

(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
2015 年 10 月 8 日(08.10.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/152159 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 5/333 (2006.01) C07C 11/167 (2006.01)
C07C 5/03 (2006.01) B01J 29/86 (2006.01)
C07C 9/06 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/059946
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 30 日(30.03.2015)
- (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 2014-073070 2014 年 3 月 31 日(31.03.2014) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 宮添 智(MIYAZOE, Satoru); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 池永 裕一(IKENAGA, Hirokazu); 117406 シンガポール シンガポールサイエンス パーク I I サイエンス パーク ロード 5 0 ケンダール 0 6 - 0 8 三井化学シンガポール R & D センター内 Singapore (SG). ソーペイ(NG, Soo Pei); 117406 シンガポール シンガポールサイエンス パーク I

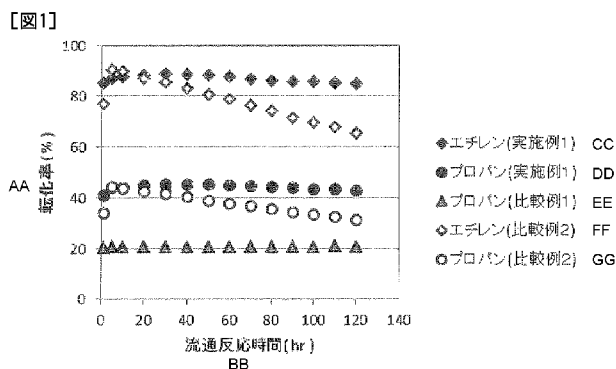
I サイエンス パーク ロード 5 0 ケンダール 0 6 - 0 8 三井化学シンガポール R & D センター内 Singapore (SG).

- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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), ユーロピア (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),

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING UNSATURATED HYDROCARBON

(54) 発明の名称: 不飽和炭化水素の製造方法



AA... CONVERSION RATE (%)
BB... FLOW REACTION TIME (hr)
CC... ETHYLENE (EXAMPLE 1)
DD... PROPANE (EXAMPLE 1)
EE... PROPANE (COMPARATIVE EXAMPLE 1)
FF... ETHYLENE (COMPARATIVE EXAMPLE 2)
GG... PROPANE (COMPARATIVE EXAMPLE 2)

(57) Abstract: [Problem] To provide a method for producing an unsaturated hydrocarbon by performing a dehydrogenation reaction of a hydrocarbon, while supplying ethylene as a receptor for produced hydrogen, by which an unsaturated hydrocarbon is produced with a high yield for a long period of time, while minimizing loss of the ethylene. [Solution] A method for producing an unsaturated hydrocarbon by performing a dehydrogenation reaction of a hydrocarbon within a reactor which has a first reaction region, a second reaction region that is provided in the downstream of the first reaction region, and a connection region that connects the first reaction region and the second reaction region with each other. This method for producing an unsaturated hydrocarbon comprises: a step wherein a starting material-containing gas, which contains a hydrocarbon, is supplied to the first reaction region and a dehydrogenation reaction of the hydrocarbon is performed, thereby obtaining a primary product gas; and a step wherein ethylene is mixed with the primary product gas in the connection region and the thus-obtained mixed gas is supplied to the second reaction region, thereby performing a dehydrogenation reaction of the hydrocarbon and a reaction for producing ethane by adding hydrogen to the ethylene.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/152159 A1



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))

〔課題〕炭化水素の脱水素反応を行い、生成する水素の受容体としてのエチレンを供給しながら不飽和炭化水素を製造する方法において、エチレンのロスを最小限に留め、かつ長期に亘って収率良く不飽和炭化水素を製造する方法を提供すること。〔解決手段〕反応器内で炭化水素の脱水素反応を行って不飽和炭化水素を製造する方法であって、前記反応器が、第 1 反応領域、その下流側に設けられた第 2 反応領域、および前記第 1 反応領域と前記第 2 反応領域とを連結する連結領域を有し、前記方法が、炭化水素を含む原料含有ガスを前記第 1 反応領域に供給し、前記炭化水素の脱水素反応を行って一次生成ガスを得る工程、および前記連結領域において、前記一次生成ガスにエチレンを混合し、得られた混合ガスを前記第 2 反応領域に供給し、前記炭化水素の脱水素反応および前記エチレンに前記水素を付加してエタンを生成させる反応を行う工程を含む不飽和炭化水素の製造方法。

明 細 書

発明の名称：不飽和炭化水素の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、炭化水素の脱水素反応を行うことによって不飽和炭化水素を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 不飽和炭化水素、特にオレフィンおよびジエンは、石油化学工業における種々の誘導体の基礎原料として大変有用である。代表的な低級オレフィンおよびジエンとして、プロピレン、１－ブテン、２－ブテン、イソブテン、１，３－ブタジエンなどが挙げられる。これらの低級オレフィンおよびジエンは、対応するパラフィンおよびまたはオレフィンを脱水素することによって製造されることが知られており、例えばアルミナ担体上に酸化クロムを担持した触媒、アルミナ担体もしくはアルミン酸亜鉛のようなスピネル担体上に白金を担持した触媒などが、その製造に好適であることが知られている（非特許文献１）。また、特許文献１～７には、ゼオライト担体上に白金と亜鉛を担持した触媒は、他の触媒系に比べて長期に亘って高い活性を示すことも開示されている。

[0003] 一方、炭化水素の脱水素反応は平衡による制約を受ける。高温および／または低圧条件であるほど、生成物にとって有利となるが、高温では主にコーキングによる触媒の活性劣化が著しくなること、そして低圧にするもしくは減圧するためには特別な設備が必要となることが難点となる。

[0004] 平衡を生成物側にシフトさせる別の方法としては、脱水素反応によって生成する水素を除去することが挙げられる。例えば、特許文献８は、酸素の導入による水素の除去方法を開示している。しかし安全確保の観点から、可燃物である炭化水素流に対して、高い濃度で酸素を混合することは現実的では無い。低濃度の酸素を供給する場合には、水素除去効果も限定的なものとなるため、好適な方法とは言えない。

