

(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3月7日(07.03.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/031598 A1

- (51) 国際特許分類:

B01J 23/656 (2006.01)	C07C 45/49 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)	C07C 47/06 (2006.01)
C07C 29/158 (2006.01)	C07B 61/00 (2006.01)
C07C 31/08 (2006.01)	
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 御山 稔人 (MIYAMA Toshihito) [JP/JP]; 〒3004292 茨城県つくば市和台3番地 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/071179
- (74) 代理人: 佐伯 義文, 外 (SAEKI Yoshifumi et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2012年8月22日(22.08.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (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, JP, 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, 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.
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (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
- (30) 優先権データ:

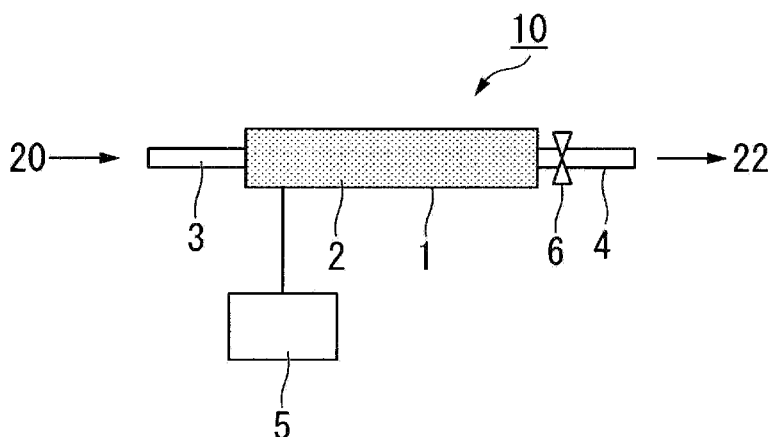
特願 2011-189052	2011年8月31日(31.08.2011)	JP
特願 2011-189053	2011年8月31日(31.08.2011)	JP
特願 2011-189056	2011年8月31日(31.08.2011)	JP
特願 2012-039007	2012年2月24日(24.02.2012)	JP
特願 2012-039008	2012年2月24日(24.02.2012)	JP
特願 2012-039009	2012年2月24日(24.02.2012)	JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: CATALYST FOR OXYGENATE SYNTHESIS AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME, DEVICE FOR MANUFACTURING OXYGENATE, AND METHOD FOR MANUFACTURING OXYGENATE

(54) 発明の名称: 酸素化物合成用の触媒及びその製造方法、酸素化物の製造装置ならびに酸素化物の製造方法

[図1]



(57) Abstract: This invention relates to a catalyst for oxygenate synthesis in which an oxygenate is synthesized from a mixture gas containing hydrogen and carbon monoxide, the catalyst for oxygenate synthesis containing: component (A): rhodium; component (B): manganese; component (C): an alkali metal; and component (D): component (D1), component (D2), or component (D3), where component (D1) is one or more substances selected from the group consisting of titanium, vanadium, and chromium; component (D2) is an element belonging to group 13 of the periodic table; and component (D3) is one or more substances selected from the group consisting of magnesium and lanthanoids. According to the present invention, an oxygenate can be efficiently synthesized from a mixture gas containing hydrogen and carbon monoxide.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/031598 A1

(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))

本発明は、水素と一酸化炭素とを含む混合ガスから酸素化物を合成する酸素化物合成用の触媒において、(A)成分：ロジウムと、(B)成分：マンガンと、(C)成分：アルカリ金属と、(D)成分：(D1)成分、(D2)成分又は(D3)成分とを含み、(D1)成分は、チタン、バナジウム及びクロムからなる群から選択される1種以上であり、(D2)成分は、周期表の第13族に属する元素であり、(D3)成分は、マグネシウム及びランタノイドからなる群から選択される1種以上である、酸素化物合成用の触媒に関する。本発明によれば、水素と一酸化炭素とを含む混合ガスから酸素化物を効率的に合成することができる。

明 細 書

発明の名称：

酸素化物合成用の触媒及びその製造方法、酸素化物の製造装置ならびに酸素化物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、酸素化物合成用の触媒及びその製造方法、酸素化物の製造装置ならびに酸素化物の製造方法に関する。本願は、2011年8月31日に、日本に出願された特願2011-189052号、特願2011-189053号及び特願2011-189056号、ならびに、2012年2月24日に、日本に出願された特願2012-039007号、特願2012-039008号及び特願2012-039009号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] バイオエタノールは、石油代替燃料としての普及が進められている。バイオエタノールは、主にサトウキビやトウモロコシの糖化及び発酵によって製造されている。近年、食料や飼料と競合しない、廃木材や稲わら等の作物の未利用部分等の木質系及び草本系バイオマス（セルロース系バイオマスともいう）からバイオエタノールを製造する技術が開発されている。

セルロース系バイオマスを原料とし、従来のエタノール発酵法を用いてバイオエタノールを製造するためには、セルロースを糖化させる必要がある。糖化方法としては、濃硫酸糖化法、希硫酸・酵素糖化法、水熱糖化法等があるが、安価にバイオエタノールを製造するためにはいまだ多くの課題が残されている。

[0003] 一方、セルロース系バイオマスを水素と一酸化炭素とを含む混合ガスに変換した後、この混合ガスからエタノールを合成する方法がある。この方法により、エタノール発酵法の適用が難しいセルロース系バイオマスから、効率的にバイオエタノールを製造する試みがなされている。加えて、この方法に

よれば、木質系・草本系バイオマスに限らず、動物の死骸や糞等由来の動物バイオマス、生ゴミ、廃棄紙、廃繊維といった多様なバイオマスを原料に用いることができる。

さらに、水素と一酸化炭素との混合ガスは、天然ガス、石炭等の石油以外の資源からも得られるため、混合ガスから酸素化物を合成する方法は、石油依存を脱却する技術として研究されている。

水素と一酸化炭素との混合ガスからエタノール、アセトアルデヒド、酢酸等の酸素化物を得る方法としては、例えば、ロジウム、アルカリ金属及びマンガンを含む触媒に混合ガスを接触させる方法が知られている（例えば、特許文献1～2）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特公昭61-36730号公報

特許文献2：特公昭61-36731号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、酸素化物合成用の触媒には、酸素化物をより効率的に合成できることが求められている。

また、特許文献1及び2に記載の方法では、CO転化率が25%以下での酸素化物の合成方法が開示されているが、CO転化率が25%以上であっても、生成するエタノールの選択率を下げすぎない酸素化物合成用の触媒が求められている。

そこで、本発明は、水素と一酸化炭素との混合ガスから、酸素化物を効率的に合成できる酸素化物合成用の触媒の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、以下に関する。

[1] 水素と一酸化炭素とを含む混合ガスから酸素化物を合成する酸素化物

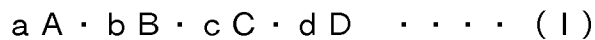
合成用の触媒において、

(A) 成分：ロジウムと、(B) 成分：マンガンと、(C) 成分：アルカリ金属と、(D) 成分：(D 1) 成分、(D 2) 成分又は (D 3) 成分とを含み、

(D 1) 成分は、チタン、バナジウム及びクロムからなる群から選択される 1 種以上であり、(D 2) 成分は、周期表の第 13 族に属する元素であり、

(D 3) 成分は、マグネシウム及びランタノイドからなる群から選択される 1 種以上である、酸素化物合成用の触媒。

[2] 前記酸素化物合成用の触媒が、下記式 (1) で表される [1] に記載の酸素化物合成用の触媒。



[(1) 式中、A は (A) 成分を表し、B は (B) 成分を表し、C は (C) 成分を表し、D は (D) 成分を表し、a、b、c 及び d はモル分率を表し、

$$a + b + c + d = 1、$$

$$a = 0.05 \sim 0.98、$$

$$b = 0.0005 \sim 0.67、$$

$$c = 0.0005 \sim 0.51、$$

$$d = 0.002 \sim 0.95 \text{ である。}]$$

[3] 前記 (D) 成分が、(D 1) 成分：チタン、バナジウム及びクロムからなる群から選択される 1 種以上である [1] 又は [2] に記載の酸素化物合成用の触媒。

[4] 前記 (D) 成分が、(D 2) 成分：周期表の第 13 族に属する元素から選択される 1 種以上である [1] 又は [2] に記載の酸素化物合成用の触媒。

[5] 前記 (D) 成分が、(D 3) 成分：マグネシウム及びランタノイドからなる群から選択される 1 種以上である [1] 又は [2] に記載の酸素化物合成用の触媒。

[6] 前記式 (1) 中の a、b、c 及び d が以下の条件を満たす [2] 又は

[3] に記載の酸素化物合成用の触媒。

$$a + b + c + d = 1、$$

$$a = 0.053 \sim 0.98、$$

$$b = 0.0006 \sim 0.67、$$

$$c = 0.00056 \sim 0.51、$$

$$d = 0.0024 \sim 0.94。$$

[7] 前記式(1)中のa、b、c及びdが以下の条件を満たす[2]又は

[4] に記載の酸素化物合成用の触媒。

$$a + b + c + d = 1、$$

$$a = 0.053 \sim 0.98、$$

$$b = 0.00059 \sim 0.67、$$

$$c = 0.00056 \sim 0.51、$$

$$d = 0.0024 \sim 0.95。$$

[8] 前記式(1)中のa、b、c及びdが以下の条件を満たす[2]又は

[5] に記載の酸素化物合成用の触媒。

$$a + b + c + d = 1、$$

$$a = 0.065 \sim 0.98、$$

$$b = 0.00075 \sim 0.67、$$

$$c = 0.0007 \sim 0.51、$$

$$d = 0.0024 \sim 0.93。$$

[9] 前記(A)～(D)成分は、担体に担持されている[1]～[8]のいずれか1つに記載の酸素化物合成用の触媒。

[10] 前記(A)～(D1)成分は、担体に担持されている[1]、[2]、[3]、[6]又は[9]のいずれか1つに記載の酸素化物合成用の触媒。

[11] 前記(A)～(D2)成分は、担体に担持されている[1]、[2]、[4]、[7]又は[9]のいずれか1つに記載の酸素化物合成用の触媒。

[12] 前記(A)～(D3)成分は、担体に担持されている[1]、[2]、[5]、[8]又は[9]のいずれか1つに記載の酸素化物合成用の触媒。

[13] [9]に記載の酸素化物合成用の触媒の製造方法であって、
前記担体に前記(D)成分を担持させて一次担持体とし、前記一次担持体にアルカリ水溶液を接触させた後、前記一次担持体に前記(A)～(C)成分を担持させる酸素化物合成用の触媒の製造方法。

[14] [10]に記載の酸素化物合成用の触媒の製造方法であって、
前記担体に前記(D1)成分を担持させて一次担持体とし、前記一次担持体にアルカリ水溶液を接触させた後、前記一次担持体に前記(A)～(C)成分を担持させる酸素化物合成用の触媒の製造方法。

[15] [11]に記載の酸素化物合成用の触媒の製造方法であって、
前記担体に前記(D2)成分を担持させて一次担持体とし、前記一次担持体にアルカリ水溶液を接触させた後、前記一次担持体に前記(A)～(C)成分を担持させる酸素化物合成用の触媒の製造方法。

[16] [12]に記載の酸素化物合成用の触媒の製造方法であって、
前記担体に前記(D3)成分を担持させて一次担持体とし、前記一次担持体にアルカリ水溶液を接触させた後、前記一次担持体に前記(A)～(C)成分を担持させる酸素化物合成用の触媒の製造方法。

[17] [1]～[12]のいずれか1つに記載の酸素化物合成用の触媒が充填された反応管と、前記混合ガスを前記反応管内に供給する供給手段と、前記反応管から生成物を排出する排出手段とを備える酸素化物の製造装置。

[18] [1]～[12]のいずれか1つに記載の酸素化物合成用の触媒に、水素と一酸化炭素とを含む混合ガスを接触させて酸素化物を得る酸素化物の製造方法。

[19] 酸素化物が、酢酸、エタノール、アセトアルデヒド、メタノール、プロパノール、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル及び酢酸エチルからなる群から選択される1種以上である[1]～[12]のいずれか1つに記載

の酸素化物合成用の触媒。

[20] 酸素化物が、酢酸、エタノール、アセトアルデヒド、メタノール、プロパノール、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル及び酢酸エチルからなる群から選択される1種以上である[13]～[16]又は[18]のいずれか1つに記載の酸素化物合成用の触媒。

