媒を２００℃以上４００℃未満、好ましくは２００℃以上３５０℃以下の条件下にて下記組成のガスを供給し再生処理する。なお、反応器内を循環する熱媒の温度を２００℃以上４００℃未満で一定、２００℃以上３５０℃以下で

一定にするとさらに好ましい。ガスの組成としては、水蒸気０容量％以上４２容量％以下かつ酸素０容量％より大きく２１％容量％以下であることが好ましい。再生処理後、再生された触媒を再度反応に使用するが、再生処理を施す時期は重要で、処理が早い場合にはプラントの停止回数が多くなることから総じて期間が長くなり経済性が著しく悪化し、また時期が遅い場合には、コーク状物質が過剰析出することで触媒の損傷が大きく、再生を実行しても効果が十分に発現されず、再生しても触媒を再使用できなくなることで触媒の交換が必要となり、経済性が悪化するため、適切な時期に実施されるべきである。

[0011] しかし、これまでどのような指標で再生時期を決定すれば適切かが知られていないのは、触媒の表面や細孔内で炭素が析出している再生処理前の触媒の物性測定を実施しても評価が困難であることが理由であると考えられる。そこで、本発明では、触媒を再生処理することによって炭素を除去した後の触媒の物性評価の結果を指標として採用する。具体的には反応前と再生後の触媒自体の平均細孔直径の比率が一定の範囲を満たすように再生処理する。

[0012] 反応に使用する前の触媒の平均細孔直径Ｒ１は、反応に使用する前の触媒固有の物性値であり、公知の技術によって目的の反応に適した物性へ制御されるものである。具体的には触媒組成や成形方法、焼成方法等を変更することで触媒細孔を設計することが可能である。再生後の触媒の平均細孔直径Ｒ２は、触媒反応や再生の過程で前述の通り変化するものである。より詳細には、反応と再生それぞれにおける供給ガス組成や供給ガス空間速度、反応器の形態、反応器に循環される熱媒の温度、反応器内における温度制御能力などが影響すると考えられる。本発明によれば、平均細孔直径Ｒ２が平均細孔直径Ｒ１に近い値である方が好ましく、Ｒ２／Ｒ１≧０．５９となるよう細孔直径の変化を抑える方法としては、気相接触酸化的脱水素反応において供給するガス濃度を変更する方法、例えば酸素濃度を比較的高くする方法、また供給ガス空間速度を比較的高くする方法、反応器を循環する熱媒の温度を比較的高くする方法等が効果的な傾向にある。

[0013] 触媒並びに反応器内に付着したコーク状物質を除去するための適切な再生時期は、気相接触酸化的脱水素反応の反応条件や使用する触媒の性状、ｎ－ブテン等の炭素数４以上のモノオレフィン原料の性状、プラント反応器の形態などによって大きく影響を受ける。しかるに、反応後再生された触媒の性状から再生時期が適切であったかを判断することができる。具体的には、反応前の触媒における平均細孔直径Ｒ１と再生後の触媒の平均細孔直径Ｒ２との比率Ｒ２／Ｒ１が通常０．５９以上であり、好ましくは０．５９以上１．３０以下、より好ましくは０．６８以上１．２０以下さらに好ましくは０．７８以上１．０９以下であれば、触媒の破損が抑制され、触媒を長期安定的に使用することが可能となる。

[0014] 適した再生の時期を予測するためには、小スケールでのシミュレーションを繰り返し、前述の物性パラメータを満たす条件範囲を特定し、これを実機規模の工業技術へ適応すればよい。なお、実機規模で定常運転する際に、設備が定修などで停止した場合に、再生後の触媒の一部を抜き出し、物性パラメータを測定し再生時期が適していたかを検証することで、より適した再生時期を選択できる。

[0015] 平均細孔直径の測定方法は、特に制限されないが、水銀圧入法によって測定することが好ましい。また、測定値を細孔径が０．００３６μｍ以上４００μｍ以下までの細孔分布データから算出することが好ましい。

[0016] 平均細孔直径とは、触媒の微細な細孔の性状を示すパラメータの一つであり、反応によって触媒表面に炭素析出し細孔が閉塞されれば平均細孔直径は小さくなり、またさらに炭素析出が進めば細孔が拡大され、その後、再生によって炭素が取り除かれれば平均細孔直径は大きくなるなどの変化が生じる。また、平均細孔直径の大きな変化は、成形触媒の歪みを意味し、強度が低下する傾向にあり、反応成績の低下や反応管の閉塞、異常反応を誘引する。

