

(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
2013 年 10 月 31 日(31.10.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/162014 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 37/03 (2006.01) *C07C 1/20* (2006.01)
B01J 23/08 (2006.01) *C07C 11/06* (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/062443
- (22) 国際出願日: 2013 年 4 月 26 日(26.04.2013)
- (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 2012-104020 2012 年 4 月 27 日(27.04.2012) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光
興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目
1 番 1 号 Tokyo (JP). 国立大学法人東京工業大学
(TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) [JP/JP];
〒1528550 東京都目黒区大岡山二丁目 1 2 番 1
号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (71) 出願人 (米国についてのみ): 岩本 正和
(IWAMOTO, Masakazu) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目
黒区大岡山二丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人東
京工業大学内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒
1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号
ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 特許業務法人大
谷特許事務所 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, 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, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, 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 PRODUCING CATALYST FOR OLEFIN PRODUCTION, CATALYST FOR OLEFIN PRODUCTION, AND METHOD FOR PRODUCING OLEFIN

(54) 発明の名称: オレフィン製造用触媒の製造方法及びオレフィン製造用触媒、並びにオレフィンの製造方法

(57) Abstract: A method for producing a catalyst for producing an olefin from an alcohol, said olefin having at least one more carbon atom than the alcohol. This method for producing a catalyst for olefin production comprises: a precipitating step wherein a precipitant is introduced into an aqueous solution that contains an indium salt until the pH reaches 8.0 or more so as to form a precipitate containing indium; an aging step wherein the resulting material is subjected to aging at 30°C or less for 25 hours or more after the completion of the precipitant introduction; and a firing step wherein firing is carried out at 500-1,000°C after the aging step. A catalyst for olefin production, which is produced by the above-described production method; and a method for producing an olefin, which uses the catalyst.

(57) 要約: アルコールから、該アルコールの炭素原子数よりも少なくとも一つ大きい炭素原子数のオレフィンを製造するための触媒の製造方法であって、pHが8.0以上となるまで、インジウム塩を含む水溶液に沈殿剤を投入し、インジウムを含む沈殿を生成させる沈殿生成工程と、投入終了後、30°C以下で25時間以上熟成させる熟成工程と、熟成工程後に500°C~1000°Cで焼成を行う焼成工程とを含むオレフィン製造用触媒の製造方法、及び該製造方法により製造されるオレフィン製造用触媒、並びに該触媒を用いたオレフィン製造方法である。



WO 2013/162014 A1

明 細 書

発明の名称：

オレフィン製造用触媒の製造方法及びオレフィン製造用触媒、並びにオレフィンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、オレフィン製造用触媒の製造方法及びオレフィン製造用触媒、並びにオレフィンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 様々な化学品原料となるオレフィンの現在の主要な製法は、石油留分の熱分解法である。しかし、近年の化学品原料の製造分野では、炭酸ガス発生抑制、及び将来の石油資源の高騰又は枯渇に備え、化学品原料を石油系資源から非可食性バイオマス資源に転換することが求められている。特に、代表的な汎用樹脂であるポリプロピレンを、バイオマス資源であるバイオエタノールからより効率よく製造する技術が要求されている。

[0003] 化学品原料の製造用触媒として、非特許文献 1 には酢酸をケトン化してアセトン合成するために、アルカリ金属がドーピングされた酸化ジルコニウムを触媒として用いることが記載されている。また非特許文献 2 には、2-ブタノールを脱水してブテン類を生成することが記載されている。さらに、酸化ジルコニウム触媒を用いて生成される 1-ブテンの選択性の高さは、酸化ジルコニウム表面の塩基特性に影響することが知られている（例えば、非特許文献 3 参照）。

[0004] 特許文献 1 には、エタノールからのオレフィン製造方法として、酸触媒、特にゼオライトが用いられている。しかし、酸触媒を用いるとエタノールの脱水反応が併発し、エチレンが多量に生成するためプロピレンの選択率が低いという問題点がある。