[21] 酸素化物が、酢酸、エタノール、アセトアルデヒド、メタノール、プロパノール、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル及び酢酸エチルからなる群から選択される1種以上である[17]に記載の酸素化物の製造装置。

[0007] 本明細書において酸素化物は、酢酸、エタノール、アセトアルデヒド、メタノール、プロパノール、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル等、炭素原子と水素原子と酸素原子からなる分子を意味する。

発明の効果

[0008] 本発明の酸素化物合成用の触媒は、水素と一酸化炭素との混合ガスから、酸素化物を効率的に合成できる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の一実施形態にかかる酸素化物の製造装置の模式図である。

発明を実施するための形態

[0010] (酸素化物合成用の触媒)

本発明の酸素化物合成用の触媒(以下、単に触媒ということがある)は、(A)成分:ロジウムと、(B)成分:マンガンと、(C)成分:アルカリ金属と、(D)成分:(D1)成分、(D2)成分又は(D3)成分と、を含むものである。

ここで、(D1)成分は、チタン、バナジウム及びクロムからなる群から選択される1種以上であり、(D2)成分は、周期表の第13族に属する元素であり、(D3)成分は、マグネシウム及びランタノイドからなる群から選択される1種以上である。

(A)～(D)成分、(A)～(D1)成分、(A)～(D2)成分、又は(A)～(D3)成分を含むことで、酸素化物を効率的に合成することが

できる。

[0011] (C) 成分は、アルカリ金属である。(C) 成分としては、リチウム (Li)、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、ルビジウム (Rb)、セシウム (Cs) 等が挙げられ、中でも、副生成物の発生を低減し、CO 転化率を高め、酸素化物をより効率的に合成できる観点から、リチウムが好ましい。なお、「CO 転化率」とは、「混合ガス中の CO のモル数のうち、消費された CO のモル数が占める百分率」を意味する。

[0012] (D) 成分は、(D1) 成分、(D2) 成分又は (D3) 成分のいずれかである。

[0013] (D1) 成分は、チタン (Ti)、バナジウム (V) 及びクロム (Cr) からなる群から選択される 1 種以上である。(D1) 成分としては、チタン、バナジウムが好ましく、チタンがより好ましい。触媒は、(D1) 成分を含むことで、酸素化物を効率的に合成でき、さらに酸素化物中のエタノール量を高められる。(D1) 成分を含むことで酸素化物の合成効率が高まり、酸素化物中のエタノール量が高まる機構については明らかではないが、(D1) 成分を含むことで、(A) ~ (C) 成分の分散性が高まるためと推測される。

[0014] (D2) 成分は、周期表の第 13 族に属する元素である。(D2) 成分としては、ホウ素 (B)、アルミニウム (Al)、ガリウム (Ga)、インジウム (In)、タリウム (Tl) が挙げられ、中でも、ホウ素、アルミニウムが好ましく、ホウ素がより好ましい。触媒は、(D2) 成分を含むことで、酸素化物を効率的に合成できる。(D2) 成分を含むことで酸素化物の合成効率が高まる機構については明らかではないが、(D2) 成分を含むことで、(A) ~ (C) 成分の分散性が高まるためと推測される。

[0015] (D3) 成分は、マグネシウム及びランタノイドからなる群から選択される 1 種以上である。ランタノイドは、ランタン (La)、セリウム (Ce)、プラセオジウム (Pr) 等、原子番号が 57 ~ 71 であるランタンからルテニウム (Lu) までの元素である。(D3) 成分としては、マグネシウム、

ランタンが好ましい。触媒は、(D3)成分を含むことで、酸素化物を効率的に合成でき、さらに酸素化物中のエタノール量を高められる。

(D3)成分を含むことで酸素化物の合成効率が高まり、酸素化物中のエタノール量が高まる機構については明らかではないが、(D3)成分を含むことで、(A)～(C)成分の分散性が高まるためと推測される。

[0016] 本発明の触媒は、下記(1)式で表される組成であることが好ましい。

$$aA \cdot bB \cdot cC \cdot dD \quad \dots \quad (1)$$

(1)式中、Aは(A)成分を表し、Bは(B)成分を表し、Cは(C)成分を表し、Dは(D)成分を表し、a、b、c及びdはモル分率を表し、

$$a + b + c + d = 1、$$

$$a = 0.05 \sim 0.98、$$

$$b = 0.0005 \sim 0.67、$$

$$c = 0.0005 \sim 0.51、$$

$$d = 0.002 \sim 0.95 \text{である。}$$

[0017] (D)成分が、(D1)成分：チタン、バナジウム及びクロムからなる群から選択される1種以上である場合には、(1)式中のaは、0.053～0.98が好ましい。上記下限値未満であると(A)成分の含有量が少なすぎて、酸素化物の合成効率が十分に高まらないおそれがあり、上記上限値超であると(B)～(D)成分の含有量が少なくなりすぎて、酸素化物の合成効率が十分に高まらないおそれがある。

(D)成分が、(D1)成分：チタン、バナジウム及びクロムからなる群から選択される1種以上である場合には、(1)式中のbは、0.0006～0.67が好ましい。上記下限値未満であると(B)成分の含有量が少なすぎて、酸素化物の合成効率が十分に高まらないおそれがあり、上記上限値超であると(A)成分、(C)成分、(D1)成分の含有量が少なくなりすぎて、酸素化物の合成効率が十分に高まらないおそれがある。

(D)成分が、(D1)成分：チタン、バナジウム及びクロムからなる群から選択される1種以上である場合には、(1)式中のcは、0.0005

6～0.51が好ましい。上記下限値未満であると(C)成分の含有量が少なすぎて、酸素化物の合成効率が十分に高まらないおそれがあり、上記上限値超であると(A)成分、(B)成分、(D1)成分の含有量が少なくなりすぎて、酸素化物の合成効率が十分に高まらないおそれがある。

(D)成分が、(D1)成分：チタン、バナジウム及びクロムからなる群から選択される1種以上である場合には、(1)式中のdは、0.0024～0.94が好ましい。上記下限値未満であると(D1)成分の含有量が少なすぎて、酸素化物の合成効率が十分に高まらないおそれがあり、上記上限値超であると(A)～(C)成分の含有量が少なくなりすぎて、酸素化物の合成効率が十分に高まらないおそれがある。

[0018] (D1)成分がチタンの場合、(1)式中、aは、0.053～0.98が好ましく、0.24～0.8がより好ましく、0.32～0.67がさらに好ましい。

(D1)成分がチタンの場合、(1)式中、bは、0.0006～0.67が好ましく、0.033～0.57がより好ましく、0.089～0.44がさらに好ましい。

(D1)成分がチタンの場合、(1)式中、cは、0.00056～0.51が好ましく、0.026～0.42がより好ましく、0.075～0.33がさらに好ましい。

(D1)成分がチタンの場合、(1)式中、dは、0.0026～0.94が好ましく、0.02～0.48がより好ましく、0.039～0.25がさらに好ましい。

[0019] (D1)成分がバナジウムの場合、(1)式中、aは、0.06～0.98が好ましく、0.23～0.8がより好ましく、0.27～0.69がさらに好ましい。

(D1)成分がバナジウムの場合、(1)式中、bは、0.00068～0.67が好ましく、0.034～0.57がより好ましく、0.072～0.45がさらに好ましい。

(D1) 成分がバナジウムの場合、(1) 式中、cは、0.00064～0.51が好ましく、0.027～0.42がより好ましく、0.063～0.33がさらに好ましい。

(D1) 成分がバナジウムの場合、(1) 式中、dは、0.0024～0.93が好ましく、0.017～0.45がより好ましく、0.022～0.41がさらに好ましい。

[0020] (D1) 成分がクロムの場合、(1) 式中、aは、0.061～0.98が好ましく、0.23～0.8がより好ましく、0.28～0.69がさらに好ましい。

(D1) 成分がクロムの場合、(1) 式中、bは、0.0007～0.67が好ましく、0.035～0.57がより好ましく、0.073～0.45がさらに好ましい。

(D1) 成分がクロムの場合、(1) 式中、cは、0.00065～0.51が好ましく、0.027～0.42がより好ましく、0.063～0.33がさらに好ましい。

(D1) 成分がクロムの場合、(1) 式中、dは、0.0024～0.93が好ましく、0.017～0.44がより好ましく、0.022～0.4がさらに好ましい。

[0021] (D) 成分が、(D2) 成分：周期表の第13族に属する元素から選択される1種以上である場合には、(1) 式中のaは、0.053～0.98が好ましい。上記下限値未満であると(A)成分の含有量が少なすぎて、酸素化物の合成効率が十分に高まらないおそれがあり、上記上限値超であると(B)～(D)成分の含有量が少なくなりすぎて、酸素化物の合成効率が十分に高まらないおそれがある。

(D) 成分が、(D2) 成分：周期表の第13族に属する元素から選択される1種以上である場合には、(1) 式中のbは、0.00059～0.67が好ましい。上記下限値未満であると(B)成分の含有量が少なすぎて、酸素化物の合成効率が十分に高まらないおそれがあり、上記上限値超である

と (A) 成分、(C) 成分、(D) 成分の含有量が少なくなりすぎて、酸素化物の合成効率が十分に高まらないおそれがある。

(D) 成分が、(D 2) 成分：周期表の第 13 族に属する元素から選択される 1 種以上である場合には、(1) 式中の c は、0.00056~0.51 が好ましい。上記下限値未満であると (C) 成分の含有量が少なすぎて、酸素化物の合成効率が十分に高まらないおそれがあり、上記上限値超であると (A) 成分、(B) 成分、(D 2) 成分の含有量が少なくなりすぎて、酸素化物の合成効率が十分に高まらないおそれがある。

(D) 成分が、(D 2) 成分：周期表の第 13 族に属する元素から選択される 1 種以上である場合には、(1) 式中の d は、0.0024~0.95 が好ましい。上記下限値未満であると (D 2) 成分の含有量が少なすぎて、酸素化物の合成効率が十分に高まらないおそれがあり、上記上限値超であると (A) ~ (C) 成分の含有量が少なくなりすぎて、酸素化物の合成効率が十分に高まらないおそれがある。

[0022] (D 2) 成分がホウ素の場合、(1) 式中、a は、0.057~0.98 が好ましく、0.12~0.78 がより好ましく、0.22~0.55 がさらに好ましい。

(D 2) 成分がホウ素の場合、(1) 式中、b は、0.00065~0.67 が好ましく、0.015~0.57 がより好ましく、0.055~0.39 がさらに好ましい。

(D 2) 成分がホウ素の場合、(1) 式中、c は、0.00061~0.51 が好ましく、0.013~0.41 がより好ましく、0.05~0.28 がさらに好ましい。

(D 2) 成分がホウ素の場合、(1) 式中、d は、0.0024~0.94 が好ましく、0.028~0.8 がより好ましく、0.13~0.57 がさらに好ましい。

[0023] (D 2) 成分がアルミニウムの場合、(1) 式中、a は、0.053~0.98 が好ましく、0.19~0.78 がより好ましく、0.22~0.6

8がさらに好ましい。

(D2)成分がアルミニウムの場合、(1)式中、bは、0.00059～0.67が好ましく、0.026～0.57がより好ましく、0.055～0.45がさらに好ましい。

(D2)成分がアルミニウムの場合、(1)式中、cは、0.00056～0.51が好ましく、0.022～0.41がより好ましく、0.05～0.33がさらに好ましい。

(D2)成分がアルミニウムの場合、(1)式中、dは、0.0024～0.95が好ましく、0.028～0.6がより好ましく、0.036～0.57がさらに好ましい。

[0024] (D)成分が、(D3)成分：マグネシウム及びランタノイドからなる群から選択される1種以上である場合には、(1)式中のaは、0.065～0.98が好ましい。上記下限値未満であると(A)成分の含有量が少なすぎて、酸素化物の合成効率が十分に高まらないおそれがあり、上記上限値超であると(B)～(D3)成分の含有量が少なくなりすぎて、酸素化物の合成効率が十分に高まらないおそれがある。

