

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年1月29日 (29.01.2009)

PCT

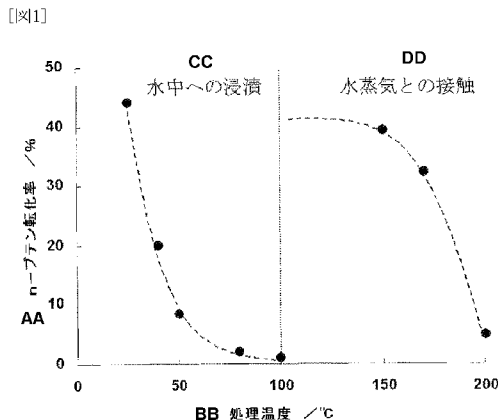
(10) 国際公開番号
WO 2009/013964 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/92 (2006.01) *C07C 6/04* (2006.01)
B01J 23/30 (2006.01) *C07C 11/06* (2006.01)
B01J 38/06 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
B01J 38/48 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/061399
- (22) 国際出願日: 2008年6月23日 (23.06.2008)
- (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2007-194918 2007年7月26日 (26.07.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 池永 裕一 (IKENAGA, Hirokazu) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR REACTIVATION OF METATHESIS CATALYSTS AND PROCESS FOR PRODUCTION OF OLEFINS COMPRISING THE REACTIVATION

(54) 発明の名称: メタセシス触媒の再活性化方法およびその再活性化工程を含むオレフィン類の製造方法



AA CONVERSION OF n-BUTENE/%
 BB TREATMENT TEMPERATURE/°C
 CC IMMERSION IN WATER
 DD CONTACT WITH STEAM

(57) Abstract: The invention provides a process for reactivating a metathesis catalyst which is composed of a catalyst (1) consisting of a compound containing at least one metal element selected from among tungsten, molybdenum, and rhenium and a catalyst (2) consisting of at least one member selected from between magnesium oxide and burned hydrotalcite and which is in a state deteriorated by long-term repetition of reaction and regeneration treatment involving the removal of poisoning substances and coke by burning at high temperature to a level equivalent to that of fresh one or a required level easily, simply and efficiently and a process for the production of olefins by metathesis which comprises the step of the reactivation. A deteriorated metathesis catalyst can be easily, simply and effectively reactivated by bringing the catalyst into contact either with water at 50°C or below or with steam at 170°C or below.

(57) 要約: 反応と高温で被毒物質やコークを燃焼除去する再生処理を長期間繰り返すことにより劣化したタングステン、モリブデン、レニウムから選ばれた少なくとも1種以上の金属元素を含む化合物からなる触媒1および、酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト

[続葉有]

WO 2009/013964 A1



SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE,
SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

焼成体から選ばれた少なくとも1種以上の触媒2からなるメタセシス触媒を、簡便かつ効果的に新品同等または要求水準まで再活性化する方法および該工程を含むメタセシス反応によるオレフィン類の製造方法を提供する。劣化したメタセシス触媒を50°C以下の水もしくは170°C以下の水蒸気と接触させることにより、簡便かつ効果的に触媒を再活性化する。

明 細 書

メタセシス触媒の再活性化方法およびその再活性化工程を含むオレフィン類の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、劣化したタングステン、モリブデン、レニウムから選ばれた少なくとも1種以上の金属元素を含む化合物からなる触媒1および、酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト焼成体から選ばれた少なくとも1種以上の触媒2からなるメタセシス触媒を50℃以下の水もしくは170℃以下の水蒸気と接触させることにより簡便かつ効果的に再活性化する方法およびその再活性化工程を含むことを特徴とするメタセシス反応によるオレフィン類の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 同種または異種のオレフィン同士が反応し、異なる構造のオレフィンを与えるメタセシス反応は、オレフィンの需要構造の変化に対応して大きな利益をもたらす。

[0003] メタセシス反応によるオレフィンの製造方法として、例えば特許文献1には、シリカ担体上に酸化タングステンを担持した WO_3/SiO_2 触媒と、酸化マグネシウム触媒からなる混合触媒を用いた、エチレンと2-ブテンのメタセシス反応によるプロピレンの製造法が記載されている。また、特許文献2には、 WO_3/SiO_2 と酸化マグネシウムまたはハイドロタルサイト焼成体からなる混合触媒を用いるエチレンとn-ブテンのメタセシス反応に少量の水素を共存させることにより、触媒活性を飛躍的に向上させたプロピレンの製造方法が開示されている。