[0017] 本発明における「コーク状物質」とは、共役ジオレフィンを製造する反応において、反応原料、目的生成物および反応副生成物の少なくともいずれかにより生じるものであり、その化学的組成や生成メカニズムの詳細は不明であ

るが、触媒表面および内部、イナート物質、反応管内壁や後工程設備内に析出または付着することによって、特に工業プラントにおいては反応ガスの流通の阻害、反応管の閉塞やそれらに伴う反応のシャットダウン等さまざまなトラブルを引き起こす原因物質である。

[0018] 本発明においてコーク状物質が除去できるメカニズムは、詳細には解明できておらず不明であるが、気相接触酸化的脱水素反応で生成するコーク状物質が触媒、反応管内壁、イナート物質等に付着した場合に、急激な燃焼を引き起こさずに徐々に分解が進行するのに適した温度が必要であると考えられる。熱媒が４００℃以上の条件では、コーク状物質が急激に燃焼し、触媒に付着している場合には、その発熱によって触媒の結晶構造変化が引き起こされ、変質劣化し、さらには発生した燃焼ガスによって触媒に圧力がかかり破損する可能性があり、また反応管内部の急激な発熱の場合には、反応器の損傷を引き起こしかねない。また、熱媒が２００℃よりも低い場合には、燃焼が進行せず再生の効果が十分に発現されない、もしくは再生時間が長くなる場合があり、プラント停止期間が長くなることで経済性が悪化するおそれがある。

[0019] また、反応器に供給する希釈酸素ガスに対し水蒸気を加えることによって、熱媒の温度が低くてもコーク状物質を効果的に反応器から除去することができる。反応器に供給するガスの水蒸気容量率および／または酸素容量率に関し、水蒸気においては０容量％以上４２容量％以下、酸素においては０容量％より大きく２１容量％以下であれば特に制限はないが、酸素０容量％より大きく２１容量％以下を含有するガスを反応器に供給した後、次いで水蒸気を０容量％より大きく４２容量％以下を含有するガスを反応器に供給することによってコーク状物質を除去することが好ましい。さらに好ましくは、酸素０容量％より大きく２１％以下を含有し、かつ水蒸気を含有しないガスを反応器に供給した後、次いで水蒸気を０容量％より大きく４２容量％以下を含有し、かつ酸素０容量％より大きく２１容量％以下を含有するガスを反応器に供給するとコーク状物質をより効果的に抑制することができる。

[0020] 反応器に供給するガスの水蒸気容量率および／または酸素容量率は、例えば窒素等によって調整することができる。

[0021] 供給するガスの組成を切り替える時期は、その条件において排出されるCO_2およびCOの生成速度が最大となった後、生成速度が最大生成速度の９５％以下であり、かつ生成速度が緩やかに低下、安定した時である。実施した気相接触酸化的脱水素反応の反応条件や反応スケール、反応期間や触媒の性能によってコーク状物質の性質や量が異なり、燃焼挙動が異なるため、それらを考慮の上、ガスの組成を切り替える時を上述の範囲内において、適宜変えてもよい。また、ここで排出されるCO_2およびCOの生成速度とは、処理中に生成されるCO_2およびCOの生成速度であるため、空気中にもともと含まれるCO_2およびCO量は除され計算されるものである。

[0022] 再生中の熱媒の昇温速度は、通常は特に制限されないが、１℃／ｈ以上２００℃／ｈ以下の範囲にすることが好ましい。昇温速度が２００℃／ｈよりも速いと急激な燃焼を引き起こし、十分効果的な再生を行うことができない場合がある。また、昇温速度が１℃／ｈよりも遅いと再生に要する時間が長くなり経済性が悪化する場合がある。