(D)成分が、(D3)成分：マグネシウム及びランタノイドからなる群から選択される1種以上である場合には、(1)式中のbは、0.00075～0.67が好ましい。上記下限値未満であると(B)成分の含有量が少なすぎて、酸素化物の合成効率が十分に高まらないおそれがあり、上記上限値超であると(A)成分、(C)成分、(D3)成分の含有量が少なくなりすぎて、酸素化物の合成効率が十分に高まらないおそれがある。

(D)成分が、(D3)成分：マグネシウム及びランタノイドからなる群から選択される1種以上である場合には、(1)式中のcは、0.0007～0.51が好ましい。上記下限値未満であると(C)成分の含有量が少なすぎて、酸素化物の合成効率が十分に高まらないおそれがあり、上記上限値超であると(A)成分、(B)成分、(D3)成分の含有量が少なくなりすぎて、酸素化物の合成効率が十分に高まらないおそれがある。

(D)成分が、(D3)成分：マグネシウム及びランタノイドからなる群から選択される1種以上である場合には、(I)式中のdは、0.0024～0.93が好ましい。上記下限値未満であると(D3)成分の含有量が少なすぎて、酸素化物の合成効率が十分に高まらないおそれがあり、上記上限値超であると(A)～(C)成分の含有量が少なくなりすぎて、酸素化物の合成効率が十分に高まらないおそれがある。

[0025] (D3)成分がマグネシウムの場合、(I)式中、aは、0.18～0.78がより好ましく、0.21～0.68がさらに好ましい。

(D3)成分がマグネシウムの場合、(I)式中、bは、0.025～0.57がより好ましく、0.052～0.45がさらに好ましい。

(D3)成分がマグネシウムの場合、(I)式中、cは、0.021～0.41がより好ましく、0.047～0.33がさらに好ましい。

(D3)成分がマグネシウムの場合、(I)式中、dは、0.028～0.63がより好ましく、0.036～0.59がさらに好ましい。

[0026] (D3)成分がランタノイドの場合、(I)式中、aは、0.11～0.98がより好ましく、0.27～0.83がさらに好ましく、0.33～0.71が特に好ましい。

(D3)成分がランタノイドの場合、(I)式中、bは、0.0014～0.67がより好ましく、0.044～0.58がさらに好ましく、0.092～0.46が特に好ましい。

(D3)成分がランタノイドの場合、(I)式中、cは、0.0012～0.51がより好ましく、0.033～0.42がさらに好ましく、0.078～0.34が特に好ましい。

(D3)成分がランタノイドの場合、(I)式中、dは、0.0024～0.83がより好ましく、0.0068～0.23がさらに好ましく、0.0087～0.21が特に好ましい。

[0027] 本発明の触媒は、(A)～(D)成分がそれぞれ独立して存在していてもよいし、(A)～(D)成分が合金を形成していてもよい。

[0028] 本発明の触媒は、(D)成分が(D1)成分である場合には、(A)～(D1)成分がそれぞれ独立で存在していてもよいし、(A)～(D1)成分が合金を形成していてもよい。

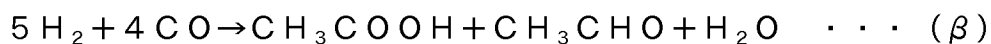
本発明の触媒は、(D)成分が(D2)成分である場合には、(A)～(D2)成分がそれぞれ独立で存在していてもよいし、(A)～(D2)成分が合金を形成していてもよい。

本発明の触媒は、(D)成分が(D3)成分である場合には、(A)～(D3)成分がそれぞれ独立で存在していてもよいし、(A)～(D3)成分が合金を形成していてもよい。

[0029] 本発明の触媒は、(A)～(D)成分、(A)～(D1)成分、(A)～(D2)成分、又は(A)～(D3)成分の集合物であってもよいし、(A)～(D)成分、(A)～(D1)成分、(A)～(D2)成分、又は(A)～(D3)成分が担体に担持された担持触媒であってもよく、担持触媒であることが好ましい。担持触媒とすることで、(A)～(D)成分、(A)～(D1)成分、(A)～(D2)成分、又は(A)～(D3)成分と混合ガスとの接触効率が高まり、酸素化物をより効率的に合成できる。

[0030] 担体としては、金属触媒の担体として周知のものを用いることができ、例えば、シリカ、チタニア、アルミナ、セリア等が挙げられ、中でも、触媒反応の選択率を高める観点、CO転化率を高める観点、比表面積や細孔径が異なる種々の製品が市場で調達できることから、シリカが好ましい。

なお、「選択率」とは、混合ガス中の消費されたCOのモル数のうち、特定の酸素化物へ変換されたCのモル数が占める百分率である。例えば、下記(α)式によれば、酸素化物である酢酸の選択率は100モル%である。一方、下記(β)式によれば、酸素化物である酢酸の選択率は50モル%であり、酸素化物であるアセトアルデヒドの選択率も50モル%である。



[0031] 担体としては、比表面積が10～1000m²/gであり、かつ1nm以上

の細孔径を有するものが好ましい。

加えて、担体は、粒子径の分布が狭いものが好ましい。担体の平均粒子径は、特に限定されないが、0.5～5000 μm が好ましい。

なお、担体としては、比表面積、細孔径、細孔容量、粒子径の異なる種々のものが市販されており、担体の種類を適宜選択することで、触媒活性、生成物分布等を調整できる。

例えば、細孔径の小さい担体を選択すれば、担持される(A)～(D)成分、(A)～(D1)成分、(A)～(D2)成分、又は(A)～(D3)成分の粒径がより小さくなったり、原料ガスを通流させ反応させたときに反応ガスや生成物の拡散速度が低下したりして、触媒活性や生成物分布が変化すると考えられる。

本発明の触媒を担持触媒とする場合、担体100質量部に対する(A)～(D)成分、(A)～(D1)成分、(A)～(D2)成分、又は(A)～(D3)成分の合計量は、0.01～10質量部が好ましく、0.1～5質量部がより好ましい。上記下限値未満では、酸素化物の合成効率が低下するおそれがあり、上記上限値超では、(A)～(D)成分、(A)～(D1)成分、(A)～(D2)成分、又は(A)～(D3)成分が均一かつ高分散な状態となりにくく、酸素化物の合成効率が低下するおそれがある。

[0032] 本発明の触媒は、従来公知の貴金属触媒の製造方法に準じて製造される。触媒の製造方法としては、例えば、含浸法、浸漬法、イオン交換法、共沈法、混練法等が挙げられ、中でも含浸法が好ましい。含浸法を用いることで、得られる触媒は、(A)～(D)成分がより均一に分散され、混合ガスとの接触効率がより高められ、酸素化物をより効率的に合成できる。

触媒調製に用いられる(A)～(D)成分の原料化合物としては、酸化物、塩化物、硝酸塩、炭酸塩等の無機塩、シュウ酸塩、アセチルアセトナート塩、ジメチルグリオキシム塩、エチレンジアミン酢酸塩等の有機塩又はキレート化合物、カルボニル化合物、シクロペンタジエニル化合物、アンミン錯体、アルコキシド化合物、アルキル化合物等、(A)～(D)成分、(A)

～(D1)成分、(A)～(D2)成分、又は(A)～(D3)成分の化合物として、通常貴金属触媒を調製する際に用いられるものが挙げられる。

[0033] 含浸法について説明する。まず、(A)～(D)成分、(A)～(D1)成分、(A)～(D2)成分、又は(A)～(D3)成分の原料化合物を水、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン等の溶媒に溶解し、得られた溶液(含浸液)に担体を浸漬する等して、含浸液を担体に付着させる。担体として多孔質体を用いる場合には、含浸液を担体の細孔内に十分浸透させた後、溶媒を蒸発させて触媒とする。

含浸液を担体に含浸させる方法としては、全ての原料化合物を溶解した溶液を担体に含浸させる方法(同時法)、各原料化合物を別個に溶解した溶液を調製し、逐次的に担体に各溶液を含浸させる方法(逐次法)等が挙げられ、中でも、逐次法が好ましい。逐次法で得られた触媒は、酸素化物をより効率的に合成できる。

[0034] 逐次法としては、例えば、(D)成分、(D1)成分、(D2)成分、又は(D3)成分を含む溶液(一次含浸液)を担体に含浸させ(一次含浸工程)、これを乾燥して(D)成分、(D1)成分、(D2)成分、又は(D3)成分を担体に担持させた一次担持体を得(一次担持工程)、次いで(A)～(C)成分を含む溶液(二次含浸液)を一次担持体に含浸させ(二次含浸工程)、これを乾燥する(二次担持工程)方法が挙げられる。このように、(D)成分、(D1)成分、(D2)成分、又は(D3)成分を担体に担持させ、次いで(A)～(C)成分を担体に担持させることで、触媒は(A)～(D)成分、(A)～(D1)成分、(A)～(D2)成分、又は(A)～(D3)成分がより高分散なものとなり、酸素化物をより効率的に合成できる。

[0035] 一次担持工程は、例えば、一次含浸液が含浸された担体を乾燥し(一次乾燥操作)、これを任意の温度で加熱して焼成する(一次焼成操作)方法が挙げられる。一次乾燥操作における乾燥方法は特に限定されず、例えば、一次

含浸液が含浸された担体を任意の温度で加熱する方法が挙げられる。一次乾燥操作における加熱温度は、一次含浸液の溶媒を蒸発できる温度であればよく、溶媒が水であれば、80～120℃とされる。一次焼成操作における加熱温度は、例えば、300～600℃とされる。一次焼成操作を行うことで、(D)成分、(D1)成分、(D2)成分、又は(D3)成分の原料化合物に含まれていた成分の内、触媒反応に寄与しない成分を十分に揮散し、触媒活性をより高められる。

[0036] 二次担持工程は、例えば、二次含浸液が含浸された一次担持体を乾燥し（二次乾燥操作）、さらに任意の温度で加熱して焼成する（二次焼成操作）方法が挙げられる。

二次乾燥操作における乾燥方法は特に限定されず、例えば、二次含浸液が含浸された一次担持体を任意の温度で加熱する方法が挙げられる。二次乾燥操作における加熱温度は、二次含浸液の溶媒を蒸発できる温度であればよく、溶媒が水であれば、80～120℃とされる。二次焼成操作における加熱温度は、例えば、300～600℃とされる。二次焼成操作を行うことで、(A)～(C)成分の原料化合物に含まれていた成分の内、触媒反応に寄与しない成分を十分に揮散し、触媒活性をより高められる。

[0037] 上述の方法によって調製された触媒は、通常、還元処理が施されて活性化され、酸素化物の合成に用いられる。還元処理としては、水素を含む気体に、触媒を接触させる方法が簡便で好ましい。この際、処理温度は、ロジウムが還元される程度の温度、即ち100℃程度であればよいが、好ましくは200～600℃とされる。加えて、(A)～(D)成分、(A)～(D1)成分、(A)～(D2)成分、又は(A)～(D3)成分を十分に分散させる目的で、低温から徐々にあるいは段階的に昇温しながら水素還元を行ってもよい。また、例えば、一酸化炭素と水との存在下、又はヒドラジン、水素化ホウ素化合物もしくは水素化アルミニウム化合物等の還元剤の存在下で、触媒に還元処理を施してもよい。

還元処理における加熱時間は、例えば、1～10時間が好ましく、2～5

時間がより好ましい。上記下限値未満では、(A)～(D)成分、(A)～(D1)成分、(A)～(D2)成分、又は(A)～(D3)成分の還元が不十分となり、酸素化物の製造効率が低下するおそれがある。上記上限値超では、(A)～(D)成分、(A)～(D1)成分、(A)～(D2)成分、又は(A)～(D3)成分における金属粒子が凝集し、酸素化物の合成効率が低下したり、還元処理におけるエネルギーが過剰になり経済的な不利益が生じたりするおそれがある。

[0038] 一次担持工程の後で二次含浸工程の前に、一次担持体にアルカリ水溶液を接触させて表面処理を施す表面処理工程が設けられていてもよい。表面処理工程を設けることで、一次担持体の表面の一部が水酸化物となり、(A)成分を含む金属粒子の分散性がより向上するものと推察される。

表面処理工程に用いられるアルカリ水溶液は、(D)成分、(D1)成分、(D2)成分、又は(D3)成分の種類や担体の種類等を勘案して決定でき、例えば、アンモニア水溶液等が挙げられる。アルカリ水溶液の濃度は、(D)成分、(D1)成分、(D2)成分、又は(D3)成分の種類や担体の種類等を勘案して決定でき、例えば、0.1～3モル/Lとされる。