[0005] また、非特許文献 4 及び非特許文献 5 には、酸化インジウムを触媒として用いて、エタノールからプロピレンが得られることが報告されている。酸化

インジウム粉末の製造方法に関しては古くから種々の方法が知られているが、いずれも電子材料用のITO (Indium-Tin-Oxide) として高密度焼結体を得るためのものである（例えば、特許文献2～5参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2007-290991号公報

特許文献2：特開平5-193939号公報

特許文献3：特開2003-277052号公報

特許文献4：特開2006-264989号公報

特許文献5：特開2006-306669号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Kulamani Parida et. al., 「Catalytic ketonization of acetic acid over modified zirconia 1. Effect of alkali-metal cations as promoter」, Journal of Molecular Catalysis A Chemical 139, 73-80 (1999)

非特許文献2：Tsutomu YAMAGUCHI et. al., 「HIGH SELECTIVITIES OF ZIRCONIUM OXIDE CATALYST FOR ISOMERIZATION OF 1-BUTENE AND DEHYDRATION OF sec-BUTANOL」, CHEMISTRY LETTERS, pp. 1017-1018 (1973)

非特許文献3：Bo-Qing XU et. al., 「Acid-Base Bifunctional Behavior of ZrO₂ in Dual Adsorption of CO₂ and NH₃」, CHEMISTRY LETTERS, pp. 1663-1666 (1988)

非特許文献4：Masakazu Iwamoto et. al., 「Sel

ective conversion of ethanol to propene on In_2O_3 -based catalysts], European Patent X, PM149 (2011)

非特許文献5：岩本正和ら、「 In_2O_3 触媒によるエタノールのプロピレンへの選択的変換」、第108回触媒討論会、2F04 (2011)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明者らはこれまでに、アルコールから、該アルコールの炭素原子数よりも少なくとも一つ大きい炭素原子数のオレフィンを製造する触媒として酸化インジウムが有効であることを見出した。しかし、当該酸化インジウム触媒においては、触媒活性及び触媒寿命の点で未だ改善の余地があった。

[0009] 本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、アルコールを原料としてそのアルコールよりも少なくとも一つ大きい炭素原子数のオレフィン（以下、「増炭オレフィン」ということがある）を、高い収率で長時間安定して製造できるオレフィン製造用触媒の製造方法及びオレフィン製造用触媒、並びにオレフィンの製造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

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った。その結果、触媒調製をする際の沈殿生成工程において、沈殿生成反応のpHを所定の範囲とし、その後に特定の条件で熟成させることで、増炭オレフィンを高い収率で長時間安定して製造できるオレフィン製造用触媒が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち本発明は、下記の通りである。

[0011] [1] アルコールから、該アルコールの炭素原子数よりも少なくとも一つ大きい炭素原子数のオレフィンを製造するための触媒の製造方法であって、pHが8.0以上となるまで、インジウム塩を含む水溶液に沈殿剤を投入し、インジウムを含む沈殿を生成させる沈殿生成工程と、投入終了後、30℃以下で25時間以上熟成させる熟成工程と、熟成工程後に500℃～1000℃で焼成を行う焼成工程とを含むオレフィン製造用触媒の製造方法。

〔２〕 上記〔１〕に記載の製造方法より製造されたオレフィン製造用触媒であって、インジウム酸化物を含み、かつ、窒素吸着法で測定した触媒の比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるオレフィン製造用触媒。

〔３〕 アルコールと上記〔２〕に記載のオレフィン製造用触媒とを接触させて、前記アルコールの炭素原子数よりも少なくとも一つ大きい炭素原子数のオレフィンを製造するオレフィンの製造方法。

発明の効果

〔００１２〕 本発明によれば、アルコールを原料としてそのアルコールよりも少なくとも一つ大きい炭素原子数のオレフィンを、高い収率で長時間安定して製造できるオレフィン製造用触媒の製造方法及びオレフィン製造用触媒、並びにオレフィンの製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

〔００１３〕 本発明のオレフィン製造用触媒の製造方法及びオレフィン製造用触媒、並びにオレフィンの製造方法について説明するが、本発明は以下の説明に限定されるものではない。また本明細書において、「～」という表現により数値範囲を示す場合には、下限値及び上限値を含むものとする。