[0023] 前述の反応器内を循環する熱媒温度、反応器に供給するガスに含まれる水蒸気容量率および／または酸素容量率、並びに昇温速度の操作を組み合わせて実施するとさらに好ましく、反応器内を循環する熱媒を２００℃以上３５０℃以下で一定の状況下、０容量％より大きく２１容量％以下の酸素を含むガスで再生した後、次いで０容量％より大きく４２容量％以下の水蒸気を含むガスを供給する工程を２回以上繰り返して、反応管出口ガスから排出されるCO_2およびCOの生成速度が適切な生成速度まで可能な限り低下するよう実施すると最も好ましい。この工程を２回繰り返す場合は、１回目工程と２回目工程の熱媒の温度は異なる方が好ましく、２回目工程の熱媒の温度は、１回目工程の熱媒の温度よりも高い方がより好ましい。この工程を２回以上繰り返す場合は、工程ごとに熱媒の温度が異なっても良い。また、適切な生成速度とは、実施した気相接触酸化的脱水素反応の反応条件や反応スケール、

反応期間や触媒の性能によって異なるため、適宜、決定されるものである。

[0024] 再生は回数に限定はなく、１回でも複数回でも実施が可能であり、再生後の平均細孔直径の比率が前述記載の範囲を満たせば、再生触媒は継続して反応に供することが可能である。

[0025] 本発明の再生方法においては、反応に使用する前の触媒は、下記（式１）で表される組成の触媒活性成分を含有することが好ましい。

$Mo_{12}Bi_aFe_bCo_cNi_dX_eY_fZ_gO_h$・・・・（式１）

（式中、Ｘはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムから選ばれるアルカリ金属の少なくとも１種の元素を示し、Ｙはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムから選ばれるアルカリ土類金属の少なくとも１種の元素を示し、Ｚはランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、ユウロピウム、アンチモン、タングステン、鉛、亜鉛、セリウム、タリウムから選ばれる少なくとも１種の元素を示し、ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ、ｆおよびｇは各々モリブデン１２に対する各成分の原子比を示し、０．２≦ａ≦２．０、０．６＜ｂ＜３．４、５．０＜ｃ＜８．０、０＜ｄ＜３．０、０＜ｅ＜０．５、０≦ｆ≦４．０、０≦ｇ≦２．０の範囲にあり、ｈは他の元素の酸化状態を満足させる数値である。）

[0026] 本発明に使用する触媒を得るための各金属元素の原料としては、特に制限はないが、各金属元素を少なくとも一種含む硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、アンモニウム塩、有機酸塩、酢酸塩、炭酸塩、次炭酸塩、塩化物、無機酸、無機酸の塩、ヘテロポリ酸、ヘテロポリ酸の塩、水酸化物、酸化物、金属、合金等、またはこれらの混合物を用いることができ、その具体例としては、下記のようなものが挙げられる。モリブデンの供給源としてはモリブデン酸アンモニウムが好ましい。特にモリブデン酸アンモニウムには、ジモリブデン酸アンモニウム、テトラモリブデン酸アンモニウム、ヘプタモリブデン酸アンモニウム等、複数種類の化合物が存在するが、その中でもヘプタモリブデン酸アンモニウムが最も好ましい。ビスマス成分原料としては硝酸ビスマスが好ましい。鉄、コバルト、ニッケルおよびその他の元素の原料としては通常

は酸化物あるいは強熱することにより酸化物になり得る硝酸塩、炭酸塩、有機酸塩、水酸化物等またはそれらの混合物を用いることができる。

[0027] 本発明の触媒の調製法としては特に制限はないが、大別すると以下の通り２種類の調製法があり、便宜的に本発明において（Ａ）法および（Ｂ）法とする。（Ａ）法は、触媒の活性成分を粉末として得た後、これを成形する方法であり、（Ｂ）法は、予め成形された担体上に、触媒の活性成分の溶解した溶液を接触させて担持させる方法である。以下で（Ａ）法および（Ｂ）法の詳細を記載する。

[0028] 以下では（Ａ）法による触媒調製方法を記載する。以下で各工程の順を好ましい例として記載しているが、最終的な触媒製品を得るための各工程の順番、工程数、各工程の組み合わせについて制限はないものとする。