一次担持体にアルカリ水溶液を接触させる方法（接触方法）は、特に限定されず、例えば、アルカリ水溶液に一次担持体を浸漬する方法、アルカリ水溶液を一次担持体に噴霧等により塗布する方法等が挙げられる。

一次担持体にアルカリ水溶液を接触させる時間（接触時間）は、接触方法やアルカリ水溶液の濃度等を勘案して決定され、例えば、一次担持体をアルカリ水溶液に浸漬する場合には、0.1～12時間が好ましく、1～8時間がより好ましい。上記下限値未満では、本工程を設ける効果が得られにくく、上記上限値超としても、触媒活性のさらなる向上が図れないおそれがある。

表面処理工程におけるアルカリ水溶液の温度は、特に限定されないが、例えば、5～40℃が好ましく、15～30℃がより好ましい。上記下限値未満では、接触時間が長くなりすぎて、触媒の生産性が低下するおそれがあり

、上記上限値超では、一次担持体に担持された（D）成分が溶解したり、変質するおそれがあるためである。

[0039] （酸素化物の製造装置）

本発明の酸素化物の製造装置（以下、単に製造装置ということがある）は、本発明の触媒が充填された反応管と、混合ガスを反応管内に供給する供給手段と、反応管から生成物を排出する排出手段とを備えるものである。

[0040] 本発明の製造装置の一例について、図1を用いて説明する。図1は、本発明の一実施形態にかかる製造装置10を示す模式図である。製造装置10は、触媒が充填されて反応床2が形成された反応管1と、反応管1に接続された供給管3と、反応管1に接続された排出管4と、反応管1に接続された温度制御部5と、排出管4に設けられた圧力制御部6とを備えるものである。

[0041] 反応管1は、原料ガス及び合成された酸素化物に対して不活性な材料が好ましく、100～500℃程度の加熱、又は10MPa程度の加圧に耐え得る形状のものが好ましい。

反応管1としては、例えば、ステンレス製の略円筒形の部材が挙げられる。

供給管3は、混合ガスを反応管1内に供給する供給手段であり、例えば、ステンレス製等の配管が挙げられる。

排出管4は、反応床2で合成された酸素化物を含む合成ガス（生成物）を排出する排出手段であり、例えば、ステンレス製等の配管が挙げられる。

温度制御部5は、反応管1内の反応床2を任意の温度にできるものであればよく、例えば、電気炉等が挙げられる。

圧力制御部6は、反応管1内の圧力を任意の圧力にできるものであればよく、例えば、公知の圧力弁等が挙げられる。

また、製造装置10は、マスフロー等、ガスの流量を調整するガス流量制御部等の周知の機器を備えていてもよい。

[0042] （酸素化物の製造方法）

本発明の酸素化物の製造方法は、混合ガスを触媒に接触させるものである

。本発明の酸素化物の製造方法の一例について、図1の製造装置を用いて説明する。

まず、反応管1内を任意の温度及び任意の圧力とし、混合ガス20を供給管3から反応管1内に流入させる。

[0043] 混合ガス20は、水素と一酸化炭素とを含むものであれば特に限定されず、例えば、天然ガス、石炭から調製されたものであってもよいし、バイオマスを経由して得られるバイオマスガス等であってもよい。バイオマスガスは、例えば、粉碎したバイオマスを水蒸気の存在下で加熱（例えば、800～1000℃）する等、従来公知の方法で得られる。

混合ガス20として、バイオマスガスを用いる場合、混合ガス20を反応管1内に供給する前に、タール分、硫黄分、窒素分、塩素分、水分等の不純物を除去する目的で、ガス精製処理を施してもよい。ガス精製処理としては、例えば、湿式法、乾式法等、当該技術分野で知られる各方式を採用できる。湿式法としては、水酸化ナトリウム法、アンモニア吸収法、石灰・石膏法、水酸化マグネシウム法等が挙げられ、乾式法としては、圧力スイング吸着（PSA）法等の活性炭吸着法、電子ビーム法等が挙げられる。

[0044] 混合ガス20は、水素と一酸化炭素とを主成分とするもの、即ち混合ガス20中の水素と一酸化炭素との合計が、50体積%以上であることが好ましく、80体積%以上であることがより好ましく、90体積%以上であることがさらに好ましく、100体積%であってもよい。水素と一酸化炭素との含有量が多いほど、酸素化物の生成量をより高められ、酸素化物をより効率的に製造できる。

水素／一酸化炭素で表される体積比（以下、 $H_2/C O$ 比ということがある）は、0.1～1.0が好ましく、0.5～3がより好ましく、1.5～2.5がさらに好ましい。上記範囲内であれば、混合ガスから酸素化物が生成される反応において、化学量論的に適正な範囲となり、酸素化物をより効率的に製造できる。

なお、混合ガス20は、水素及び一酸化炭素の他に、メタン、エタン、エ

チレン、窒素、二酸化炭素、水等を含んでいてもよい。

[0045] 混合ガス20と触媒とを接触させる際の温度（反応温度）、即ち反応管1内の温度は、例えば、150～450℃が好ましく、200～400℃がより好ましく、250～350℃がさらに好ましい。上記下限値以上であれば、触媒反応の速度を十分に高め、酸素化物をより効率的に製造できる。上記上限値以下であれば、酸素化物の合成反応を主反応とし、酸素化物をより効率的に製造できる。

[0046] また、反応温度によって、触媒活性や生成物分布等を調整できる。本発明の触媒は、反応温度が高いほど、メタン等の炭化水素の選択率が高まってエタノールの選択率とアルデヒドの選択率との合計が低くなるものの、CO転化率とエタノール選択率とが高まって、エタノールの生成量が高められる傾向にある。反応温度が低いほど、CO転化率が低くなるものの、エタノールの選択率とアセトアルデヒドの選択率との合計が高まり、特にアセトアルデヒドの選択率が高まって、アセトアルデヒドの生成量が高められる傾向にある。

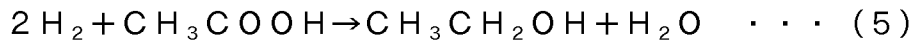
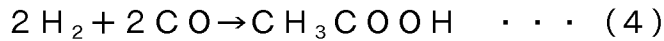
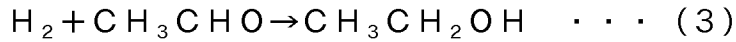
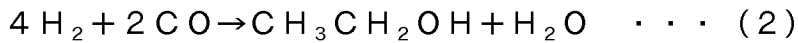
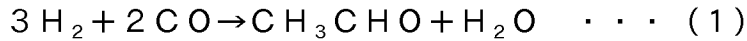
従って、必要に応じて適宜反応温度を選択することで、エタノール又はアセトアルデヒドの生成量を調整できる。

例えば、反応温度300℃以上、特に反応温度300～320℃では、エタノールの選択率が高まる傾向にあり、反応温度300℃未満、特に反応温度260～280℃では、アセトアルデヒドの選択率が高まる傾向にある。

[0047] 混合ガス20と触媒とを接触させる際の圧力（反応圧力）、即ち反応管1内の圧力は、例えば、0.5～10MPaが好ましく、1～7.5MPaがより好ましく、2～5MPaがさらに好ましい。上記下限値以上であれば、触媒反応の速度を十分に高め、酸素化物をより効率的に製造できる。上記上限値以下であれば、酸素化物の合成反応を主反応とし、酸素化物をより効率的に製造できる。

[0048] 流入した混合ガス20は、反応床2の触媒と接触しながら流通し、その一部が酸素化物となる。

混合ガス20は、反応床2を流通する間、例えば、下記(1)～(5)式で表される触媒反応により酸素化物を生成する。



[0049] そして、この酸素化物を含む合成ガス22は、排出管4から排出される。合成ガス22は、酸素化物を含むものであれば特に限定されないが、酢酸、エタノール及びアセトアルデヒドから選択される1種以上を含むものが好ましく、エタノールを含むものがより好ましい。このようなC2化合物を製造する方法において、本発明の触媒の効果が顕著なためである。

[0050] 混合ガス20の供給速度は、例えば、反応床2における混合ガスの空間速度(単位時間当たりのガスの供給量を触媒量(体積換算)で除した値)が標準状態換算で10～100000L/L-触媒/hとなるように調節されることが好ましい。

空間速度は、目的とする酸素化物に適した反応圧力、反応温度、及び原料である混合ガスの組成を勘案して、適宜調整される。

[0051] 必要に応じ、排出管4から排出された合成ガス22を気液分離器等で処理し、未反応の混合ガス20と酸素化物とを分離してもよい。

[0052] 本実施形態では、固定床の反応床2に混合ガスを接触させているが、例えば、触媒を流動床又は移動床等、固定床以外の形態とし、これに混合ガスを接触させてもよい。

[0053] 本発明では、得られた酸素化物を蒸留等によって、必要成分毎に分離してもよい。

また、本発明では、エタノール以外の生成物(例えば、酢酸、アセトアルデヒド等、エタノールを除くC2化合物や酢酸エチル、酢酸メチル、ギ酸エチル等のエステル類)を水素化してエタノールに変換する工程(エタノール

化工程)を設けてもよい。エタノール化工程としては、例えば、アセトアルデヒド、酢酸等を含む酸素化物を水素化触媒に接触させてエタノールに変換する方法が挙げられる。

ここで、水素化触媒としては、当該技術分野で知られる触媒が使用でき、銅、銅-亜鉛、銅-クロム、銅-亜鉛-クロム、鉄、ロジウム-鉄、ロジウム-モリブデン、パラジウム、パラジウム-鉄、パラジウム-モリブデン、イリジウム-鉄、ロジウム-イリジウム-鉄、イリジウム-モリブデン、レニウム-亜鉛、白金、ニッケル、コバルト、ルテニウム、酸化ロジウム、酸化パラジウム、酸化白金、酸化ルテニウム等が挙げられる。これらの水素化触媒は、本発明の触媒に用いられる担体と同様の担体に担持させた担持触媒であってもよく、担持触媒としては、銅、銅-亜鉛、銅-クロム又は銅-亜鉛-クロムをシリカ系担体に担持させた銅系触媒が好適である。担持触媒である水素化触媒の製造方法としては、本発明の触媒と同様に同時法又は逐次法が挙げられる。

あるいは、本発明では、アセトアルデヒドを高効率に得るために、生成物を気液分離器等で処理してエタノールを取り出し、このエタノールを酸化することによりアセトアルデヒドに変換する工程を設けてもよい。

エタノールを酸化する方法としては、エタノールを液化又は気化した後、金、白金、ルテニウム、銅又はマンガンの主成分とした金属触媒や、これら金属を2種以上含む合金触媒等の酸化触媒に接触させる方法等が挙げられる。これら酸化触媒は、本発明の触媒に用いられる担体と同様の担体に金属を担持させた担持触媒であってもよい。

[0054] 上述したように、本発明の触媒を用いることで、混合ガスから酸素化物を効率的に合成できる。

加えて、本発明の触媒を用いることで、酸素化物中のエタノール量を高められる。

実施例

[0055] 以下に、実施例を示して本発明を説明するが、本発明は実施例によって限

定されるものではない。

[0056] (実施例 A 1、10~12)

チタンラクテートアンモニウム塩 ($\text{Ti}(\text{OH})_2[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{COO}]_2(\text{NH}_4^+)_2$) 0.0307 g を含む水溶液 (一次含浸液) 1.08 mL を、シリカゲル (比表面積: $310\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径: 14 nm 、細孔容量: $1.1\text{ cm}^3/\text{g}$) 1.0 g に滴下して含浸させた (一次含浸工程)。これを 110°C にて 3 時間乾燥し (一次乾燥操作)、さらに 450°C にて 3 時間焼成して一次担持体とした (一次焼成操作、以上、一次担持工程)。塩化ロジウム (RhCl_3) 0.061 g と、塩化リチウム (LiCl) 0.0017 g と、塩化マンガン四水和物 ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 0.0159 g とを含む水溶液 (二次含浸液) 1.08 mL を一次担持体に滴下して含浸させ (二次含浸工程)、 110°C にて 3 時間乾燥し (二次乾燥操作)、さらに 450°C にて 3 時間焼成して触媒を得た (二次焼成操作、以上、二次担持工程)。