これに対して、特許文献9は、エチレンを水素受容体として用いる炭化水素の変換方法を開示している。エチレン等のオレフィンの混合は、前記酸素の場合とは異なり、安全確保の観点から混合量を制限されない点で好適である。そして実際に水素受容体を用いると、用いない場合の平衡制限値を超えた収率が得られることも既に報告されている（特許文献10）。しかしながら、オレフィンを水素受容体として用いると、特許文献11に記述されているように、反応阻害が生じることも既に知られている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：米国特許第4, 962, 266号明細書
特許文献2：米国特許第5, 126, 502号明細書
特許文献3：米国特許第5, 208, 201号明細書
特許文献4：米国特許第5, 453, 558号明細書
特許文献5：米国特許第6, 197, 717号明細書
特許文献6：米国特許第6, 555, 724号明細書
特許文献7：国際公開第2012/020743号
特許文献8：特表2008-523013号公報
特許文献9：米国特許第2, 322, 025号明細書
特許文献10：米国特許第3, 763, 257号明細書
特許文献11：国際公開第95/30635号

非特許文献

- [0006] 非特許文献1：Industrial Organic Chemicals, Third Edition, Wiley, 214ページ

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 上述のように、上記の平衡を生成物側にシフトさせる効果を最大にするエチレン等のオレフィンの供給方法を見出すことは、必ずしも容易ではない。

例えば低濃度のエチレンを原料炭化水素と共に供給する場合、エチレンの水素化に伴う平衡のシフトにより、生成物である不飽和炭化水素の収率は多少増加するが、エチレンが低濃度ゆえにその効果は決して大きくない。高濃度のエチレンを原料と共に供給する場合には、触媒表面上へのエチレンの強吸着により触媒活性の著しい低下を招く。同一反応器内でエチレンを分割供給する方法も考えられるが、この場合は局所的に触媒と高濃度のエチレンが接触することになり、その結果として局所的な触媒活性の著しい低下を招くことから、やはり効果的であるとは言い難い。こうした背景の下、効果的に平衡を生成物側にシフトし、生成物収率の大幅な増加を可能にするとともに、高価なエチレンのロスをも最小限に止める新たなエチレン供給方法の確立が望まれる。

[0008] したがって本発明は、炭化水素を脱水素して不飽和炭化水素を製造する方法であって、脱水素反応によって生成する水素の受容体としてのエチレンを供給しながら不飽和炭化水素を製造する方法において、エチレンのロスを最小限に留め、かつ長期に亘って収率良く不飽和炭化水素、すなわちオレフィンおよびジエンを製造する方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは上記課題を解決すべく検討を開始し、水素を含む炭化水素ガスとエチレンを混合してから触媒と接触させると、触媒の性能低下が抑えられる場合があることを見出した。そして、特定の反応器を用いてエチレンを脱水素生成ガスと混合して、水素の受容によるエチレンのエタンへの転化の割合を制御することにより、効果的に炭化水素の脱水素反応における平衡を生成物側にシフトさせるとともにエチレンのロスを最小限に止め、結果として目的生成物である不飽和炭化水素、すなわちオレフィンまたはジエンを従来よりも高効率で製造できることを見出した。

[0010] すなわち本発明は、
反応器内で炭化水素の脱水素反応を行って不飽和炭化水素を製造する方法であって、

前記反応器が、第1反応領域、その下流側に設けられた第2反応領域、および前記第1反応領域と前記第2反応領域とを連結する連結領域を有し、

前記方法が、炭化水素（ただし、エチレンを除く。）を含む原料含有ガスを前記第1反応領域に供給し、前記炭化水素の脱水素反応を行って炭化水素、不飽和炭化水素および水素を含む一次生成ガスを得る工程、および

前記連結領域において、前記第1反応領域から供給される前記一次生成ガスにエチレンを混合し、得られた混合ガスを前記第2反応領域に供給し、前記炭化水素の脱水素反応および前記エチレンに前記水素を付加してエタンを生成させる反応を行う工程を含む

ことを特徴とする不飽和炭化水素の製造方法である。

[0011] 前記製造方法においては、エチレンのエタンへの転化率は50%以上であることが好ましく、70%以上であることがさらに好ましく、90%以上であることが特に好ましく、95%以上であることが最も好ましい。

[0012] 前記第2反応領域の下流側で前記反応器から回収されるガスの中にエチレンが含まれる場合には、該エチレンの少なくとも一部は、エタンと分離することなくオフガスとして扱ってもよく、前記連結領域に供給するエチレンの少なくとも一部として用いてもよい。

[0013] 前記連結領域には、好ましくは脱水素触媒は存在しない。

前記脱水素反応の際の反応温度は、好ましくは300～700℃の範囲にあり、さらに好ましくは400～650℃の範囲にあり、特に好ましくは450～600℃の範囲にある。また、前記脱水素反応の際の反応圧力は、好ましくは0.01～3MPaの範囲にある。

[0014] 原料である前記炭化水素は、好ましくはプロパン、n-ブタンおよびイソブタンから選ばれる少なくとも1種であるか、またはn-ブテンである。

前記原料含有ガスは、好ましくは水蒸気をさらに含有する。

[0015] また、脱水素触媒として好ましい形態は、ゼオライトを担体とし、活性成分として亜鉛および第VIII A族金属が担持された触媒である。このような触媒に含まれる亜鉛の量は、該触媒全体の重量を100重量%とすると、好ま

しくは0.01～15重量%であり、第VIII A族金属の量は、該触媒全体の重量を100重量%とすると、好ましくは0.01～5重量%である。また前記第VIII A族金属としては白金が好ましい。