[0029] 工程（Ａ１）　調合と乾燥

触媒活性成分の原料の混合溶液またはスラリーを調製し、沈殿法、ゲル化法、共沈法、水熱合成法等の工程を経た後、乾燥噴霧法、蒸発乾固法、ドラム乾燥法、凍結乾燥法等の公知の乾燥方法を用いて、本発明の乾燥粉体を得る。この混合溶液またはスラリーは、溶媒として水、有機溶剤、またはこれらの混合溶液のいずれを用いても良く、触媒の活性成分の原料濃度も制限はない。更に、この混合溶液またはスラリーの液温、雰囲気等の調合条件および乾燥条件は、特に制限はないが、最終的な触媒の性能、機械的強度、成形性や生産効率等を考慮して適切な範囲を選択されるべきである。このうち本発明において最も好ましいのは、２０℃以上９０℃以下の条件下で触媒の活性成分の原料の混合溶液またはスラリーを形成し、これを噴霧乾燥器に導入して乾燥器出口が７０℃以上１５０℃以下、得られる乾燥粉体の平均粒径が１０μｍ以上７００μｍ以下となるよう熱風入口温度、噴霧乾燥器内部の圧力、およびスラリーの流量を調節する方法である。

[0030] 工程（Ａ２）　予備焼成

こうして得られた乾燥粉体を２００℃以上６００℃以下で予備焼成し、本発明の予備焼成粉体を得ることができる。この予備焼成の条件に関しても、予

備焼成時間や予備焼成時の雰囲気について特に制限はなく、予備焼成の手法も流動床、ロータリーキルン、マッフル炉、トンネル焼成炉など特に制限はなく、最終的な触媒の性能、機械的強度、成形性や生産効率等を考慮して適切な範囲を選択されるべきである。このうち本発明においてトンネル焼成炉において３００℃以上６００℃以下、予備焼成１時間以上１２時間以下、空気雰囲気下による方法が好ましい。

[0031] 工程（Ａ３）　成形

こうして得られた予備焼成粉体をそのまま触媒として使用することもできるが、成形して使用することもできる。成形品の形状は、球状、円柱状、リング状など特に制限されないが、一連の調製で最終的に得られる触媒における機械的強度、反応器、調製の生産効率等を考慮して選択するべきである。成形方法についても特に制限はないが、以下段落に示す担体や成形助剤、強度向上剤、バインダー等を予備焼成粉体に添加して、円柱状、リング状に成形する際には打錠成形機や押出成形機などを用い、球状に成形する際には造粒機などを用いて成形品を得る。このうち本発明においては、不活性な球状担体に予備焼成粉体を転動造粒法によりコーティングさせ担持成形する方法が好ましい。

[0032] 球状担体の材質としては、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、ニオビア、シリカアルミナ、炭化ケイ素、炭化物、およびこれらの混合物など公知の物を使用でき、さらにその粒径、吸水率、機械的強度、各結晶相の結晶化度や混合割合なども特に制限はなく、最終的な触媒の性能、成形性や生産効率等を考慮して適切な範囲を選択されるべきである。球状担体と予備焼成粉体の仕込み重量から、下記式より担持率が算出される。

担持率（重量％）＝（成形に使用した予備焼成粉体の重量）／｛（成形に使用した予備焼成粉体の重量）＋（成形に使用した球状担体の重量）｝×１００

[0033] 成形に使用する予備焼成粉体以外の原料としては、結晶性セルロースなどの成形助剤、またはセラミックウィスカーなどの強度向上剤、バインダーとし

てアルコール、ジオール、トリオール、およびそれらの水溶液等を、任意の種類および混合割合で、予備成形粉体と共に用いて成形することができ、特に制限はない。また、このバインダーに前記触媒原料の溶液を使用することで、工程（Ａ１）とは異なる態様で触媒の最表面に元素を導入することも可能である。

[0034] 工程（Ａ４）　本焼成

このようにして得られた予備焼成粉体または成形品は、反応に使用する前に３００℃以上６００℃以下で再度焼成（本焼成）することが好ましい。本焼成に関しても、本焼成時間や本焼成時の雰囲気について特に制限はなく、本焼成の手法も流動床、ロータリーキルン、マッフル炉、トンネル焼成炉など特に制限はなく、最終的な触媒の性能、機械的強度や生産効率等を考慮して適切な範囲を選択されるべきである。このうち本発明において最も好ましいのは、トンネル焼成炉において本焼成４５０℃以上６００℃以下、本焼成１時間以上１２時間以下、空気雰囲気下による方法である。このとき、昇温時間は、通常２時間以上２０時間以下、好ましくは３時間以上１５時間以下、さらに好ましくは４時間以上１０時間以下の範囲である。