得られた触媒は、ロジウム担持率 = 3 質量% / SiO_2 、 $\text{Rh}:\text{Mn}:\text{Li}:\text{Ti} = 0.565:0.155:0.078:0.202$ (モル比) であった。表 A 1~A 2 中、本例における触媒の製造方法を「逐次法」と記載する。

[0057] (実施例 A 2)

二次含浸液として、塩化ロジウム 0.061 g と、塩化リチウム 0.0062 g と、塩化マンガン四水和物 0.0288 g とを含む水溶液 1.08 mL を用いた以外は、実施例 A 1 と同様にして触媒を得た。

得られた触媒は、ロジウム担持率 = 3 質量% / SiO_2 、 $\text{Rh}:\text{Mn}:\text{Li}:\text{Ti} = 0.424:0.212:0.212:0.152$ (モル比) であった。表 A 1 中、本例における触媒の製造方法を「逐次法」と記載する。

[0058] (実施例 A 3)

チタンラクテートアンモニウム塩 0.0307 g と、塩化ロジウム 0.061 g と、塩化リチウム 0.0062 g と、塩化マンガン四水和物 0.02

88 g とを含む水溶液 1.08 mL をシリカゲルに滴下して含浸させた。これを 110°C にて 3 時間乾燥し、さらに 450°C にて 3 時間焼成して触媒を得た。

得られた触媒は、ロジウム担持率 = 3 質量% / SiO₂、Rh : Mn : Li : Ti = 0.424 : 0.212 : 0.212 : 0.152 (モル比) であった。表 A 1 中、本例における触媒の製造方法を「同時法」と記載する。

[0059] (実施例 A 4)

一次含浸液としてチタンラクテートアンモニウム塩 0.0123 g を含む水溶液 1.08 mL を用い、二次含浸液として、塩化ロジウム 0.061 g と、塩化リチウム 0.0062 g と、塩化マンガン四水和物 0.0432 g とを含む水溶液 1.08 mL を用いた以外は、実施例 A 1 と同様にして触媒を得た。

得られた触媒は、ロジウム担持率 = 3 質量% / SiO₂、Rh : Mn : Li : Ti = 0.417 : 0.313 : 0.208 : 0.062 (モル比) であった。表 A 1 中、本例における触媒の製造方法を「逐次法」と記載する。

[0060] (実施例 A 5)

一次含浸液としてチタンラクテートアンモニウム塩 0.0920 g を含む水溶液 1.08 mL を用いた以外は、実施例 A 2 と同様にして触媒を得た。

得られた触媒は、ロジウム担持率 = 3 質量% / SiO₂、Rh : Mn : Li : Ti = 0.325 : 0.162 : 0.162 : 0.351 (モル比) であった。表 A 1 中、本例における触媒の製造方法を「逐次法」と記載する。

[0061] (実施例 A 6)

メタバナジウム酸アンモニウム (H₄NO₃V) 0.0115 g を含む水溶液 (一次含浸液) 1.08 mL を、シリカゲル 1.0 g に滴下して含浸させた (一次含浸工程)。これを 110°C にて 3 時間乾燥し (一次乾燥操作)、さらに 450°C にて 3 時間焼成して一次担持体を得た (一次焼成操作, 以上、一次担持工程)。塩化ロジウム 0.0300 g と、塩化リチウム 0.00028 g と、塩化マンガン四水和物 0.0044 g とを含む水溶液 (二次含

浸液) 1.08 mL を一次担持体に滴下して含浸させ (二次含浸工程)、110°C にて3時間乾燥し (二次乾燥操作)、さらに450°C にて3時間焼成して触媒を得た (二次焼成操作、以上、二次担持工程)。

得られた触媒は、ロジウム担持率 = 3 質量% / SiO₂、Rh : Mn : Li : V = 0.581 : 0.160 : 0.080 : 0.179 (モル比) であった。表 A 1 中、本例における触媒の製造方法を「逐次法」と記載する。

[0062] (実施例 A 7)

硝酸クロム九水和物 (Cr(NO₃)₃ · 9H₂O) 0.0385 g を含む水溶液 (一次含浸液) 1.08 mL を、シリカゲル 1.0 g に滴下して含浸させた (一次含浸工程)。これを 110°C にて3時間乾燥し (一次乾燥操作)、さらに450°C にて3時間焼成して一次担持体を得た (一次焼成操作、以上、一次担持工程)。塩化ロジウム 0.0300 g と、塩化リチウム 0.00028 g と、塩化マンガン四水和物 0.0044 g とを含む水溶液 (二次含浸液) 1.08 mL を一次担持体に滴下して含浸させ (二次含浸工程)、110°C にて3時間乾燥し (二次乾燥操作)、さらに450°C にて3時間焼成して触媒を得た (二次焼成操作、以上、二次担持工程)。

得られた触媒は、ロジウム担持率 = 3 質量% / SiO₂、Rh : Mn : Li : Cr = 0.583 : 0.160 : 0.080 : 0.177 (モル比) であった。表 A 1 中、本例における触媒の製造方法を「逐次法」と記載する。

[0063] (実施例 A 8)

2 モル/L のアンモニア水溶液に、一次担持体を6時間浸漬し、これを 110°C にて2時間乾燥したものを二次含浸工程に供した以外は、実施例 A 2 と同様にして、触媒を得た。

得られた触媒は、ロジウム担持率 = 3 質量% / SiO₂、Rh : Mn : Li : Ti = 0.424 : 0.212 : 0.212 : 0.152 (モル比) であった。表 A 1 中、本例における触媒の製造方法を「水酸化法」と記載する。

[0064] (実施例 A 9)

2 モル/L のアンモニア水溶液に、一次担持体を6時間浸漬し、これを 1

10℃にて2時間乾燥したものを二次含浸工程に供した以外は、実施例A5と同様にして、触媒を得た。

得られた触媒は、ロジウム担持率=3質量%/SiO₂、Rh:Mn:Li:Ti=0.325:0.162:0.162:0.351(モル比)であった。表A1中、本例における触媒の製造方法を「水酸化法」と記載する。

[0065] (比較例A1、A3~A5)

塩化ロジウム0.061gと、塩化リチウム0.0017gと、塩化マンガン四水和物0.0159gとを含む水溶液1.08mLを、シリカゲル1gに滴下して含浸させ、110℃にて3時間乾燥し、さらに450℃にて3時間焼成して触媒を得た。

得られた触媒は、ロジウム担持率=3質量%/SiO₂、Rh:Mn:Li=0.708:0.194:0.098(モル比)であった。表A2中、本例における触媒の製造方法を「同時法」と記載する。

[0066] (比較例A2)

塩化ロジウム0.061gと、塩化リチウム0.0062gと、塩化マンガン四水和物0.0288gとを含む水溶液1.08mLを、シリカゲル1gに滴下して含浸させ、110℃にて3時間乾燥し、さらに450℃にて3時間焼成して触媒を得た。得られた触媒は、ロジウム担持率=3質量%/SiO₂、Rh:Mn:Li=0.500:0.250:0.250(モル比)であった。表A2中、本例における触媒の製造方法を「同時法」と記載する。

[0067] (評価方法)

各例の触媒0.1gを直径2mm、長さ15cmのステンレス製の円筒型の反応管に充填して反応床を形成した。反応床に、常圧で水素を空間速度1200L/L-触媒/hで流通させながら、320℃で2.5時間加熱し、触媒に還元処理を施した。

次いで、表A1~A2中の反応温度、反応圧力2MPaの条件下で、混合ガス(H₂/CO比=2)を表A1~A2に示す空間速度で反応床に流通させ

て、酸素化物を含む合成ガスの製造を行った。

混合ガスを反応床に3時間流通させ、得られた合成ガスを回収し、ガスクロマトグラフィーにより分析した。

得られたデータからCO転化率（モル％）、エタノール及びアセトアルデヒドの選択率（モル％）、エタノール及びアセトアルデヒドの生成量（g/L-触媒/h）を算出し、これらの結果を表A1～A2に示す。なお、エタノール及びアセトアルデヒドの生成量は、単位時間当たりの単位触媒体積当たりの質量として表した値である。

[0068]

[表A1]

		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
組成(モル比)	ロジウム	0.565	0.424	0.424	0.417	0.325	0.581	0.583	0.424	0.325
	マンガン	0.155	0.212	0.212	0.313	0.162	0.160	0.160	0.212	0.162
	リチウム	0.078	0.212	0.212	0.208	0.162	0.080	0.080	0.212	0.162
	チタン	0.202	0.152	0.152	0.062	0.351	-	-	0.152	0.351
	バナジウム	-	-	-	-	-	0.179	-	-	-
	クロム	-	-	-	-	-	-	0.177	-	-
製造方法		逐次法	逐次法	同時法	逐次法	逐次法	逐次法	逐次法	水酸化法	水酸化法
反応温度(°C)		300	300	300	300	300	300	300	300	300
混合ガスの空間速度(L/L-触媒/h)		6300	8400	8400	8400	8400	6300	6300	8400	8400
CO転化率(モル%)		37.7	26.3	27.7	39.4	21.0	23.5	15.2	50.4	34.1
選択率(モル%)	アセトアルデヒド	25.6	47.0	53.0	48.0	31.7	29.3	35.0	20.5	27.1
	エタノール	40.7	25.2	15.4	16.5	40.4	30.1	34.3	24.9	22.7
	計	66.3	72.1	68.4	64.6	72.0	59.5	69.3	45.4	49.8
生成量(g/L-触媒/h)	アセトアルデヒド	198	338	383	517	174	141	109	270	242
	エタノール	315	181	111	178	221	145	106	343	212
	計	513	519	495	695	395	287	215	613	454

[0069]

[表A2]

	実施例			比較例					
	10	11	12	1	2	3	4	5	
組成(モル比)	ロジウム	0.565	0.565	0.565	0.708	0.500	0.708	0.708	0.708
	マンガン	0.155	0.155	0.155	0.194	0.250	0.194	0.194	0.194
	リチウム	0.078	0.078	0.078	0.098	0.250	0.098	0.098	0.098
	チタン	0.202	0.202	0.202	-	-	-	-	-
	バナジウム	-	-	-	-	-	-	-	-
	クロム	-	-	-	-	-	-	-	-
製造方法	逐次法	逐次法	逐次法	同時法	同時法	同時法	同時法	同時法	
反応温度(°C)	260	280	320	300	300	260	280	320	
混合ガスの空間速度(L/L-触媒/h)	6300	6300	6300	6300	8400	6300	6300	6300	
CO転化率(モル%)	15.7	26.2	48.3	12.3	17.1	3.2	6.8	22.3	
選択率(モル%)	アセトアルデヒド	67.1	49.2	10.2	47.0	48.5	71.8	62.2	27.4
	エタノール	17.1	30.1	31.3	23.2	13.4	8.5	13.8	29.7
	計	84.2	79.3	41.4	70.2	61.9	80.3	76.0	57.0
生成量(g/L-触媒/h)	アセトアルデヒド	207	253	96	119	217	44	83	120
	エタノール	55	162	310	58	60	6	19	136
	計	262	414	406	177	277	50	102	256

[0070] 表A1～A2に示すように、本発明を適用した実施例A1～A9は、CO転化率が15.2モル%以上であり、酸素化物の総生成量（アセトアルデヒドとエタノールの合計量）が215g/L-触媒/h以上であった。加えて、実施例A1～A9は、エタノールの生成量が106g/L-触媒/h以上であった。

実施例A1、A10～A12と比較例A1、A3～A5との比較において、いずれの反応温度においても、実施例における酸素化物の総生成量は、比較例における酸素化物の総生成量よりも高かった。

混合ガスの空間速度が6300L/L-触媒/hである、実施例A1、A6～A7と比較例A1との比較において、実施例A1、A6～A7は、比較例A1に比べて、酸素化物の総生成量及びエタノールの生成量が高まっていた。

また、混合ガスの空間速度が8400L/L-触媒/hである、実施例A2～A5と比較例A2との比較において、実施例A2～A5は、比較例A2に比べて、酸素化物の総生成量及びエタノールの生成量が高まっていた。

これらの結果から、本発明を適用することで、酸素化物の総生成量を高め、混合ガスから酸素化物を効率的に合成できることが判った。

[0071] 加えて、実施例A2と実施例A3との比較において、逐次法で製造した実施例A2は、同時法で製造した実施例3に比べて、エタノールの生成量を著しく高められていた。