〔００１４〕 〔１．オレフィン製造用触媒の製造方法〕

本発明のオレフィン製造用触媒の製造方法は、 pH が 8.0 以上となるまで、インジウム塩を含む水溶液に沈殿剤を投入し、インジウムを含む沈殿を生成させる沈殿生成工程と、投入終了後、 30°C 以下で 25 時間以上熟成させる熟成工程と、熟成工程後に $500^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ で焼成を行う焼成工程を含む。当該製造方法により、増炭オレフィンを高い収率で長時間安定して製造することが可能なオレフィン製造用触媒を製造することができる。

以下、各工程の詳細を説明する。

〔００１５〕 （沈殿生成工程）

インジウム塩としては、硝酸インジウム、硫酸インジウム、塩化インジウム、酢酸インジウム等が挙げられる。なかでも、硝酸インジウムを用いることが好ましい。インジウム塩を含む水溶液中のインジウム濃度は、 0.1 m

o 1 / L 以上であることが好ましい。

[0016] インジウム塩を含む水溶液と混合される沈殿剤としては、水に添加した際に塩基性を示すものを用いることが好ましく、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、尿素等が挙げられ、これらの水溶液として用いられることが好ましい。なかでも、アンモニア水を用いることがより好ましい。

[0017] インジウム塩を含む水溶液への沈殿剤の投入は、混合液の pH が、8.0 以上となるまで行う。pH を 8.0 以上とすることによって、目的とする高性能触媒を得ることができる。一方で、pH が 8.0 未満の場合、所望の触媒活性を有する触媒（酸化インジウム）が得られない。pH は、8.0 ~ 9.8 とすることが好ましい。

[0018] なお、沈殿剤の投入に際しては攪拌を行うが、攪拌速度は、水溶液中の沈殿粒子が沈降・凝集・固化しない程度に、混合液を攪拌しておくことが好ましい。また、沈殿剤の投入速度は、インジウム塩や沈殿剤の濃度にもよるが、10 mL / min. 以上であることが好ましい。

[0019] （熟成工程）

熟成工程は、沈殿生成工程における沈殿剤の投入終了後に設けられる。沈殿剤の投入後、特定条件で熟成させることによって、目的とする高性能触媒が得られる。ここで、「熟成」とは、沈殿を含む混合液を所定温度で、所定時間、攪拌しながら保持する操作を指す。本発明における熟成温度は、30℃以下とし、10℃~30℃とすることが好ましく、20℃~30℃とすることがより好ましい。

[0020] 熟成時間は25時間以上とし、30時間以上であることが好ましい。熟成時間が25時間未満であると、所望の触媒性能を有する酸化インジウムが得られない。

攪拌速度は、沈殿粒子が沈降・凝集・固化しない程度に、混合液を攪拌しておくことが好ましい。

[0021] （焼成工程）

熟成工程を経て得られた沈殿を含む混合液を濾過して沈殿を回収し、これを洗浄した後、乾燥及び焼成することで、目的とする本発明のオレフィン製造用触媒を得ることができる。例えば、当該触媒は粉末状である場合は、適宜粉碎を行い所望の粒径範囲となるように整粒する。また、ペレット状である場合は、適宜粉碎を行い公知の手段により例えば円柱状に成形する。

ここで焼成温度は、 $500^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ とし、 $550^{\circ}\text{C}\sim 950^{\circ}\text{C}$ とすることが好ましく、 $600^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ とすることがより好ましい。

[0022] [2. オレフィン製造用触媒]

本発明のオレフィン製造用触媒は既述の本発明のオレフィン製造用触媒の製造方法により製造され、インジウム酸化物を含む。触媒の形態としては、インジウムの酸化物粉末やインジウムの酸化物からなるペレット等の形態が挙げられる。

[0023] ここで、インジウム酸化物の好適な一例としては、酸化インジウム (In_2O_3) が挙げられる。酸化インジウムの種類としては、立方晶又はアモルファス等を例示することができる。また、本発明の効果を阻害しない限り、種々の金属成分を含有させてもよい。