[0016] 前記ゼオライトとしてはシリカライトまたはボロシリケートが好ましく、MF I構造を有するものがより好ましい。さらに好ましいゼオライト担体は、MF I型ボロシリケートからホウ素原子の少なくとも一部を除去して得られるシリケートであり、シリケート中のホウ素原子残存率が、MF I型ボロシリケート中のホウ素原子全量の80%以下であるものが特に好ましい。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、炭化水素の脱水素反応における平衡を生成物側に大幅にシフトできるとともに、脱水素反応で生じる水素を受容するための高価なエチレンのロスを最小限に止めることができるため、経済上著しく優位に不飽和炭化水素、すなわちオレフィンまたはジエンを製造することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図1は、実施例1、比較例1および比較例2でのプロパン脱水素反応におけるエチレンおよびプロパンの転化率の推移を示す。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の詳細を説明する。

本発明に係る不飽和炭化水素の製造方法は、反応器内で炭化水素の脱水素反応を行って不飽和炭化水素を製造する方法であって、前記反応器が、第1反応領域、その下流側に設けられた第2反応領域、および前記第1反応領域と前記第2反応領域とを連結する連結領域を有し、前記方法が、炭化水素（ただし、エチレンを除く。）を含む原料含有ガスを前記第1反応領域に供給し、前記炭化水素の脱水素反応を行って炭化水素、不飽和炭化水素および水素を含む一次生成ガスを得る工程、および前記連結領域において、前記第1反応領域から供給される前記一次生成ガスにエチレンを混合し、得られた混合ガスを前記第2反応領域に供給し、前記炭化水素の脱水素反応および前記

エチレンに前記水素を付加してエタンを生成させる反応を行う工程を含んでいる。

[0020] 本発明において、前記「反応器」は、前記第1反応領域、前記連結領域および前記第2反応領域（以下、これらをまとめて「直列に連結した反応領域」ともいう。）を含む反応システムの全体を意味する。前記「第1反応領域」は、炭化水素の脱水素反応が行われる領域を意味し、前記「第2反応領域」は、炭化水素の脱水素反応およびエチレンへの水素の付加反応が行われる領域を意味する。

[0021] 前記「直列に連結した反応領域」の系列数は、単一でも良く、複数でも良い。また、各反応領域をそれぞれ別の容器内に設けて、複数の容器を連結して一つの反応器を構成しても良いし、一つの容器内に複数の反応領域を設けて反応器を構成しても良い。あるいはこれらの構成を組み合わせてもよい。

[0022] 前記第1反応領域および前記第2反応領域には、通常、脱水素触媒が充填されている。触媒床方式としては公知の触媒床方式のいずれを適用しても良く、触媒床としては固定床、移動床、流動床などが例示できる。一方、前記連結領域には、脱水素触媒が存在しないことが好ましい。脱水素触媒が前記連結領域に存在すると、局所的に触媒と高濃度のエチレンが接触することになり、その結果として局所的な触媒活性の著しい低下を招くことがある。

[0023] 本発明では、脱水素反応によって不飽和炭化水素へと変換される炭化水素が反応器に供給される。前記炭化水素としては、炭素数3～6の脂肪族炭化水素が好ましい。前記炭化水素として特に好ましい化合物は、プロパン、ノルマルブタン、イソブタン、1-ブテン、2-ブテンおよびこれらの混合物である。

[0024] 本発明で製造される不飽和炭化水素は、原料である前記炭化水素と同一の炭素数を有し且つ炭素炭素不飽和結合の数が前記原料炭化水素よりも少なくとも一つ多い炭化水素であり、工業的な有用性の観点から好ましくはオレフィン（二重結合が1分子内に1つ存在する不飽和炭化水素）およびジエン（二重結合が1分子内に2つ存在する不飽和炭化水素）である。すなわち本発

明の不飽和炭化水素の製造方法は、好ましくはオレフィンまたはジエンの製造方法である。上記不飽和炭化水素として特に好ましい化合物は、プロピレン、１－ブテン、２－ブテン、イソブテン、１，３－ブタジエンおよびこれらとの混合物である。１－ブテンと２－ブテンの混合物は通常、*n*－ブテンと呼ばれる。

[0025] 原料である炭化水素のガスは、本発明の効果を阻害しない他のガス（不活性ガス）とともに反応器に供給されても良く、不活性ガスの例として水蒸気、窒素ガス、二酸化炭素ガス、水素ガス、メタンガスなどを挙げることができる。このうち特に、水蒸気が好ましい。炭化水素ガスとこれらの不活性ガスとの混合方法および混合比率については特に制限されない。さらに前記原料含有ガスは、本発明の効果を阻害しない程度の微量のエチレンを含んでいても良いが、好ましくはエチレンを含まない。

[0026] また本発明では、前記連結領域において、上流側の第１反応領域から供給される一次生成ガス（このガスには、脱水素反応で生じた不飽和炭化水素および水素、ならびに原料である炭化水素が含まれている。）にエチレンを混合し、得られた混合ガスを下流側の第２反応領域に供給する。前記「第２反応領域」の下流側には、前記「第２反応領域」で生成したガスと系外から供給されるエチレンとを混合する連結領域を介して、さらに前記「第２反応領域」が設けられてもよい。

[0027] エチレンは、前記第２反応領域で水素の付加反応によりエタンへ転化される。エチレンのエタンへの転化率は、エチレンのロスを最小限に止めるという観点から５０％以上であることが好ましく、７０％以上であることがさらに好ましく、９０％以上であることが特に好ましく、９５％以上であることが最も好ましい。エチレンのエタンへの転化率は、供給したエチレンの総量と反応器より得られる生成ガス中に含まれるエタンの量比から計算される。エチレンのエタンへの転化率は、エチレン供給速度によって調節され、第一反応領域からの水素供給速度（Ａ）に対してエチレン供給速度（Ｂ）を低くするほど、転化率を高くすることができる。各連結部におけるエチレン供給

速度は統一されていても、異なっても良く、上流側の反応領域からの生成ガス中のエチレン濃度を測定しながら連結部へのエチレン供給速度を調節しても良い。

[0028] 第2反応領域の下流側で反応器より得られる生成ガス中にエチレンが含まれる場合、このエチレンの少なくとも一部は、エタンと共にオフガスとして処理してもよく、または、連続式で、もしくはバッチ式で複数回、本発明の製造方法を実施する場合にエタンと共に反応器にリサイクルしてもよい。またオフガスは、燃料ガスとして用いても良いし、熱分解炉に供給してエチレン製造原料として用いてもよい。