さらに、実施例A2と実施例A8との比較、実施例A5と実施例A9との比較において、水酸化法で製造した実施例A8～A9は、逐次法で製造した実施例A2、A5に比べて酸素化物の総生成量を高められていた。

[0072] 反応温度を300～320℃とした実施例A1、A12におけるエタノールの選択率は31.3モル%以上であり、反応温度を260～280℃とした実施例A10～A11におけるエタノールの選択率よりも高かった。

一方、反応温度を260～280℃とした実施例A10～A11における

アセトアルデヒドの選択率は49.2モル%以上であり、反応温度を300～320℃とした実施例A1、A12におけるアセトアルデヒドの選択率よりも高かった。

これらの結果から、反応温度を変えることで、エタノール又はアセトアルデヒドの選択率を高められることが判った。

[0073] (実施例B1、B6～B8)

アンモニウムペンタボレートオクタヒドレート ($(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 0.0252gを含む水溶液(一次含浸液) 1.08mLを、シリカゲル(比表面積: $310\text{m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径: 14nm、細孔容量: $1.1\text{cm}^3/\text{g}$) 1.0gに滴下して含浸させた(一次含浸工程)。これを110℃にて3時間乾燥し(一次乾燥操作)、さらに450℃にて3時間焼成して一次担持体とした(一次焼成操作、以上、一次担持工程)。塩化ロジウム(RhCl_3) 0.061gと、塩化リチウム(LiCl) 0.0017gと、塩化マンガン四水和物($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 0.0159gとを含む水溶液(二次含浸液) 1.08mLを一次担持体に滴下して含浸させ(二次含浸工程)、110℃にて3時間乾燥し(二次乾燥操作)、さらに450℃にて3時間焼成して触媒を得た(二次焼成操作、以上、二次担持工程)。得られた触媒は、ロジウム担持率=3質量%/ SiO_2 、Rh:Mn:Li:B=0.348:0.096:0.048:0.508(モル比)であった。表B1中、本例における触媒の製造方法を「逐次法」と記載する。

[0074] (実施例B2)

二次含浸液として、塩化ロジウム0.061gと、塩化リチウム0.0062gと、塩化マンガン四水和物0.0288gとを含む水溶液1.08mLを用いた以外は、実施例B1と同様にして触媒を得た。得られた触媒は、ロジウム担持率=3質量%/ SiO_2 、Rh:Mn:Li:B=0.289:0.145:0.145:0.421(モル比)であった。表B1中、本例における触媒の製造方法を「逐次法」と記載する。

[0075] (実施例B3)

アンモニウムペンタボレートオクタヒドレート0.0252gと、塩化ロジウム0.061gと、塩化リチウム0.0062gと、塩化マンガン四水和物0.0288gとを含む水溶液1.08mLをシリカゲルに滴下して含浸させた。これを110℃にて3時間乾燥し、さらに450℃にて3時間焼成して触媒を得た。得られた触媒は、ロジウム担持率=3質量%/SiO₂、Rh:Mn:Li:B=0.289:0.145:0.145:0.421（モル比）であった。表B1中、本例における触媒の製造方法を「同時法」と記載する。

[0076]（実施例B4）

一次含浸液としてアンモニウムペンタボレートオクタヒドレート0.0101gを含む水溶液1.08mLを用い、二次含浸液として塩化ロジウム0.061gと、塩化リチウム0.0062gと、塩化マンガン四水和物0.0432gとを含む水溶液1.08mLを用いた以外は、実施例B1と同様にして触媒を得た。

得られた触媒は、ロジウム担持率=3質量%/SiO₂、Rh:Mn:Li:B=0.352:0.264:0.176:0.208（モル比）であった。表B1中、本例における触媒の製造方法を「逐次法」と記載する。

[0077]（実施例B5）

硝酸アルミニウム九水和物（Al(NO₃)₃·9H₂O）0.0695gを含む水溶液（一次含浸液）1.08mLを、シリカゲル1.0gに滴下して含浸させた（一次含浸工程）。これを110℃にて3時間乾燥し（一次乾燥操作）、さらに450℃にて3時間焼成して一次担持体を得た（一次焼成操作、以上、一次担持工程）。塩化ロジウム0.061gと、塩化リチウム0.0017gと、塩化マンガン四水和物0.0159gとを含む水溶液（二次含浸液）1.08mLを一次担持体に滴下して含浸させ（二次含浸工程）、110℃にて3時間乾燥し（二次乾燥操作）、さらに450℃にて3時間焼成して触媒を得た（二次焼成操作、以上、二次担持工程）。

得られた触媒は、ロジウム担持率=3質量%/SiO₂、Rh:Mn:Li

: Al = 0.501 : 0.138 : 0.069 : 0.292 (モル比) であつた。表B1中、本例における触媒の製造方法を「逐次法」と記載する。

[0078] (比較例B1、B3~B5)

塩化ロジウム0.061gと、塩化リチウム0.0017gと、塩化マンガン四水和物0.0159gとを含む水溶液1.08mLを、シリカゲル1gに滴下して含浸させ、110℃にて3時間乾燥し、さらに450℃にて3時間焼成して触媒を得た。

得られた触媒は、ロジウム担持率 = 3質量% / SiO₂、Rh : Mn : Li = 0.708 : 0.194 : 0.098 (モル比) であつた。表B2中、本例における触媒の製造方法を「同時法」と記載する。

[0079] (比較例B2)

塩化ロジウム0.061gと、塩化リチウム0.0062gと、塩化マンガン四水和物0.0288gとを含む水溶液1.08mLを、シリカゲル1gに滴下して含浸させ、110℃にて3時間乾燥し、さらに450℃にて3時間焼成して触媒を得た。

得られた触媒は、ロジウム担持率 = 3質量% / SiO₂、Rh : Mn : Li = 0.500 : 0.250 : 0.250 (モル比) であつた。表B2中、本例における触媒の製造方法を「同時法」と記載する。

[0080] (評価方法)

各例の触媒0.1gを直径2mm、長さ15cmのステンレス製の円筒型の反応管に充填して反応床を形成した。反応床に、常圧で水素を空間速度1200L/L-触媒/hで流通させながら、320℃で2.5時間加熱し、触媒に還元処理を施した。

次いで、表B1~B2中の反応温度、反応圧力2MPaの条件下で、混合ガス(H₂/CO比=2)を表B1~B2に示す空間速度で反応床に流通させて、酸素化物を含む合成ガスの製造を行った。

混合ガスを反応床に3時間流通させ、得られた合成ガスを回収し、ガスクロマトグラフィーにより分析した。

得られたデータからCO転化率（モル％）、エタノール及びアセトアルデヒドの選択率（モル％）、エタノール及びアセトアルデヒドの生成量（g／L－触媒／h）を算出し、これらの結果を表B 1～B 2に示す。なお、エタノール及びアセトアルデヒドの生成量は、単位時間当たりの単位触媒体積当たりの質量として表した値である。

[0081]

[表B1]

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
組成(モル比)	ロジウム	0.348	0.289	0.289	0.352	0.501	0.348	0.348	0.348
	マンガン	0.096	0.145	0.145	0.264	0.138	0.096	0.096	0.096
	リチウム	0.048	0.145	0.145	0.176	0.069	0.048	0.048	0.048
	ホウ素	0.508	0.421	0.421	0.208	-	0.508	0.508	0.508
	アルミニウム	-	-	-	-	0.292	-	-	-
製造方法		逐次法	逐次法	同時法	逐次法	逐次法	逐次法	逐次法	逐次法
反応温度(°C)		300	300	300	300	300	260	280	320
混合ガスの空間速度(L/L-触媒/h)		6300	8400	8400	8400	6300	6300	6300	6300
CO転化率(モル%)		31.0	28.1	23.1	36.5	18.4	12.7	21.1	37.7
選択率(モル%)	アセトアルデヒド	48.6	52.8	56.3	48.9	28.4	79.2	68.3	24.0
	エタノール	20.3	19.5	16.4	16.8	28.0	5.5	11.3	28.4
	計	68.9	72.2	72.7	65.6	56.4	84.7	79.6	52.4
生成量(g/L-触媒/h)	アセトアルデヒド	309	388	356	466	107	198	283	177
	エタノール	129	143	104	160	106	14	49	220
	計	438	531	460	626	213	212	332	397

[0082] [表B2]

		比較例					
		1	2	3	4	5	
組成(モル比)	ロジウム	0.708	0.500	0.708	0.708	0.708	
	マンガン	0.194	0.250	0.194	0.194	0.194	
	リチウム	0.098	0.250	0.098	0.098	0.098	
	ホウ素	-	-	-	-	-	
	アルミニウム	-	-	-	-	-	
製造方法		同時法	同時法	同時法	同時法	同時法	
反応温度(°C)		300	300	260	280	320	
混合ガスの空間速度(L/L-触媒/h)		6300	8400	6300	6300	6300	
CO転化率(モル%)		12.3	17.1	3.2	6.8	22.3	
選択率(モル%)		アセトアルデヒド	47.0	48.5	71.8	62.2	27.4
		エタノール	23.2	13.4	8.5	13.8	29.7
		計	70.2	61.9	80.3	76.0	57.0
生成量(g/L-触媒/h)		アセトアルデヒド	119	217	44	83	120
		エタノール	58	60	6	19	136
		計	177	277	50	102	256

[0083] 表B 1 に示すように、本発明を適用した実施例B 1～B 5は、CO転化率

が18.4モル%以上であり、酸素化物の総生成量（アセトアルデヒドとエタノールの合計量）が213g/L-触媒/h以上であった。加えて、実施例B1～B5は、エタノールの生成量が104g/L-触媒/h以上であった。

さらに、実施例B1、B6～B8と比較例B1、B3～B5との比較において、いずれの反応温度でも、実施例における酸素化物の総生成量は、比較例における酸素化物の総生成量よりも高かった。

混合ガスの空間速度が6300L/L-触媒/hである、実施例B1、B5と比較例B1との比較において、実施例B1、B5は、比較例1に比べて、酸素化物の総生成量及びエタノールの生成量が高まっていた。

また、混合ガスの空間速度が8400L/L-触媒/hである、実施例B2～B4と比較例B2との比較において、実施例B2～B4は、比較例B2に比べて、酸素化物の総生成量及びエタノールの生成量が高まっていた。

これらの結果から、本発明を適用することで、酸素化物の総生成量を高め、混合ガスから酸素化物を効率的に合成できることが判った。

[0084] 実施例B2と実施例B3との比較において、逐次法で製造した実施例B2は、同時法で製造した実施例B3に比べて、酸素化物の総生成量及びエタノールの生成量を高められていた。

[0085] 反応温度を300～320℃とした実施例B1、B8におけるエタノールの選択率は20.3モル%以上であり、反応温度を260～280℃とした実施例B6～B7におけるエタノールの選択率よりも高かった。

一方、反応温度を260～280℃とした実施例B6～B7におけるアセトアルデヒドの選択率は68.3モル%以上であり、反応温度を300～320℃とした実施例B1、B8におけるアセトアルデヒドの選択率よりも高かった。

これらの結果から、反応温度を変えることで、エタノール又はアセトアルデヒドの選択率を高められることが判った。

[0086] (実施例C1)

硝酸マグネシウム六水和物 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.0531 g を含む水溶液 (一次含浸液) 1.08 mL を、シリカゲル (比表面積: 310 m^2/g 、平均細孔径: 14 nm、細孔容量: 1.1 cm^3/g) 1.0 g に滴下して含浸させた (一次含浸工程)。これを 110°C にて 3 時間乾燥し (一次乾燥操作)、さらに 450°C にて 3 時間焼成して一次担持体とした (一次焼成操作, 以上、一次担持工程)。塩化ロジウム (RhCl_3) 0.061 g と、塩化リチウム (LiCl) 0.0017 g と、塩化マンガン四水和物 ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 0.0159 g とを含む水溶液 (二次含浸液) 1.08 mL を一次担持体に滴下して含浸させ (二次含浸工程)、110°C にて 3 時間乾燥し (二次乾燥操作)、さらに 450°C にて 3 時間焼成して触媒を得た (二次焼成操作, 以上、二次担持工程)。

得られた触媒は、ロジウム担持率 = 3 質量% / SiO_2 、Rh : Mn : Li : Mg = 0.484 : 0.133 : 0.067 : 0.316 (モル比) であった。表 C 1 中、本例における触媒の製造方法を「逐次法」と記載する。