[0024] 本発明のオレフィン製造用触媒は、窒素吸着法で測定した触媒の比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。窒素吸着法とは、固体触媒上に液体窒素温度 (77 K) で窒素を吸着させて、窒素の吸着量から単位触媒重量あたりの表面積を算出する方法であり、一般的に実施されている窒素吸着法 (小野嘉夫、鈴木勲、「吸着の科学と応用」、講談社サイエンティフィック、60頁 (2003)) により、市販の装置 (日本ベル社製、BELSORP-max 等) で測定することができる。触媒の比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、増炭オレフィンを高い収率で長時間安定して製造することができない。

[0025] [3. オレフィンの製造方法]

本発明のオレフィンの製造方法は、アルコールと既述の本発明のオレフィン製造用触媒とを接触させて、原料アルコールの炭素原子数よりも少なくとも一つ大きい炭素原子数のオレフィンを製造するものである。

[0026] 本発明のオレフィン製造用触媒と反応させるアルコールとしては、特に限定されないが、炭素原子数2～12の1級アルコールであることが好ましい。炭素原子数2～12の1級アルコールとしては、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、イソブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、1-ノナノール、1-デカノール、1-ウンデカノール、1-ドデカノール等を挙げることができる。

なかでも、アルコールとしては、炭素原子数2～8の1級アルコールが好ましく、炭素原子数2～4の1級アルコールがより好ましい。この範囲のアルコールであれば、生成物中の増炭オレフィンの選択性を向上させることができる。

[0027] さらに、本発明に係るアルコールとしては、生物資源由来（バイオマス）のアルコール（バイオアルコール）を用いることがより好ましい。生物資源由来のアルコールを本発明のオレフィン製造用触媒と反応させることにより、化石燃料から得られたアルコールとは異なり、環境中の二酸化炭素を増加させることなく増炭オレフィンを製造することができる。

[0028] 生成されるオレフィンとしては、特に限定されないが、例えば、原料となるアルコールの炭素数が n の場合には、 $2n-1$ （但し、 n は2以上）、 $2n$ 、 $3n-1$ 等の炭素数のオレフィンが得られる。具体的には、原料となるアルコールがエタノールの場合には、エチレンの他、プロピレン、1-ブテン、シス2-ブテン、トランス2-ブテン、イソブテン、ペンテン等、原料となるアルコールが1-プロパノールの場合には、プロピレンの他、ペンテン類、ヘキセン類、オクテン類等を例示することができる。

[0029] アルコールと既述の本発明のオレフィン製造用触媒とを接触させる際の反応温度は、 300°C ～ 700°C であることが好ましく、 350°C ～ 600°C であることがより好ましい。この範囲の温度で接触反応させることにより、生成物中の増炭オレフィンの選択性の低下を防ぐことができる。

[0030] また、接触方法としては特に限定されないが、触媒を充填した容器内に、単にアルコールを導入するだけでもよい。反応器としては、固定床反応器、

流動床反応器、回分式反応器、半回分式反応器等を例示することができるが、増炭オレフィンの生産性の観点からは、固定床反応器又は流動床反応器が好ましく、固定床反応器がより好ましい。

[0031] 原料となるアルコールの状態は特に限定されないが、増炭オレフィンの生成効率を高め、かつ反応が容易である観点から、反応時に気体であることが好ましい。また、容器内で気体状のアルコールを触媒と接触させるとき、アルコールを他の成分と組み合わせて容器内に供給してもよい。他の成分としては、例えば、窒素、水蒸気、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、反応器出口から回収した生成物の全部又は一部、原料となるアルコール及び生成するオレフィンとの反応性が実質的に無い不活性キャリアガス等を例示することができる。触媒活性を安定させる観点から、他の成分の中では、水蒸気、水素、窒素を共存させることが好ましい。

[0032] 本発明のオレフィン製造用触媒の使用量は、特に限定されないが、アルコール1トン当たり、0.000002トン～0.02トンであることが好ましい。また、アルコールの供給速度は、例えば、触媒1トン当たり、0.002トン/h～200トン/hであればよく、0.02トン/h～20トン/hであることがより好ましい。

[0033] アルコールとオレフィン製造用触媒との接触時間は特に限定されず、例えば、反応に供した原料の体積を25℃、1atmの気体換算で計算した場合、0.001秒～1時間であることが好ましく、0.1秒～1分であることがより好ましい。