[0035] 次に、以下では（Ｂ）法による触媒調製方法を記載する。以下では各工程を順に記載しているが、最終的な触媒を得るための各工程の順番、工程数、各工程の組み合わせについて制限はないものとする。

[0036] 工程（Ｂ１）　含浸

触媒の活性成分を含む溶液またはスラリーを調製し、ここに成形担体または（Ａ）法で得た触媒を含浸させ、成形品を得る。ここで、含浸による触媒の活性成分の担持手法は、ディップ法、インシピエントウェットネス法、イオン交換法、ｐＨスイング法など特に制限はなく、溶液またはスラリーの溶媒として、水、有機溶剤、またはこれらの混合溶液のいずれでも良く、触媒の活性成分の原料濃度も制限はなく、更に、混合溶液またはスラリーの液温、液にかかる圧力、液の周囲の雰囲気についても特に制限はないが、最終的な触媒の性能、機械的強度、成形性や生産効率等を考慮して適切な範囲を選択

されるべきである。また、成形担体および（Ａ）法で得た触媒のいずれの形状も球状、円柱状、リング状、粉末状など特に制限はなく、さらに材質、粒径、吸水率、機械的強度も特に制限はない。

[0037] 工程（Ｂ２）　乾燥

こうして得られた成形品を、蒸発乾固法、ドラム乾燥法、凍結乾燥法等の公知の乾燥方法を用いて２０℃以上２００℃以下の範囲において熱処理を行い乾燥し、本発明の触媒成形乾燥体を得る。乾燥時間や乾燥時の雰囲気について特に制限はなく、乾燥の手法も流動床、ロータリーキルン、マッフル炉、トンネル焼成炉など特に制限はなく、最終的な触媒の性能、機械的強度、成形性や生産効率等を考慮して適切な範囲を選択されるべきである。

[0038] 工程（Ｂ３）　本焼成

こうして得られた触媒成形乾燥体を、本焼成３００℃以上６００℃以下で熱処理を行い、本発明の触媒を得る。ここで、本焼成時間や本焼成時の雰囲気について特に制限はなく、本焼成の手法も流動床、ロータリーキルン、マッフル炉、トンネル焼成炉など特に制限はなく、最終的な触媒の性能、機械的強度、成形性や生産効率等を考慮して適切な範囲を選択されるべきである。このうち本発明において最も好ましいのは、トンネル焼成炉において本焼成４５０℃以上６００℃以下、本焼成１時間以上１２時間以下、空気雰囲気下による方法である。このとき、昇温時間は、通常２時間以上２０時間以下、好ましくは３時間以上１５時間以下、さらに好ましくは４時間以上１０時間以下の範囲である。

[0039] 以上の調製により得られた触媒は、その形状やサイズに特に制限はないが、反応管への充填の作業性と充填後の反応管内の圧力損失等を勘案すると、形状は球形状、平均粒径は３．０ｍｍ以上１０．０ｍｍ以下、また触媒活性成分の担持率は２０重量％以上８０重量％以下が好ましい。

[0040] ここで、反応に使用する前の触媒の平均細孔直径は、触媒の組成や形状、製造方法の違いによって変化し得るため、本発明の効果を発現するために特に限定するものではないが、通常０．１６μｍ以上０．４６μｍ以下、好まし

くは０．２１μｍ以上０．４１μｍ以下、より好ましくは０．２６μｍ以上０．３６μである。

[0041] 本発明において、モノオレフィン、好ましくはｎ－ブテンをブタジエン製造用触媒の存在下に気相接触酸化的脱水素反応させる条件の例としては、以下のような条件が挙げられる。すなわち、原料ガス組成として１容量％以上２０容量％以下のｎ－ブテン、さらに好ましくは１－ブテン、５容量％以上２０容量％以下の分子状酸素、０容量％以上６０容量％以下の水蒸気および０容量％以上９４容量％以下の不活性ガス、例えば窒素、炭酸ガスを含む混合ガスを用い、熱媒温度としては２００℃以上５００℃以下の範囲であり、反応圧力としては常圧以上１０気圧以下の圧力下、触媒に対する前記原料ガスの空間速度（ＧＨＳＶ）は３５０ｈｒ$^{-1}$以上７０００ｈｒ$^{-1}$以下の範囲である。反応の形態として固定床、移動床、および流動床の中で制約はないが、固定床が好ましい。