[0029] 前記脱水素反応の際の反応温度の範囲は、好ましくは300～700℃であり、さらに好ましくは400～650℃であり、特に好ましくは450～600℃である。反応温度が前記の下限值以上であると、原料である炭化水素が高い平衡転化率で不飽和炭化水素に転化するため、ワンパスで高い収率で不飽和炭化水素が製造される。また、反応温度が前記の上限値以下であると、コーキング速度が大きくなり、触媒の活性劣化が抑えられるとともに、エタンとエチレンとの間の平衡がエタン側に有利となる。

[0030] 反応器に供給される原料炭化水素の分圧の範囲は、好ましくは0.001～1MPaであり、さらに好ましくは0.005～0.5MPaである。分圧が低いほど原料である炭化水素の平衡転化率は高くなり、ワンパスでの不飽和炭化水素の収率は大きくなる。希釈ガスを炭化水素と共に反応器に供給することで、炭化水素の分圧を低くすることが可能である。

[0031] 反応圧力の範囲は、好ましくは0.01～3MPaであり、さらに好ましくは0.1～1.5MPaである。反応圧力が低いほど原料である炭化水素の平衡転化率は高くなり、一度の操作での不飽和炭化水素の収率は大きくなる。0.1MPaよりも低い圧力で実施する場合には、圧力を低く保つための特別な設計および設備を用いても構わない。

[0032] 本発明の製造方法は気相で実施されるため、連続式の反応装置にて反応を実施することが好ましい。このとき、触媒の使用量は重量空間速度WHSV

(単位重量の触媒および単位時間当たりの、原料である炭化水素の供給重量)で表すのが簡便であり、また適切である。なお、原料である炭化水素の供給重量にはエチレン供給重量は含まれない。本発明においてWHSVの範囲は、特に限定されないが、好ましくは $0.01 \sim 50 \text{ h}^{-1}$ であり、さらに好ましくは $0.1 \sim 20 \text{ h}^{-1}$ である。

[0033] 本発明では、好ましくは、活性成分として第VIII A族金属を担持した触媒が脱水素触媒として用いられる。触媒担体としては、アルミナ担体、アルミン酸亜鉛やアルミン酸マグネシウムのようなスピネル担体、ハイドロタルサイト焼成体、シリカ担体、ゼオライト担体などが利用できる。ゼオライト担体としては、酸性質を抑えたものあるいは持たないものが好ましい。

[0034] 前記第VIII A族金属とは、旧IUPAC方式の表記であり、IUPAC方式で言えば、第8～10族の金属である。第VIII A族の金属として、例えば白金、パラジウム、ルテニウム、イリジウム、ロジウム、ニッケルなどが挙げられる。これらの中でも、触媒活性の観点から白金が好ましい。

[0035] 前記脱水素触媒に含まれる第VIII A族金属の量の範囲は、触媒全体の重量(100重量%)に対する第VIII A族金属原子の重量の割合として、好ましくは $0.01 \sim 5$ 重量%、さらに好ましくは $0.05 \sim 3$ 重量%、特に好ましくは $0.1 \sim 1.5$ 重量%である。

[0036] 本発明では、活性成分の1つとして、第VIII A族金属に加えて亜鉛も含む脱水素触媒が好ましく用いられる。前記脱水素触媒に含まれる亜鉛の量は、触媒全体の重量(100重量%)に対する亜鉛金属原子の重量の割合として、好ましくは $0.01 \sim 15$ 重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは $0.05 \sim 5$ 重量%、特に好ましくは $0.1 \sim 3$ 重量%である。

[0037] 亜鉛と第VIII A族金属との割合は、モル比(Zn のモル数/第VIII A族金属のモル数)として通常 0.5 以上、好ましくは $0.5 \sim 50$ 、より好ましくは $1 \sim 30$ 、さらに好ましくは $1 \sim 20$ である。

[0038] 前記ゼオライトとは、結晶性の多孔質アルミノケイ酸塩の総称として用いられる名前であり、トポロジーに従った構造コードにより分類される。各構

造コードに対しては構造、組成、結晶学的データに関する情報が知られている（例えばAtlas of Zeolite Structure Types、4th Ed.、Elsevier 1996、他にCollection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites、Elsevier 1996）。また、同様の結晶構造を有するアルミノケイ酸塩以外の化合物として、アルミニウムを含まないシリカライトや、アルミニウムの代わりに鉄、ガリウム、チタンなどを含むメタロケイ酸塩などもゼオライトに含まれる（例えば「ゼオライトの科学と工学」、講談社サイエンティフィク）。

[0039] 本発明においては、アルミニウムを含まないシリカライトもしくはアルミニウムの代わりにホウ素を含むメタロケイ酸塩であるボロシリケートを、触媒担体として用いることが好ましい。

[0040] 本発明で用いられるシリカライトもしくはボロシリケート中のアルミニウム含有量は特に限定されないが、これらゼオライト中のシリカ／アルミナモル比（ SiO_2 のモル数／ Al_2O_3 のモル数）は100以上であることが好ましく、500以上であることがより好ましく、1000以上であることが特に好ましく、2000以上であることが最も好ましい。シリカ／アルミナモル比が100以上であると、製造された不飽和炭化水素がアルミニウムに起因する酸点上でオリゴマー化するなどの副反応が抑制される。シリカ／アルミナモル比が2000以上であれば、こうした副反応をさらに効果的に抑制できる。

[0041] ボロシリケート中のホウ素含有量は特に限定されないが、100～30000ppmが好ましく、500～10000ppmがより好ましく、1000～80000ppmが特に好ましい。

[0042] シリカライトもしくはボロシリケート中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量は、特に限定されないが、これらの金属が実質的に存在しないことが好ましい。「実質的に存在しない」とは、シリカライトもしくはボロシリケート中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量が各々30