[0034] また、増炭オレフィンの選択収率は特に限定されないが、1%以上であることが好ましく、5%以上であることがより好ましく、10%以上であることがさらに好ましい。ここで、増炭オレフィンの選択収率は、下記式で求められたものである。

[0035] 式：（生成した増炭オレフィンの炭素モル数）／（反応に供したアルコールの炭素モル数）×100（%）

[0036] なお、本発明のオレフィンの製造方法としては、アルコールがエタノール

であり、増炭オレフィンがプロピレンであることが好ましい。

実施例

[0037] 〔実施例 1〕

インジウム源としての硝酸インジウム n 水和物 ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、関東化学製、製品番号 20298-08、純度 99.9%以上) 21.16 g を、脱イオン水 500.39 g に混合して A 液を調製した。

また、沈殿剤としてのアンモニア水（関東化学製、特級 28～30%）12.22 g を脱イオン水 311.15 g に混合して B 液を調製した。

[0038] 室温（25℃）で A 液を攪拌しながら、B 液をビュレットで 5 滴／sec の速度で約 20 分かけて加えた。この混合液（懸濁液）を室温（25℃）で 40 時間攪拌し熟成した。B 液投入終了後の混合液の pH は 8.55 であり、40 時間熟成後の混合液の最終 pH は 8.45 であった。

[0039] 熟成後、得られた白色の沈殿物を濾過し、500 mL のイオン交換水中で 3 分間攪拌後濾過する操作を 3 回繰り返し洗浄した。得られた固体を 80℃ で一晩乾燥させ未焼成の試料を得た。

[0040] この試料を磁性皿に薄く広げ、1℃／min. で 700℃ まで昇温後、5 時間空气中で焼成し、篩い分けにより 0.3～0.6 mm に整粒して酸化インジウム (In_2O_3) 触媒（オレフィン製造用触媒）を得た。

この触媒の比表面積は 31.7 m^2/g であった。

[0041] 〔実施例 2〕

硝酸インジウム n 水和物を 21.21 g、脱イオン水を 500.14 g とした以外は、実施例 1 と同様にして A 液を調製した。また、アンモニア水 12.16 g、脱イオン水を 311.18 g とした以外は、実施例 1 と同様にして B 液を調製した。

[0042] 室温（25℃）で A 液を攪拌しながら、B 液をビュレットで 5 滴／sec の速度で約 20 分かけて加えた。この混合液を室温（25℃）で 40 時間攪拌し熟成した。B 液投入終了後の混合液の pH は 8.25 であり、40 時間熟成後の混合液の最終 pH は 8.11 であった。

[0043] 熟成後、得られた白色の沈殿物を濾過し、500 mLのイオン交換水中で3分間攪拌後濾過する操作を3回繰り返し洗浄した。得られた固体を80℃で一晩乾燥させ未焼成の試料を得た。

[0044] この試料を磁性皿に薄く広げ、1℃/min.で700℃まで昇温後、5時間空气中で焼成し、篩い分けにより0.3～0.6 mmに整粒して酸化インジウム (In_2O_3) 触媒を得た。

この触媒の比表面積は22.4 m²/gであった。

[0045] [実施例3]

硝酸インジウムn水和物を21.14 g、脱イオン水を500.13 gとした以外は、実施例1と同様にしてA液を調製した。また、アンモニア水36.79 g、脱イオン水を286.82 gとした以外は、実施例1と同様にしてB液を調製した。

[0046] 室温(25℃)でA液を攪拌しながら、B液をビュレットで5滴/sec.の速度で約20分かけて加えた。この混合液を室温(25℃)で40時間攪拌し熟成した。B液投入終了後の混合液のpHは9.84であり、40時間熟成後の混合液の最終pHは9.78であった。

[0047] 熟成後、得られた白色の沈殿物を濾過し、500 mLのイオン交換水中で3分間攪拌後濾過、この操作を3回繰り返し洗浄した。得られた固体を80℃で一晩乾燥させ未焼成の試料を得た。

[0048] この試料を磁性皿に薄く広げ、1℃/min.で700℃まで昇温後、5時間空气中で焼成し、篩い分けにより0.3～0.6 mmに整粒して酸化インジウム (In_2O_3) 触媒を得た。