[0042] 本発明における炭素原子数４以上のモノオレフィンとは、炭素－炭素二重結合1個を含む炭素原子数４以上の不飽和炭化水素であり、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン及びデセン等が挙げられ、ブテン類（ｎ－ブテンとも表記）とは、１－ブテン、トランス－２－ブテン、シス－２－ブテン、イソブチレンのうち、単一成分のガス、もしくは少なくとも一つの成分を含む混合ガスを意味するものとし、共役ジオレフィンとは、１つの単結合を介して結合している２つの炭素－炭素二重結合をもつ炭化水素であり、好ましくはブタジエン、特に好ましくは１，３－ブタジエンを意味するものとする。

[0043] 本発明の触媒の再生工程における空間速度（以下ＧＨＳＶと略す。）は、特に制限はないが、通常５０ｈｒ$^{-1}$以上４０００ｈｒ$^{-1}$以下、好ましくは１００ｈｒ$^{-1}$以上２０００ｈｒ$^{-1}$以下の範囲である。ＧＨＳＶの値が通常の範囲を超えると、触媒の破損が生じ触媒の粉末や破片によって反応器内が閉塞する、または反応器外へ流出するなどの影響による触媒の活性低下、後工程へ炭素状物質が流出することによる汚染が引き起こされる可能性がある。一方

、ＧＨＳＶの値が通常の範囲よりも低いと、コーク状物質の除去が効率よく実行されず、再生に長期間が必要となる、または効果が十分に発現されない場合がある。

実施例

[0044] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。本発明はその趣旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下において、％は特に断りがない限りモル％を意味する。また、本発明における１－ブテン転化率、ブタジエン収率、ＴＯＳ、破損率の定義は、以下の通りである。

[0045] 反応に使用する前の触媒における平均細孔直径Ｒ１と再生後の触媒における平均細孔直径Ｒ２は、水銀圧入法によって測定する。測定値は細孔径が０．００３６μｍから４００μｍまでの細孔分布データから算出される。

[0046] 破損率は、再生後、反応管より触媒を抜出し、３．３５ｍｍの篩にて分級したときに、篩の下に落ちた欠片状および粉状にまで破損した触媒を触媒片として秤量し、以下式により算出する。

破損率（重量％）

＝　触媒片の重量（ｇ）／反応後の抜き出した触媒重量（ｇ）×１００

[0047] １－ブテン転化率（モル％）

＝（反応した１－ブテンのモル数／供給した１－ブテンのモル数）×１００

ブタジエン収率（モル％）

＝（生成したブタジエンのモル数／供給したｎ－ブテンのモル数）×１００

ＴＯＳ＝混合ガス流通時間（時間）

[0048] 実施例１

（触媒の調製）

ヘプタモリブデン酸アンモニウム８００重量部を８０℃に加温した純水３０００重量部に完全溶解させた（母液１）。次に、硝酸セシウム１１重量部を純水１２４ｍｌに溶解させて、母液１に加えた。次に、硝酸第二鉄２７５重量部、硝酸コバルト７６９重量部および硝酸ニッケル１１０重量部を６０℃に加温した純水６１２ｍｌに溶解させ、母液１に加えた。続いて硝酸ビスマ

ス３１１重量部を６０℃に加温した純水３３０ｍｌに硝酸（６０重量％）７９重量部を加えて調製した硝酸水溶液に溶解させ、母液１に加えた。この母液１をスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体を４４０℃、５時間の条件で予備焼成した。こうして得られた予備焼成粉体に対して５重量％分の結晶性セルロースを添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして３３重量％グリセリン溶液を用い、不活性の球状担体（シリカアルミナ）に、担持率が５０重量％となるように球状に担持成形した。こうして得られた球状成形品を、５２０℃、５時間の条件で焼成し、本発明の触媒を得た。仕込み原料から計算される触媒の原子比は、Ｍｏ：Ｂｉ：Ｆｅ：Ｃｏ：Ｎｉ：Ｃｓ＝１２：１．７：１．８：７．０：１．０：０．１５であった。ここで、反応に使用する前の触媒の平均細孔直径Ｒ１を測定したところ、０．３１μｍであった。