[0087] (実施例 C 2)

硝酸ランタン六水和物 ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.0152 g を含む水溶液 (一次含浸液) 1.08 mL を、シリカゲル 1.0 g に滴下して含浸させた (一次含浸工程)。これを 110°C にて 3 時間乾燥し (一次乾燥操作)、さらに 450°C にて 3 時間焼成して一次担持体を得た (一次焼成操作, 以上、一次担持工程)。塩化ロジウム 0.061 g と、塩化リチウム 0.0017 g と、塩化マンガン四水和物 0.0159 g とを含む水溶液 (二次含浸液) 1.08 mL を一次担持体に滴下して含浸させ (二次含浸工程)、110°C にて 3 時間乾燥し (二次乾燥操作)、さらに 450°C にて 3 時間焼成して触媒を得た (二次焼成操作, 以上、二次担持工程)。

得られた触媒は、ロジウム担持率 = 3 質量% / SiO_2 、Rh : Mn : Li : La = 0.655 : 0.180 : 0.091 : 0.074 (モル比) であった。表 C 1 中、本例における触媒の製造方法を「逐次法」と記載する。

[0088] (実施例 C 3、C 6 ~ C 8)

2モル/Lのアンモニア水溶液に、一次担持体を6時間浸漬し、これを110℃にて2時間乾燥したものを二次含浸工程に供した以外は、実施例C1と同様にして、触媒を得た。

得られた触媒は、ロジウム担持率=3質量%/SiO₂、Rh:Mn:Li:Mg=0.484:0.133:0.067:0.316(モル比)であった。表C1中、本例における触媒の製造方法を「水酸化法」と記載する。

[0089] (実施例C4)

二次含浸液として、塩化ロジウム0.061gと、塩化リチウム0.0062gと、塩化マンガン四水和物0.0288gとを含む水溶液1.08mLを用いた以外は実施例C3と同様にして、触媒を得た。

得られた触媒は、ロジウム担持率=3質量%/SiO₂、Rh:Mn:Li:Mg=0.377:0.189:0.189:0.245(モル比)であった。表C1中、本例における触媒の製造方法を「水酸化法」と記載する。

[0090] (実施例C5)

一次含浸液として、硝酸マグネシウム六水和物0.158gを含む水溶液1.08mLを用い、二次含浸液として、塩化ロジウム0.061gと、塩化リチウム0.0062gと、塩化マンガン四水和物0.0288gとを含む水溶液1.08mLを用いた以外は実施例C3と同様にして、触媒を得た。

得られた触媒は、ロジウム担持率=3質量%/SiO₂、Rh:Mn:Li:Mg=0.253:0.126:0.126:0.495(モル比)であった。表C1中、本例における触媒の製造方法を「水酸化法」と記載する。

[0091] (比較例C1、C3~C5)

塩化ロジウム0.061gと、塩化リチウム0.0017gと、塩化マンガン四水和物0.0159gとを含む水溶液1.08mLを、シリカゲル1gに滴下して含浸させ、110℃にて3時間乾燥し、さらに450℃にて3時間焼成して触媒を得た。

得られた触媒は、ロジウム担持率=3質量%/SiO₂、Rh:Mn:Li

=0.708 : 0.194 : 0.098 (モル比)であった。表C2中、本例における触媒の製造方法を「同時法」と記載する。

[0092] (比較例C2)

塩化ロジウム0.061gと、塩化リチウム0.0062gと、塩化マンガン四水和物0.0288gとを含む水溶液1.08mLを、シリカゲル1gに滴下して含浸させ、110℃にて3時間乾燥し、さらに450℃にて3時間焼成して触媒を得た。

得られた触媒は、ロジウム担持率=3質量%/SiO₂、Rh : Mn : Li = 0.500 : 0.250 : 0.250 (モル比)であった。表C2中、本例における触媒の製造方法を「同時法」と記載する。

[0093] (評価方法)

各例の触媒0.1gを直径2mm、長さ15cmのステンレス製の円筒型の反応管に充填して反応床を形成した。反応床に、常圧で水素を空間速度1200L/L-触媒/hで流通させながら、320℃で2.5時間加熱し、触媒に還元処理を施した。

次いで、表C1~C2中の反応温度、反応圧力2MPaの条件下で、混合ガス(H₂/CO比=2)を表C1~C2に示す空間速度で反応床に流通させて、酸素化物を含む合成ガスの製造を行った。

混合ガスを反応床に3時間流通させ、得られた合成ガスを回収し、ガスクロマトグラフィーにより分析した。

得られたデータからCO転化率(モル%)、エタノール及びアセトアルデヒドの選択率(モル%)、エタノール及びアセトアルデヒドの生成量(g/L-触媒/h)を算出し、これらの結果を表C1~C2に示す。なお、エタノール及びアセトアルデヒドの生成量は、単位時間当たりの単位触媒体積当たりの質量として表した値である。

[0094]

[表C1]

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
組成(モル比)	ロジウム	0.484	0.655	0.484	0.377	0.253	0.484	0.484	0.484
	マンガン	0.133	0.180	0.133	0.189	0.126	0.133	0.133	0.133
	リチウム	0.067	0.091	0.067	0.189	0.126	0.067	0.067	0.067
	マグネシウム	0.316	-	0.316	0.245	0.495	0.316	0.316	0.316
	ランタン	-	0.074	-	-	-	-	-	-
製造方法	逐次法	逐次法	水酸化法	水酸化法	水酸化法	水酸化法	水酸化法	水酸化法	水酸化法
反応温度(°C)	300	300	300	300	300	300	260	280	320
混合ガスの空間速度(L/L-触媒/h)	6300	6300	6300	8400	8400	8400	6300	6300	6300
CO転化率(モル%)	21.8	17.3	23.8	33.3	38.8	38.8	8.3	16.7	30.9
選択率(モル%)	アセトアルデヒド	45.9	46.7	42.8	42.3	27.1	49.5	48.3	33.2
	エタノール	21.3	25.6	24.8	23.8	32.1	13.9	18.9	28.6
	計	67.1	72.3	67.6	66.1	59.2	63.5	67.2	61.8
生成量(g/L-触媒/h)	アセトアルデヒド	205	166	200	368	275	81	158	201
	エタノール	95	91	116	217	341	23	62	174
	計	300	257	315	585	615	104	220	375

[0095] [表C2]

		比較例				
		1	2	3	4	5
組成(モル比)	ロジウム	0.708	0.500	0.708	0.708	0.708
	マンガン	0.194	0.250	0.194	0.194	0.194
	リチウム	0.098	0.250	0.098	0.098	0.098
	マグネシウム	-	-	-	-	-
	ランタン	-	-	-	-	-
製造方法		同時法	同時法	同時法	同時法	同時法
反応温度(°C)		300	300	260	280	320
混合ガスの空間速度(L/L-触媒/h)		6300	8400	6300	6300	6300
CO転化率(モル%)		12.3	17.1	3.2	6.8	22.3
選択率(モル%)	アセトアルデヒド	47.0	48.5	71.8	62.2	27.4
	エタノール	23.2	13.4	8.5	13.8	29.7
	計	70.2	61.9	80.3	76.0	57.0
生成量(g/L-触媒/h)	アセトアルデヒド	119	217	44	83	120
	エタノール	58	60	6	19	136
計		177	277	50	102	256

[0096] 表C 1 に示すように、本発明を適用した実施例C 1～C 5は、CO転化率が17.3モル%以上であり、酸素化物の総生成量（アセトアルデヒドとエタノールの合計量）が257g/L-触媒/h以上であった。加えて、実施例C 1～C 5は、エタノールの生成量が91g/L-触媒/h以上であった。

これに対し、(D)成分を含まない比較例C 1～C 2は、CO転化率が17.1モル%以下であった。

加えて、実施例C 3、C 6～C 8と比較例C 1、C 3～C 5との比較において、いずれの反応温度においても、実施例における酸素化物の総生成量は、比較例における酸素化物の総生成量よりも高かった。

これらの結果から、本発明を適用することで、酸素化物の総生成量を高め、混合ガスから酸素化物を効率的に合成できることが判った。

[0097] 水酸化法で製造した実施例C 3～C 5は、逐次法で製造した実施例C 1～C 2に比べて酸素化物の総生成量を高められていた。

実施例C 3に比べてMn及びLiの比率が高い実施例C 4は、実施例C 3よりもCO転化率が高いものであった。実施例C 4に比べてMgの比率が高い実施例C 5は、実施例C 4に比べてCO転化率が高く、かつエタノールの選択率が高いものであった。

[0098] 反応温度を300～320℃とした実施例C 1、C 8におけるエタノールの選択率は21.3モル%以上であり、反応温度を260～280℃とした実施例C 6～C 7におけるエタノールの選択率よりも高かった。

一方、反応温度を260～280℃とした実施例C 6～C 7におけるアセトアルデヒドの選択率は48.3モル%以上であり、反応温度を300～320℃とした実施例C 1、C 8におけるアセトアルデヒドの選択率よりも高かった。

これらの結果から、反応温度を変えることで、エタノール又はアセトアルデヒドの選択率を高められることが判った。

産業上の利用可能性

[0099] 本発明の酸素化物合成用の触媒は、水素と一酸化炭素との混合ガスから、酸素化物を効率的に合成できるため、例えば、セルロース系バイオマスからエタノールを合成する際に好適に利用することができる。

符号の説明

- [0100] 1 反応管
2 反応床
3 供給管
4 排出管
5 温度制御部
6 圧力制御部
10 製造装置
20 混合ガス
22 合成ガス

請求の範囲

- [請求項1] 水素と一酸化炭素とを含む混合ガスから酸素化物を合成する酸素化物合成用の触媒において、
- (A) 成分：ロジウムと、(B) 成分：マンガンと、(C) 成分：アルカリ金属と、(D) 成分：(D1) 成分、(D2) 成分又は(D3) 成分とを含み、
- (D1) 成分は、チタン、バナジウム及びクロムからなる群から選択される1種以上であり、(D2) 成分は、周期表の第13族に属する元素であり、(D3) 成分は、マグネシウム及びランタノイドからなる群から選択される1種以上である、酸素化物合成用の触媒。
- [請求項2] 前記酸素化物合成用の触媒が、下記式(1)で表される請求項1に記載の酸素化物合成用の触媒。
- $$aA \cdot bB \cdot cC \cdot dD \quad \dots \quad (1)$$
- [(1) 式中、Aは(A)成分を表し、Bは(B)成分を表し、Cは(C)成分を表し、Dは(D)成分を表し、a、b、c及びdはモル分率を表し、
- $$a + b + c + d = 1、$$
- $$a = 0.05 \sim 0.98、$$
- $$b = 0.0005 \sim 0.67、$$
- $$c = 0.0005 \sim 0.51、$$
- $$d = 0.002 \sim 0.95 \text{である。}]$$
- [請求項3] 前記(D)成分が、(D1)成分：チタン、バナジウム及びクロムからなる群から選択される1種以上である請求項1又は2に記載の酸素化物合成用の触媒。
- [請求項4] 前記(D)成分が、(D2)成分：周期表の第13族に属する元素から選択される1種以上である請求項1又は2に記載の酸素化物合成用の触媒。
- [請求項5] 前記(D)成分が、(D3)成分：マグネシウム及びランタノイド

からなる群から選択される1種以上である請求項1又は2に記載の酸素化物合成用の触媒。

[請求項6] 前記式(1)中のa、b、c及びdが以下の条件を満たす請求項2又は3に記載の酸素化物合成用の触媒。

$$\begin{aligned} a + b + c + d &= 1、 \\ a &= 0.053 \sim 0.98、 \\ b &= 0.0006 \sim 0.67、 \\ c &= 0.00056 \sim 0.51、 \\ d &= 0.0024 \sim 0.94。 \end{aligned}$$

[請求項7] 前記式(1)中のa、b、c及びdが以下の条件を満たす請求項2又は4に記載の酸素化物合成用の触媒。

$$\begin{aligned} a + b + c + d &= 1、 \\ a &= 0.053 \sim 0.98、 \\ b &= 0.00059 \sim 0.67、 \\ c &= 0.00056 \sim 0.51、 \\ d &= 0.0024 \sim 0.95。 \end{aligned}$$