この触媒の比表面積は21.9 m²/gであった。

[0049] [比較例1]

硝酸インジウムn水和物を21.19 g、脱イオン水を500.28 gとした以外は、実施例1と同様にしてA液を調製した。また、アンモニア水12.11 g、脱イオン水を311.14 gとした以外は、実施例1と同様にしてB液を調製した。

[0050] 室温（25℃）でA液を攪拌しながら、B液をビュレットで5滴／sec. の速度で加え、混合液がpH7.25になったところで滴下を止めた。この混合液を室温（25℃）で40時間攪拌し熟成した。20時間熟成の段階で混合液のpHが6.99へ低下したため、再度B液を加えpH7.25に調整し直した。40時間熟成後の最終pHは7.25であった。

[0051] 熟成後、得られた白色の沈殿物を濾過し、80℃で一晩乾燥させ未焼成の試料を得た。

この試料を磁性皿に薄く広げ、1℃／min. で700℃まで昇温後、5時間空气中で焼成し、篩い分けにより0.3～0.6mmに整粒して酸化インジウム（ In_2O_3 ）触媒を得た。

この触媒の比表面積は13.4 m²／gであった。

[0052] [比較例2]

硝酸インジウムn水和物を42.40g、脱イオン水を500.14gとした以外は、実施例1と同様にしてA液を調製した。また、アンモニア水24.33g、脱イオン水を311.19gとした以外は、実施例1と同様にしてB液を調製した。

[0053] 室温（25℃）でA液を攪拌しながら、B液の全量をA液に加えた。室温（25℃）で10分間攪拌し沈殿物を得た。混合液の最終pHは8.53であった。得られた白色の沈殿物を濾過し、500mLのイオン交換水中で3分間攪拌し洗浄した。この操作を3回繰り返し、得られた固体を濾過し、80℃で一晩乾燥させ未焼成の試料を得た。

[0054] この試料を磁性皿に薄く広げ、1℃／min. で700℃まで昇温後、5時間空气中で焼成し、篩い分けにより0.3～0.6mmに整粒して酸化インジウム（ In_2O_3 ）触媒を得た。

この触媒の表面積は8.4 m²／gであった。

[0055] [エタノールの反応]

実施例1～3及び比較例1～2で調製した触媒を用いて、下記のようにしてエタノールの接触反応を行った。

まず、それぞれの触媒（0.5 g）を石英製反応管に充填し、触媒充填部の温度を500℃に保持した。エタノール、水蒸気（H₂O）、水素（H₂）及び窒素（N₂）を、それぞれの分圧の比が、0.3、0.08、0.3、0.32となるように混合し、全ガス流量を12.8 mL/min.（25℃、1気圧換算）として、反応管に供給した。

[0056] 反応原料の供給を開始した後、所定時間ごとに、反応管出口のガスを、オンラインガスクロマトグラフ装置で分析し、プロピレン収率を算出した。

なお、プロピレン収率は、以下の式によって炭素収率に換算して算出した。表1に、それぞれの触媒を使用した場合の、プロピレン収率を示した。

[0057] プロピレン収率（%）＝[（生成ガス中のプロピレン量（モル/min.）×3）／（エタノール供給量（モル/min.）×2）]×100

[0058]

[表1]

表1

	触媒					反応経過時間ごとの プロピレン収率(%)		
	比表面積 (m^2/g)	投入終了後 のpH	熟成後 のpH	熟成時間	熟成温度	2時間	8時間	15.5時間
実施例1	31.7	8.55	8.45	40時間	25°C	57.3	54.6	50.3
実施例2	22.4	8.25	8.11	40時間	25°C	56.3	52.4	51.5
実施例3	21.9	9.84	9.78	40時間	25°C	49.2	49.5	44.5
比較例1	13.4	—	7.25	40時間	25°C	39.3	30.0	7.1
比較例2	8.4	—	8.53	10時間	25°C	36.3	5.8	1.8