0 p p m以下であることを指す。

[0043] さらに、前記シリカライトおよび前記ボロシリケートがMF I構造を有していることが好ましい。

MF I構造を有するボロシリケート（以下「MF I型ボロシリケート」ともいう。）をそのまま担体として用いてもよいが、前記MF I型ボロシリケートからホウ素原子の少なくとも一部を除去して得られるシリケートを担体として用いることがさらに好ましい。

[0044] 前記MF I型ボロシリケートからホウ素原子の少なくとも一部を除去した後のシリケート中のホウ素原子残存率は、前記ボロシリケート中のホウ素原子全量の80%以下であることが好ましく、50%以下であることがより好ましく、30%以下であることが特に好ましく、20%以下であることが最も好ましい。

[0045] ホウ素原子残存率は、ホウ素原子を除去する前のボロシリケートにおけるホウ素原子の含有量と、ホウ素原子を除去した後のシリケートにおけるホウ素原子の含有量との比較により算出される。前記ボロシリケートからホウ素原子の少なくとも一部を除去する方法に制限はなく、公知の方法、例えば無機酸もしくは有機酸の水溶液で処理する方法などが採用される。

[0046] 本発明に好適の脱水素触媒は、第VIII A族金属化合物や亜鉛化合物を触媒担体に担持した後、乾燥および焼成を行うことで製造できる。乾燥条件は特に制限されないが、乾燥は、通常は80～150℃で所定の時間実施される。焼成条件も特に制限されないが、焼成は、通常は400～600℃で所定の時間実施される。焼成時の雰囲気についても特に制限されないが、焼成は、通常は空気流通下で実施される。

[0047] 第VIII A族金属および亜鉛は、例えば対応する金属硝酸塩、金属塩化物または金属錯体などの金属化合物を使用して、触媒担持することが可能である。触媒担体への担持は、イオン交換法あるいは含浸法など公知の方法により実施することができ、担持の序列についても特に制限されない。前記の第VII I A族金属化合物としては、例えば塩化白金酸、塩化テトラアンミン白金、水

酸化テトラアンミン白金、硝酸テトラアンミン白金などが挙げられる。前記の亜鉛化合物としては、例えば硝酸亜鉛、塩化亜鉛、酢酸亜鉛などが挙げられる。

[0048] 脱水素触媒は、反応領域に充填するにあたり、採用する前記触媒床方式に適した任意の形態で用いることができ、粉末、顆粒でも良いし、ペレット、球状、円柱状など、成型したものでも良い。成型方法について制限はなく、押し出し成型、打錠成型、コーティング成型など公知の方法が採用される。

[0049] 触媒を反応器中で不飽和炭化水素製造に用いる際には、事前に触媒を活性化するための前処理を実施しても良く、前処理には、通常は、前記触媒に水素あるいは一酸化炭素などの還元性ガスを接触させる。これらの還元性ガスは希釈せずに用いても良いし、上述の不活性ガスで適宜希釈して用いても良い。

[0050] 不飽和炭化水素の製造に供して一定時間が経過し、触媒活性が低下した場合には、不飽和炭化水素の製造に供するのを中止し、再生処理と呼ばれる方法によって触媒を再活性化してもよい。その方法は特に制限されないが、通常は所定の温度で酸素を含むガスを触媒と接触させることにより、触媒表面上に付着したコークとよばれる炭化水素の重質物を燃焼除去する方法が採用される。

[0051] 脱水素触媒の再生は、反応領域の触媒床方式に適した公知の方法であれば、特に限定されない。例えば、固定床であれば、触媒を系列から切り離して、容器内に充填したままで触媒を再生した後、触媒を系列に再び連結する方法を用いて良い。移動床や流動床であれば、充填されている触媒の一部を抜き出して、再生処理を施した後に反応領域へ戻すことで、触媒を循環させつつ、連続的に再生処理を施しても良い。

実施例

[0052] 以下に実施例を示して本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

(触媒調製1)

MF I 型ボロシリケート 10 g を、1 N 硝酸水溶液 200 ml 中で 80℃、2 時間攪拌した後、ろ過してケーキとろ液に分別した。さらに、ろ別されたケーキを、1 N 硝酸水溶液 200 ml 中で 80℃、2 時間攪拌した後、ろ過してケーキとろ液に分別する、という操作を 2 回繰り返し、次いでろ別されたケーキを、使用された洗浄液が中性になるまで蒸留水で洗浄した。洗浄されたケーキを、空気を流通させ 120℃に保持した静置式電気炉内で 3 時間かけて乾燥させた後、引き続いて 500℃で 4 時間焼成して、MF I 型ボロシリケートからホウ素原子の少なくとも一部を除去したシリケートを得た。

[0053] (触媒調製 2)

触媒調製 1 で得たシリケート 2 g に、硝酸亜鉛六水和物 0.058 g を含む水溶液 0.66 g を添加して、incipient-wetness 法にて亜鉛イオンを含浸させた。亜鉛イオンが含浸されたシリケートを、空気を流通させ 120℃に保持した静置式電気炉内で 3 時間かけて乾燥させた後、引き続いて 500℃、4 時間焼成して、亜鉛が担持されたシリケートを調製した。

[0054] (触媒調製 3)

触媒調製 2 で得た亜鉛が担持されたシリケート 1.5 g に、塩化白金酸六水和物 0.0127 g を含有する水溶液 0.375 g を添加して、incipient-wetness 法にて白金イオンを含浸させた。白金イオンが含浸されたシリケートを、空気を流通させ 120℃に保持した静置式電気炉内で 3 時間かけて乾燥させた後、引き続いて 500℃、4 時間焼成して、白金および亜鉛が担持されたシリケートの粉末を得た。このシリケートの白金担持量は 0.32 重量%、亜鉛担持量は 0.64 重量%であった。