[0049] （反応試験）

得られた触媒５３ｍｌをステンレス鋼反応管に充填し、ガス体積比率が１－ブテン：酸素：窒素：水蒸気＝１：１：７：１の混合ガスを用い、常圧下、ＧＨＳＶ１２００ｈｒ$^{-1}$の条件で、１－ブテン転化率＝７８．０±１．０％を保持できるよう反応器を循環する熱媒の温度を変化させてＴＯＳ４００時間まで反応した。その後、１－ブテンおよび酸素、水蒸気の供給を停止し、析出したコーク状物質を除去させる再生目的で、反応器を循環する熱媒を２２０℃まで下げ、続けて空気を用い、常圧下、空間速度２５０ｈｒ$^{-1}$で燃焼反応を開始し、空気雰囲気のまま段階的に熱媒が４００℃になるまで昇温した。再生後の触媒を抜き出し、平均細孔直径Ｒ２を測定し、反応前と比較したところ比率Ｒ２／Ｒ１は０．７８であった。また、破損率を測定したところ、０．０５重量％であった。

[0050] 実施例２

（反応試験）

実施例１で得られた触媒５３ｍｌをステンレス鋼反応管に充填し、ガス体積比率が１－ブテン：酸素：窒素：水蒸気＝１：１：７：１の混合ガスを用い

、常圧下、ＧＨＳＶ１２００ｈｒ$^{-1}$の条件で、１－ブテン転化率＝９７．０±１．０％を保持できるよう反応器を循環する熱媒の温度を変化させてＴＯＳ６００時間まで反応した。その時のブタジエン収率は８５．４％であった。反応の途中で、１－ブテンと追加窒素ガス供給を停止し、空気のみ流通させながら熱媒の温度を４００℃まで昇温する再生を反応と交互に４回行った。最後の再生後に抜き出した触媒の平均細孔直径Ｒ２を測定したところ、反応前との比率Ｒ２／Ｒ１は０．９４であった。また、破損率を測定したところ、０．０２重量％であった。その後、反応を１－ブテン転化率＝９７．０±１．０％を保持できるよう再開したところ、ブタジエン収率は８５．８％であった。

[0051] 実施例３

（反応試験）

実施例１で得られた触媒１．６４Ｌをステンレス鋼反応管に充填し、ガス体積比率が１－ブテン：酸素：窒素：水蒸気＝１：１．２：１１．１：２．３の混合ガスを用い、常圧下、ＧＨＳＶ２０００ｈｒ$^{-1}$の条件で、１－ブテン転化率＝９２．０±１．０％を保持できるよう反応器を循環する熱媒の温度を変化させてＴＯＳ４０００時間まで反応した。反応の途中で、１－ブテンと追加窒素ガス、水蒸気の供給を停止し、空気のみ流通させながら熱媒の温度を４００℃まで昇温する再生を反応と交互に２回行った。最後の再生後に抜き出した触媒のガス入口部位の平均細孔直径Ｒ２を測定したところ、反応前との比率Ｒ２／Ｒ１は１．０５であった。また、破損率を測定したところ、０．０３重量％であった。

[0052] 比較例１

（反応試験）

実施例３で最後の再生後に抜き出した触媒のガス出口部位の平均細孔直径Ｒ２を測定したところ、反応前との比率Ｒ２／Ｒ１は０．５８であった。また、破損率を測定したところ、１．９５％であり、目視で触媒の破損が観察された。

[0053] このように、実施例では反応前後における平均細孔直径の比率Ｒ２／Ｒ１が０．５９を上回り破損率が低いことから、反応の継続使用に耐えうる長期安定性に優れた触媒となり得る再生方法であることがわかる。また、比較例では平均細孔直径の比率Ｒ２／Ｒ１が０．５９よりも小さく、破損率は高い傾向にあることから、触媒を再生しても、破損が進行しており反応管の閉塞や異常反応の発生など、さまざまなトラブルを誘発しうる状態であることがわかる。

請求の範囲

[請求項1] 炭素原子数４以上のモノオレフィンを気相接触酸化的脱水素反応させて共役ジオレフィンを製造するための触媒の再生方法であって、反応に使用する前の触媒の平均細孔直径Ｒ１と再生後の触媒の平均細孔直径Ｒ２との比率Ｒ２／Ｒ１が０．５９以上となるように再生を実施することを特徴とする再生方法。