請求の範囲

- [請求項1] アルコールから、該アルコールの炭素原子数よりも少なくとも一つ大きい炭素原子数のオレフィンを製造するための触媒の製造方法であって、
- pHが8.0以上となるまで、インジウム塩を含む水溶液に沈殿剤を投入し、インジウムを含む沈殿を生成させる沈殿生成工程と、
- 投入終了後、30℃以下で25時間以上熟成させる熟成工程と、
- 熟成工程後に500℃～1000℃で焼成を行う焼成工程と、
- を含むオレフィン製造用触媒の製造方法。
- [請求項2] 請求項1に記載の製造方法より製造されたオレフィン製造用触媒であって、
- インジウム酸化物を含み、かつ、窒素吸着法で測定した触媒の比表面積が20m²/g以上であるオレフィン製造用触媒。
- [請求項3] アルコールと請求項2に記載のオレフィン製造用触媒を接触させて、前記アルコールの炭素原子数よりも少なくとも一つ大きい炭素原子数のオレフィンを製造するオレフィンの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062443

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J37/03(2006.01)i, B01J23/08(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, C07C1/20(2006.01)i, C07C11/06(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)

B01J37/03, B01J23/08, B01J35/10, B01J37/08, C07C1/20, C07C11/06, 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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Shota MIZUNO et al., "Direct and High-yield Conversion of Ethanol to Propene on Modified In2O3 Catalysts", Catalyst, 10 March 2012 (10.03.2012), vol.54, no.2, pages 108 to 110	1-3
A	Ryoji Takahashi et al., Synthesis of 3-buten-1-ol from 1,4-butanediol over indium oxide, Applied catalysis A:General, 2010, Vol.383, page.134-140	1-3
A	JP 2003-277052 A (Samsung Corning Co., Ltd.), 02 October 2003 (02.10.2003), examples & US 2003/0178752 A1 & US 2007/0295944 A1 & KR 10-2003-0075992 A	1-3



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
28 June, 2013 (28.06.13)

Date of mailing of the international search report
09 July, 2013 (09.07.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062443

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 05-193939 A (Tosoh Corp.), 03 August 1993 (03.08.1993), examples (Family: none)	1-3
P,A	WO 2012/077724 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 14 June 2012 (14.06.2012), claims; examples & JP 2012-136516 A & WO 2012/077723 A	1-3
P,A	JP 2012-240912 A (Tokyo Institute of Technology), 10 December 2012 (10.12.2012), claims; examples (Family: none)	1-3
P,A	Shouta Mizuno et al., One-Path and Selective Conversion of Ethanol to Propene on Scandium- modified Indium Oxide Catalysts, Chem. Lett., 2012.08.25, Vol.41, page.892-894	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J37/03(2006.01)i, B01J23/08(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, C07C1/20(2006.01)i, C07C11/06(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. B01J37/03, B01J23/08, B01J35/10, B01J37/08, C07C1/20, C07C11/06, 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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

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	水野翔太 他, In_2O_3 触媒上でのエタノールのプロピレンへの選択的変換, 触媒, 2012.03.10, Vol.54, No.2, page.108-110	1-3
A	Ryoji Takahashi et al., Synthesis of 3-buten-1-ol from 1,4-butanediol over indium oxide, Applied catalysis A:General, 2010, Vol.383, page.134-140	1-3
A	JP 2003-277052 A (三星コーニング株式会社) 2003.10.02, 実施例 & US 2003/0178752 A1 & US 2007/0295944 A1 & KR 10-2003-0075992 A	1-3

☒ 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

2 8 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 7 . 2 0 1 3

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)

後藤 政博

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

8 9 2 6

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	JP 05-193939 A (東ソー株式会社) 1993.08.03, 実施例 (ファミリーなし)	1-3
P, A	WO 2012/077724 A1 (出光興産株式会社) 2012.06.14, 請求の範囲, 実施例 & JP 2012-136516 A & WO 2012/077723 A	1-3
P, A	JP 2012-240912 A (国立大学法人東京工業大学) 2012.12.10, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-3
P, A	Shouta Mizuno et al., One-Path and Selective Conversion of Ethanol to Propene on Scandium-modified Indium Oxide Catalysts, Chem. Lett., 2012.08.25, Vol.41, page.892-894	1-3