次に、得られた粉末を円板状に圧縮成型した後に破碎し、篩で 250～500 マイクロメートルに粒度を整えて、触媒 A を得た。

[0055] [実施例 1]

2 本の小型固定床反応管（反応管 1、反応管 2）に、触媒 A を 0.1 g ず

つ充填した後、各触媒 A に前処理（600℃で2時間加熱）を施した。続いて2本の反応管を、反応管内のガスの流れの上流側から下流側に向かって反応管1、2の順に直列に連結し、反応管1に、炭化水素としてプロパンを毎時3.2g、窒素を毎時3.0gの速度で供給を始めると共に、反応管1と反応管2を繋ぐ配管（連結部）に、エチレンを毎時0.97gの速度で供給し始めた。連結部には、触媒 A を充填しなかった。そしてプロパン供給開始直後に、各反応管の温度設定を500℃に変更した。実際に2つの反応管の温度が500℃になるまでには、約40分かかった。プロパンの供給開始時刻を反応開始時刻として、反応管2から排出される生成ガスの各経過時間における各炭化水素成分と水素の濃度をGCで分析し、その分析結果に基づいて、プロパンとエチレンの転化率やプロピレンの収率を算定した。結果を表1に示す。なおこの条件でのWHSVは 16 h^{-1} であった。

[0056] [比較例1]

エチレンを供給しなかったことと、反応管1に、プロパンを毎時3.2g、窒素を毎時4.0gの速度で供給したこと以外は実施例1と同様にしてプロパン脱水素反応を行った。結果を表2に示す。エチレンを用いないと、プロピレン収率は反応平衡値近傍に制限されていることが分かる。

[0057] [比較例2]

エチレンを各連結部からではなく反応管1に、毎時0.97gの速度で、プロパンや窒素と共に供給した以外は、実施例1と同様にしてプロパン脱水素反応を行った。結果を表3に示す。また、実施例1、比較例1、および比較例2の転化率の推移を図1に示した。実施例1との比較から、一括でエチレンを供給した場合、エチレン転化率やプロパン転化率が時間経過に従って低下しやすいことが分かる。

[0058] [実施例2]

実施例1と同様にして、2本の小型固定床反応管（反応管1、反応管2）に、触媒 A を充填した後、各触媒 A を前処理（600℃で2時間加熱）した。続いて2本の反応管を、反応管内のガスの流れの上流側から下流側に向か

って反応管 1、2 の順に直列に連結し、反応管 1 に、炭化水素として 1-ブテンを毎時 0.64 g、窒素を毎時 1.68 g、水蒸気を毎時 0.51 g の速度で供給を始めると共に、各反応管の温度設定を 500℃に変更した。実際に 2 つの反応管の温度が 500℃になるまでには、約 40 分かかった。反応管の温度が 500℃になった時から 50 時間、そのままのガス供給速度条件で流通処理を継続して、触媒に予備反応処理を施した。その後、反応管 1 と反応管 2 を繋ぐ配管（連結部）に、エチレンを毎時 0.08 g の速度で供給し始めると共に、窒素の流量を毎時 1.60 g に変更した。連結部には、実施例 1 と同様に、触媒 A を充填しなかった。そしてエチレンの供給開始時刻を反応開始時刻として、反応管 2 から排出される生成ガスの各経過時間における各炭化水素成分と水素の濃度を GC で分析し、その分析結果に基づいて、ノルマルブテンとエチレンの転化率やブタジエンの収率を算定した。結果を表 4 に示す。この条件での WHSV は 3.2 h^{-1} であった。なおノルマルブテンの転化率は、次の式に従って算定した。

$$X = (Y - Z) / Y \times 100$$

ここで X はノルマルブテン転化率、Y は単位時間あたりの 1-ブテン供給モル量、Z は生成ガス中の未反応 1-ブテン、トランス-2-ブテン、およびシス-2-ブテンの総モル量）を意味する。

[0059] [比較例 3]

エチレンを供給しなかったことと、50 時間の予備反応処理の後、予備反応処理条件と同一の供給速度で 1-ブテン、窒素および水蒸気を含む原料含有ガスを反応管 1 に供給したこと以外は、実施例 2 と同様にして 1-ブテン脱水素反応を行った。結果を表 5 に示す。

[0060] [比較例 4]

エチレンを、各連結部からではなく反応管 1 に、毎時 0.08 g の速度で、1-ブテン、窒素ならびに水蒸気と共に供給した以外は、実施例 2 と同様にして 1-ブテン脱水素反応を行った。結果を表 6 に示す。

[0061]

[表1]

表1

流通反応時間 [時間]	1	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
C2' 転化率, %	85.2	87.1	87.9	88.3	89.1	88.8	88.2	87.7	86.9	86.2	86.0	85.8	85.3	84.9
C3 転化率, %	41.1	44.1	44.1	45.0	45.5	45.4	45.3	45.0	44.8	44.5	44.2	43.5	43.6	43.0
C3' 選択率, %	99.8	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8
C3' 収率, %	41.0	44.1	44.1	45.0	45.5	45.4	45.3	44.9	44.7	44.4	44.1	43.4	43.5	42.9

[C2': エチレン, C3: プロパン, C3': プロピレン]

[0062] [表2]

表2

流通反応時間 [時間]	1	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
C2' 転化率, %	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C3 転化率, %	20.6	20.8	20.8	20.9	20.9	20.8	20.8	20.8	20.8	20.8	20.8	20.8	21.0	20.8
C3' 選択率, %	99.7	99.7	99.7	99.7	99.6	99.6	99.7	99.6	99.6	99.6	99.6	99.6	99.6	99.6
C3' 収率, %	20.5	20.8	20.8	20.8	20.8	20.8	20.7	20.7	20.7	20.8	20.8	20.7	20.9	20.7

[C2': エチレン, C3: プロパン, C3': プロピレン]

[0063] [表3]