[請求項8] 前記式(1)中のa、b、c及びdが以下の条件を満たす請求項2又は5に記載の酸素化物合成用の触媒。

$$\begin{aligned} a + b + c + d &= 1、 \\ a &= 0.065 \sim 0.98、 \\ b &= 0.00075 \sim 0.67、 \\ c &= 0.0007 \sim 0.51、 \\ d &= 0.0024 \sim 0.93。 \end{aligned}$$

[請求項9] 前記(A)～(D)成分は、担体に担持されている請求項1～8のいずれか1項に記載の酸素化物合成用の触媒。

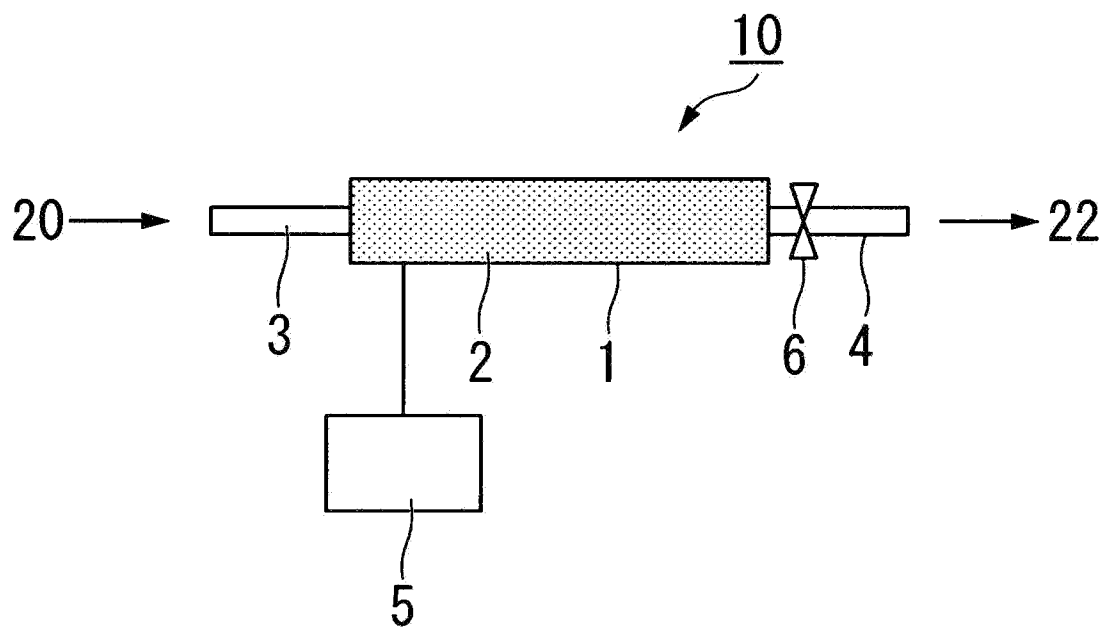
[請求項10] 請求項9に記載の酸素化物合成用の触媒の製造方法であって、
前記担体に前記(D)成分を担持させて一次担持体とし、前記一次担持体にアルカリ水溶液を接触させた後、前記一次担持体に前記(A

) ~ (C) 成分を担持させる酸素化物合成用の触媒の製造方法。

[請求項11] 請求項1～9のいずれか1項に記載の酸素化物合成用の触媒が充填された反応管と、前記混合ガスを前記反応管内に供給する供給手段と、前記反応管から生成物を排出する排出手段とを備える酸素化物の製造装置。

[請求項12] 請求項1～9のいずれか1項に記載の酸素化物合成用の触媒に、水素と一酸化炭素とを含む混合ガスを接触させて酸素化物を得る酸素化物の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/071179

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B01J23/656(2006.01)i, B01J37/02(2006.01)i, C07C29/158(2006.01)i, C07C31/08(2006.01)i, C07C45/49(2006.01)i, C07C47/06(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n</i> 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) <i>B01J23/656, B01J37/02, C07C29/158, C07C31/08, C07C45/49, C07C47/06, C07B61/00</i>														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2012</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2012</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2012</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012				
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012											
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012											
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) <i>WPI, JSTPlus/JST7580 (JDreamII)</i>														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT														
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X Y	<i>JP 59-78130 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 04 May 1984 (04.05.1984), claims; page 3, upper left column, line 17 to upper right column, line 2; lower left column, lines 9 to 13; examples; table 1 (Family: none)</i>	<i>1, 3, 4, 11, 12 2, 6, 7</i>												
X	<i>JP 2001-31602 A (BASF AG.), 06 February 2001 (06.02.2001), claims 1 to 4; paragraphs [0003] to [0008], [0015] & US 6346555 B1 & US 2002/0037938 A1 & EP 1064997 A2 & DE 19929281 A1 & CN 1280116 A</i>	<i>1-12</i>												
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.														
<table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			* 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	
* 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 <i>16 October, 2012 (16.10.12)</i>		Date of mailing of the international search report <i>23 October, 2012 (23.10.12)</i>												
Name and mailing address of the ISA/ <i>Japanese Patent Office</i>		Authorized officer												
Facsimile No.		Telephone No.												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/071179

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4758600 A (ARIMITSU, S. et al), 19 July 1988 (19.07.1988), claim 1; column 4, lines 15 to 24, 51 to 58; examples; tables I to III & JP 61-191634 A & JP 61-191635 A & JP 62-59227 A & JP 62-59230 A & US 4758600 A	1-3,5-12
X Y	SCHWARTZ, V. et al, EXAFS and FT-IR Characterization of Mn and Li Promoted Titania- Supported Rh Catalysts for CO Hydrogenation, ACS Catal., 2011.08.22, Vol.1, No.10, p.1298- 1306, DOI: 10.1021/cs200281g	1,3,11,12 2,6-10
Y	WANG, Y. et al, Different Mechanisms for the Formation of Acetaldehyde and Ethanol on the Rh-Based Catalysts, J. Catal., 2000.11.15, Vol.196, No.1, p.46-55, doi: 10.1006/jcat.2000. 3026	2,6-10
Y	MO, X. et al, La, V, and Fe promotion of Rh/ SiO ₂ for CO hydrogenation: Effect on adsorption and reaction, Journal of Catalysis, 2009.09.16, Vol.267, No.2, p.167-176, doi: 10.1016/j.jcat. 2009.08.007	10
A	MEI, D. et al, Ethanol synthesis from syngas over Rh-based/SiO ₂ catalysts: A combined experimental and theoretical modeling study, Journal of Catalysis, 2010.03.19, Vol.271, No.2, p.325-342, doi: 10.1016/j.jcat.2010.02. 020	1-12
A	KUSAMA, H. et al, CO ₂ hydrogenation to ethanol over promoted Rh/SiO ₂ catalysts, Catalysis Today, 1996.05.25, Vol.28, No.3, p.261-266, doi: 10.1016/0920-5861(95)00246-4	1-12
A	BURCH, R. et al, Investigation of the synthesis of oxygenates from carbon monoxide/hydrogen mixtures on supported rhodium catalysts, Appl. Catal. A Gen., 1992.09.01, Vol.88, No.1, p.39- 60, doi: 10.1016/0926-860X(92)80195-I	1-12
A	JP 1-294643 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 28 November 1989 (28.11.1989), entire text (Family: none)	1-12
A	WO 2006/123146 A2 (BP CHEMICALS LTD.), 23 November 2006 (23.11.2006), & US 2009/0124710 A1 & EP 1888493 A2 & CN 101193844 A	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/071179

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 2010/092819 A1 (Ichikawa Office Inc.), 19 August 2010 (19.08.2010), & CN 102333748 A & US 2012/071697 A1	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/071179

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 does not have novelty and a special technical feature since the invention is disclosed in the documents 1-4, and consequently, the invention of claim 1 does not comply with the requirement of unity.

The inventions of claims indicated below are relevant to a main invention group.

Claims 1-3, 6 and 9-12

Document 1: JP 59-78130 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 04 May 1984 (04.05.1984)

Document 2: JP 2001-31602 A (BASF AG.), 06 February 2001 (06.02.2001)
(Continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/071179

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Document 3: US 4758600 A (ARIMITSU, S. et al), 19 July 1988 (19.07.1988)
Document 4: SCHWARTZ, V. et al, EXAFS and FT-IR Characterization of
Mn and Li Promoted Titania-Supported Rh Catalysts for CO Hydrogenation,
ACS Catal., 2011.08.22, Vol.1, No.10, p.1298-1306

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J23/656(2006.01)i, B01J37/02(2006.01)i, C07C29/158(2006.01)i, C07C31/08(2006.01)i, C07C45/49(2006.01)i, C07C47/06(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 (IPC))

Int.Cl. B01J23/656, B01J37/02, C07C29/158, C07C31/08, C07C45/49, C07C47/06, 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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)

WPI, JSTPlus/JST7580(JDreamII)

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 59-78130 A (工業技術院長) 1984.05.04, 特許請求の範囲、第3頁左上欄第17行-右上欄第2行、同頁左下欄第9-13行、実施例、第1表 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 11, 12 2, 6, 7
X	JP 2001-31602 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 2001.02.06, 請求項1-4、【0003】-【0008】、【0015】 & US 6346555 B1 & US 2002/0037938 A1 & EP 1064997 A2 & DE 19929281 A1 & CN 1280116 A	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

16. 10. 2012

国際調査報告の発送日

23. 10. 2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 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)

大城 公孝

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

4488

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
X	US 4758600 A (ARIMITSU, S. et al) 1988.07.19, CLAIM 1, 第4欄 第15-24, 51-58行, EXAMPLES, TABLE I-III & JP 61-191634 A & JP 61-191635 A & JP 62-59227 A & JP 62-59230 A & US 4758600 A	1-3, 5-12
X Y	SCHWARTZ, V. et al, EXAFS and FT-IR Characterization of Mn and Li Promoted Titania-Supported Rh Catalysts for CO Hydrogenation, ACS Catal., 2011.08.22, Vol.1, No.10, p.1298-1306, DOI: 10.1021/cs200281g	1, 3, 11, 12 2, 6-10
Y	WANG, Y. et al, Different Mechanisms for the Formation of Acetaldehyde and Ethanol on the Rh-Based Catalysts, J. Catal., 2000.11.15, Vol.196, No.1, p.46-55, doi:10.1006/jcat.2000.3026	2, 6-10
Y	MO, X. et al, La, V, and Fe promotion of Rh/SiO ₂ for CO hydrogenation: Effect on adsorption and reaction, Journal of Catalysis, 2009.09.16, Vol.267, No.2, p.167-176, doi: 10.1016/j.jcat.2009.08.007	10
A	MEI, D. et al, Ethanol synthesis from syngas over Rh-based/SiO ₂ catalysts: A combined experimental and theoretical modeling study, Journal of Catalysis, 2010.03.19, Vol.271, No.2, p.325-342, doi: 10.1016/j.jcat.2010.02.020	1-12
A	KUSAMA, H. et al, CO ₂ hydrogenation to ethanol over promoted Rh/SiO ₂ catalysts, Catalysis Today, 1996.05.25, Vol.28, No.3, p.261-266, doi: 10.1016/0920-5861(95)00246-4	1-12
A	BURCH, R. et al, Investigation of the synthesis of oxygenates from carbon monoxide/hydrogen mixtures on supported rhodium catalysts, Appl. Catal. A Gen., 1992.09.01, Vol.88, No.1, p.39-60, doi: 10.1016/0926-860X(92)80195-I	1-12
A	JP 1-294643 A (ダイセル化学工業株式会社) 1989.11.28, 全文 (フ ァミリーなし)	1-12
A	WO 2006/123146 A2 (BP CHEMICALS LIMITED) 2006.11.23, & US 2009/0124710 A1 & EP 1888493 A2 & CN 101193844 A	1-12
A	WO 2010/092819 A1 (有限会社市川事務所) 2010.08.19, & CN 102333748 A & US 2012/071697 A1	1-12

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、文献1-4に記載されており、新規性がなく、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が主発明である。

請求項1-3、6、9-12

文献1: JP 59-78130 A (工業技術院長) 1984.05.04,

文献2: JP 2001-31602 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 2001.02.06,

文献3: US 4758600 A (ARIMITSU, S. et al) 1988.07.19,

文献4: SCHWARTZ, V. et al, EXAFS and FT-IR Characterization of Mn and Li Promoted Titania-Supported Rh Catalysts for CO Hydrogenation, ACS Catal., 2011.08.22, Vol.1, No.10, p.1298-1306,

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。