[請求項2] 反応に使用する前の触媒が下記の式１で表わされる活性成分組成を有する、請求項１に記載の再生方法、

$Mo_{12}Bi_aFe_bCo_cNi_dX_eY_fZ_gO_h$・・・・（式１）

（式中、Ｘはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムから選ばれるアルカリ金属の少なくとも１種の元素を示し、Ｙはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムから選ばれるアルカリ土類金属の少なくとも１種の元素を示し、Ｚはランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、ユウロピウム、アンチモン、タングステン、鉛、亜鉛、セリウム、タリウムから選ばれる少なくとも１種の元素を示し、ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ、ｆおよびｇは各々モリブデン１２に対する各成分の原子比を示し、０．２≦ａ≦２．０、０．６＜ｂ＜３．４、５．０＜ｃ＜８．０、０＜ｄ＜３．０、０＜ｅ＜０．５、０≦ｆ≦４．０、０≦ｇ≦２．０の範囲にあり、ｈは他の元素の酸化状態を満足させる数値である）。

[請求項3] 触媒が、担体に触媒活性成分をコーティングした成形触媒であり、該成形触媒の平均粒径が３．０ｍｍ以上１０．０ｍｍ以下であり、触媒活性成分の担持率が２０重量％～８０重量％である、請求項１または請求項２に記載の再生方法。

[請求項4] 気相接触酸化的脱水素反応前における触媒の平均細孔直径が０．１６μｍ以上０．４６μｍ以下である、請求項１から請求項３のいずれか一項に記載の再生方法。

[請求項5] 炭素原子数４以上のモノオレフィンがｎ－ブテンであり、共役ジオレ

フィンが１，３－ブタジエンである、請求項１から請求項４のいずれか一項に記載の再生方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/006307

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J38/12(2006.01)i, *B01J23/887*(2006.01)i, *B01J23/94*(2006.01)i, *C07C5/48*(2006.01)i, *C07C11/167*(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)
B01J38/12, B01J23/887, B01J23/94, C07C5/48, C07C11/167, 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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
A	JP 2012-092092 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 17 May 2012 (17.05.2012), claims 1 to 10 (Family: none)	1-5
A	WO 2014/086815 A1 (BASF SE), 12 June 2014 (12.06.2014), claims 1 to 11 & JP 2016-500372 A claims 1 to 11 & EP 2928849 A1	1-5

☒ 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	Date of mailing of the international search report
23 March 2017 (23.03.17)	04 April 2017 (04.04.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/006307

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/090998 A1 (EVONIK INDUSTRIES AG), 25 June 2015 (25.06.2015), claims 1 to 22; page 9, line 15 to page 11, line 11; page 20, line 14 to page 23, line 4 & US 2016/0318829 A1 claims 1 to 22; paragraphs [0064] to [0079], [0132] to [0145] & EP 3083529 A1	1-5
A	CN 103071544 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORP.), 01 May 2013 (01.05.2013), entire text (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／００６３０７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J38/12(2006.01)i, B01J23/887(2006.01)i, B01J23/94(2006.01)i, C07C5/48(2006.01)i, C07C11/167(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J38/12, B01J23/887, B01J23/94, C07C5/48, C07C11/167, 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　　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　　１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報　　１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報　　１９９４－２０１７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
A	JP 2012-092092 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2012.05.17, 請求項1-10 (ファミリーなし)	1-5
A	WO 2014/086815 A1 (BASF SE) 2014.06.12, 請求の範囲1-11 & JP 2016-500372 A, 請求項1-11 & EP 2928849 A1	1-5

☑　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	国際調査報告の発送日
２３．０３．２０１７	０４．０４．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｇ　４７６０
森坂　英昭
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

C（続き）．　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
A	WO 2015/090998 A1 (EVONIK INDUSTRIES AG) 2015.06.25, 請求の範囲 1-22,第 9 頁第 15 行-第 11 頁第 11 行,第 20 頁第 14 行-第 23 頁第 4 行 & US 2016/0318829 A1,請求項 1-22,段落 [0064]-[0079],[0132]-[0145] & EP 3083529 A1	1-5
A	CN 103071544 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) 2013.05.01, 全文（ファミリーなし）	1-5