表3

流通反応時間 [時間]	1	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
C2' 転化率, %	77.2	90.3	89.7	87.1	85.6	83.2	80.8	78.8	76.3	74.2	71.8	69.7	67.8	65.4
C3 転化率, %	34.1	44.5	44.0	42.8	41.8	40.6	39.1	37.8	37.0	35.7	34.5	33.7	32.6	31.4
C3' 選択率, %	99.4	100.0	100.0	100.0	100.0	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
C3' 収率, %	33.9	44.5	44.0	42.8	41.8	40.5	39.1	37.8	37.0	35.7	34.5	33.6	32.5	31.3

[C2': エチレン, C3: プロパン, C3': プロピレン]

[0064] [表4]

表4

流通反応時間 [時間]	1	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
C2' 転化率, %	50.1	62.2	58.1	65.2	62.4	50.9	45.2	46.6	39.2	42.0	30.2	33.1	26.6	29.5
n-C4' 転化率, %	36.2	31.1	34.8	30.3	28.8	21.5	26.7	27.5	20.6	26.4	26.2	22.4	22.8	20.9
BD 選択率, %	54.4	59.2	57.7	62.4	64.3	70.1	62.2	58.9	62.1	66.0	65.3	68.8	64.5	71.1
BD 収率, %	19.7	18.4	20.1	18.9	18.5	15.1	16.6	16.2	12.8	17.4	17.1	15.4	14.7	14.9

C2': エチレン, n-C4': n-ブテン, BD: 1,3-ブタジエン

[0065] [表5]

表5

流通反応時間 [時間]	1	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
C2' 転化率, %	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-C4' 転化率, %	25.4	23.0	27.0	23.3	24.0	25.1	23.8	22.5	23.4	25.0	23.0	23.8	25.4	22.8
BD 選択率, %	53.5	61.5	58.4	61.6	56.9	57.2	60.3	59.2	60.4	62.7	64.4	58.4	60.2	66.3
BD 収率, %	13.6	14.1	15.8	14.3	13.7	14.4	14.4	13.3	14.1	15.7	14.8	13.9	15.3	15.1

C2': エチレン, n-C4': n-ブテン, BD: 1,3-ブタジエン

[0066] [表6]

表6

流通反応時間 [時間]	1	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
C2' 転化率, %	54.5	58.2	56.7	49.0	36.4	28.5	30.9	30.2	21.1	26.4	30.1	27.7	19.8	17.4
n-C4' 転化率, %	30.4	29.0	27.7	26.9	25.3	21.5	18.8	18.6	18.6	22.7	22.8	20.1	22.8	17.8
BD 選択率, %	50.3	58.2	54.6	60.8	64.2	68.9	62.2	60.4	66.4	64.2	60.0	69.8	70.7	66.7
BD 収率, %	15.3	16.9	15.1	16.3	16.2	14.8	11.7	11.2	12.3	14.6	13.7	14.0	16.1	11.9

C2': エチレン, n-C4': n-ブテン, BD: 1,3-ブタジエン

請求の範囲

- [請求項1] 反応器内で炭化水素の脱水素反応を行って不飽和炭化水素を製造する方法であって、
- 前記反応器が、第1反応領域、その下流側に設けられた第2反応領域、および前記第1反応領域と前記第2反応領域とを連結する連結領域を有し、
- 前記方法が、炭化水素（ただし、エチレンを除く。）を含む原料含有ガスを前記第1反応領域に供給し、前記炭化水素の脱水素反応を行って炭化水素、不飽和炭化水素および水素を含む一次生成ガスを得る工程、および
- 前記連結領域において、前記第1反応領域から供給される前記一次生成ガスにエチレンを混合し、得られた混合ガスを前記第2反応領域に供給し、前記炭化水素の脱水素反応および前記エチレンに前記水素を付加してエタンを生成させる反応を行う工程を含む
- 不飽和炭化水素の製造方法。
- [請求項2] エチレンのエタンへの転化率が50%以上であることを特徴とする、請求項1に記載の不飽和炭化水素の製造方法。
- [請求項3] エチレンのエタンへの転化率が70%以上であることを特徴とする、請求項1に記載の不飽和炭化水素の製造方法。
- [請求項4] エチレンのエタンへの転化率が90%以上であることを特徴とする、請求項1に記載の不飽和炭化水素の製造方法。
- [請求項5] エチレンのエタンへの転化率が95%以上であることを特徴とする、請求項1に記載の不飽和炭化水素の製造方法。
- [請求項6] 前記第2反応領域の下流側で前記反応器から回収されるガスの中にエチレンが含まれ、該エチレンの少なくとも一部を、エタンと共にオフガスとして扱う、請求項1～5のいずれか一項に記載の不飽和炭化水素の製造方法。
- [請求項7] 前記第2反応領域の下流側で前記反応器から回収されるガスの中に

エチレンが含まれ、該エチレンの少なくとも一部を、前記連結領域に供給するエチレンの少なくとも一部として用いる、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の不飽和炭化水素の製造方法。

[請求項8] 前記連結領域に脱水素触媒が存在しない、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の不飽和炭化水素の製造方法。

[請求項9] 前記脱水素反応の際の反応温度が 300 ～ 700℃ の範囲にある、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の不飽和炭化水素の製造方法。

[請求項10] 前記脱水素反応の際の反応温度が 400 ～ 650℃ の範囲にある、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の不飽和炭化水素の製造方法。

[請求項11] 前記脱水素反応の際の反応温度が 450 ～ 600℃ の範囲にある、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の不飽和炭化水素の製造方法。

[請求項12] 前記脱水素反応の際の反応圧力が 0.01 ～ 3 MPa の範囲にある、請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の不飽和炭化水素の製造方法。

[請求項13] 前記炭化水素が、プロパン、n-ブタンおよびイソブタンから選ばれる少なくとも 1 種の炭化水素である請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の不飽和炭化水素の製造方法。

[請求項14] 前記炭化水素が、n-ブテンである請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の不飽和炭化水素の製造方法。

[請求項15] 前記原料含有ガスが、水蒸気をさらに含有する請求項 1 ～ 14 のいずれか一項に記載の不飽和炭化水素の製造方法。

[請求項16] 前記脱水素反応を、ゼオライトを担体とし、活性成分として亜鉛および第VIII A 族金属を担持した脱水素触媒の存在下を実施する請求項 1 ～ 15 のいずれか一項に記載の不飽和炭化水素の製造方法。

[請求項17] 前記脱水素触媒に含まれる亜鉛の量が、該触媒全体の重量を 100 重量%とすると、0.01 ～ 15 重量%である請求項 16 に記載の不飽和炭化水素の製造方法。

[請求項18] 前記脱水素触媒に含まれる第VIII A 族金属の量が、該触媒全体の重

量を100重量%とすると、0.01～5重量%である請求項16または17に記載の不飽和炭化水素の製造方法。

[請求項19] 前記第VIII A族金属が白金である請求項16～18のいずれか一項に記載の不飽和炭化水素の製造方法。

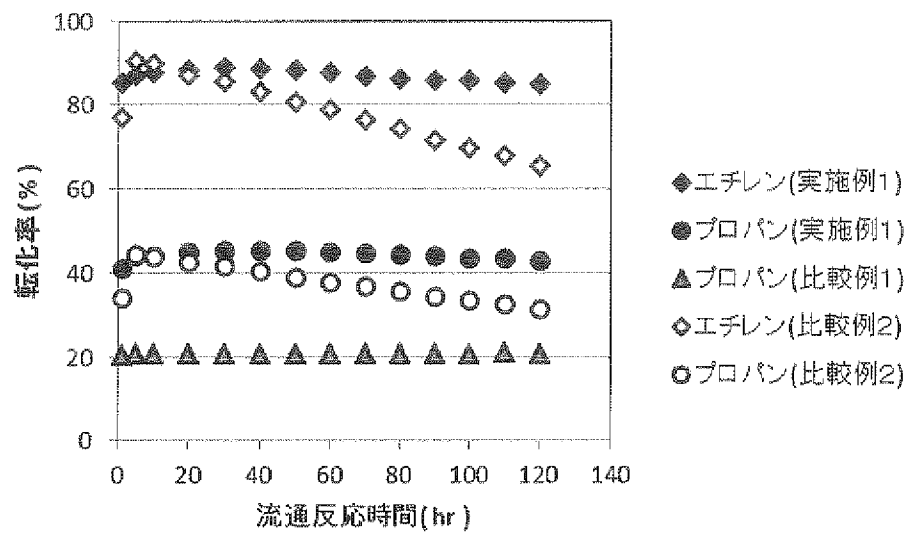
[請求項20] 前記ゼオライトがシリカライトまたはボロシリケートである請求項16～19のいずれか一項に記載の不飽和炭化水素の製造方法。

[請求項21] 前記シリカライトおよび前記ボロシリケートがMF I構造を有する請求項20に記載の不飽和炭化水素の製造方法。

[請求項22] 前記ゼオライトがMF I型ボロシリケートからホウ素原子の少なくとも一部を除去して得られるシリケートである請求項16～19のいずれか一項に記載の不飽和炭化水素の製造方法。

[請求項23] 前記シリケート中のホウ素原子残存率が、前記MF I型ボロシリケート中のホウ素原子全量の80%以下である請求項22に記載の不飽和炭化水素の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/059946

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C5/333(2006.01)i, C07C5/03(2006.01)i, C07C9/06(2006.01)i, C07C11/06(2006.01)i, C07C11/167(2006.01)i, B01J29/86(2006.01)n, 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)

C07C5/00, C07C9/00, C07C11/00, B01J29/00

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-519685 A (UOP L.L.C.), 30 August 2012 (30.08.2012), claims 1 to 10 & WO 2010/101571 A1	1-23
A	JP 2012-512015 A (Thyssenkrupp Uhde AG.), 31 May 2012 (31.05.2012), claims 1 to 14 & US 2011/0301392 A1 & WO 2010/069548 A1 & EP 2376225 A1	1-23
A	JP 2009-544746 A (BASF SE), 17 December 2009 (17.12.2009), claims 1 to 32 & US 2008/0045685 A1 & WO 2008/012249 A2 & EP 2049240 A1	1-23

☒ 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
09 June 2015 (09.06.15)

Date of mailing of the international search report
23 June 2015 (23.06.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/059946

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 2009-531368 A (BASF SE), 03 September 2009 (03.09.2009), claims 1 to 15 & US 2009/0312591 A1 & WO 2007/113085 A2 & EP 2010470 A1	1-23
A	JP 2008-523013 A (BASF SE), 03 July 2008 (03.07.2008), claims 1 to 8 & US 2009/0240094 A1 & WO 2006/061227 A1 & EP 1824803 A1	1-23

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C5/333(2006.01)i, C07C5/03(2006.01)i, C07C9/06(2006.01)i, C07C11/06(2006.01)i,
C07C11/167(2006.01)i, B01J29/86(2006.01)n, 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. C07C5/00, C07C9/00, C07C11/00, B01J29/00

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-519685 A（ユーオーピー エルエルシー）2012.08.30, 請求項1-10 & WO 2010/101571 A1	1-23
A	JP 2012-512015 A（ディッセンクルップ ウーデ ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング）2012.05.31, 請求項1-14 & US 2011/0301392 A1 & WO 2010/069548 A1 & EP 2376225 A1	1-23

☒ 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

0 9 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 6 . 2 0 1 5

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）

前田 憲彦

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

4 H

8 3 1 8

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 2009-544746 A (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ) 2009.12.17, 請求項 1 - 3 2 & US 2008/0045685 A1 & W0 2008/012249 A2 & EP 2049240 A1	1-23
A	JP 2009-531368 A (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ) 2009.09.03, 請求項 1 - 1 5 & US 2009/0312591 A1 & W0 2007/113085 A2 & EP 2010470 A1	1-23
A	JP 2008-523013 A (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ) 2008.07.03, 請求項 1 - 8 & US 2009/0240094 A1 & W0 2006/061227 A1 & EP 1824803 A1	1-23