[0004] 一方、メタセシス触媒の活性は、反応条件や使用する原料、触媒の種類により程度は異なるものの、いずれも経時的に低下するという問題がある。たとえば、反応物中に含まれる微量の有害物質による触媒の被毒や、副生した重質物が触媒上に堆積するコーキングなどにより、触媒活性が経時的に低下する。この問題に対しては、酸素を含むガスを高温で流通させることにより、被毒物質もしくはコークを燃焼除去する触媒の再生方法が知られている。しかしながら、短期的には効果があるものの、長期的にわたって反応と再生を繰り返すと活性が要求水準まで戻らず、定期的に触媒を交

換する以外に方法がなかった。

- [0005] 酸化マグネシウム触媒の再生方法として、例えば特許文献3には、フェノールとメタノールのアルキル化反応において、 Mn_2O_3 -MgO触媒を300°C以下の温度で水と接触させて再生する方法が開示されている。しかしながら、該アルキル化反応は水を2当量生成する反応であることから、 Mn_2O_3 は水に対して耐性の高い触媒であると考えられる。さらに、反応温度も475~600°Cと高いため、生成する水は反応中、容易に触媒から脱離するであろう。これに対し、メタセシス反応の触媒であるタングステン、モリブデン、レニウムにとって水は触媒毒であり、また反応温度も通常350°C以下と比較的低温であるため、水との接触によりこれらの触媒への悪影響が懸念される。

特許文献1:USP4, 575, 575号明細書

特許文献2:WO2006/093058号明細書

特許文献3:特公昭59-006698号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、反応と高温で被毒物質やコークを燃焼除去する再生処理を長期間繰り返すことにより劣化した、タングステン、モリブデン、レニウムから選ばれた少なくとも1種以上の金属元素を含む化合物からなる触媒1および、酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト焼成体から選ばれた少なくとも1種以上の触媒2からなるメタセシス触媒を、簡便かつ効果的に新品同等または要求水準まで再活性化する方法およびその再活性化工程を含むことを特徴とするメタセシス反応によりオレフィン類を製造する方法を提供することを課題とする。本願発明においては、空気焼成による再生方法などの従来技術によるメタセシス触媒の再生を単に「再生」といい、本願発明による再生を「再活性化」という。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、劣化したメタセシス触媒を50°C以下の水もしくは170°C以下の水蒸気と接触させた後、乾燥および焼成により水を十分に除去することで、タングステン、モリブデン、レニウムから選ばれた少なくとも1種以上の金属元素を含む化合物からなる触媒1および、酸化マグネシウム、ハ

イドロタルサイト焼成体から選ばれた触媒2からなるメタセシス触媒において、触媒1と触媒2を同時に新品同等まで再活性化することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち本発明は、オレフィンのメタセシス反応で原料のオレフィンとは異なるオレフィンを製造するにあたり、劣化した、タングステン、モリブデン、レニウムから選ばれた少なくとも1種以上の金属元素を含む化合物からなる触媒1および、酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト焼成体から選ばれた少なくとも1種以上の触媒2からなるメタセシス触媒を50°C以下の水もしくは170°C以下の水蒸気と接触させることにより再活性化する方法およびその再活性化工程を含むことを特徴とするメタセシス反応によるオレフィン類の製造方法である。

[0009] また、前記のような方法で再活性化された触媒1および触媒2からなるメタセシス触媒を用いてエチレンおよびn-ブテンのメタセシス反応を行うことを特徴とするプロピレンの製造方法である。

発明の効果

[0010] 本発明の方法によれば、メタセシス触媒再活性化処理のための特別な設備を必要とせず、さらに使用する化合物が水だけであるにも関わらず、効果的に上記メタセシス触媒の機能を再生することができるため、安全上、プロセス上および経済上著しく優位にオレフィン類を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、本発明の実施例における水処理温度とブテン転化率の関係を示すグラフである。

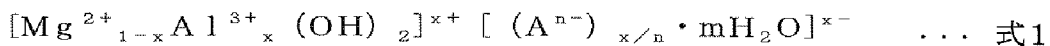
発明を実施するための最良の形態

[0012] 本発明で使用する触媒1とは、タングステン、モリブデン、レニウムから選ばれた金属元素を少なくとも1種以上含むものである。タングステン、モリブデン、レニウムの構造に制限はなく、例えば酸化物、硫化物、水酸化物等を使用できるが、中でも、 WO_3 、 MoO_3 、 Re_2O_7 等の酸化物が好ましく、さらには WO_3 が好ましい。また、これらの酸化物、硫化物、水酸化物等を担体とよばれる無機化合物に担持して使用することもできる。担体の種類についても制限はなく、例えば、シリカ、アルミナ、チタニアなどを

使用することができ、中でもシリカが好ましく使用される。担持方法は、当業者の間で公知の方法を用いることができるが、本発明を制限するものではない。担体に対する金属元素の担持量は、酸化物換算で、0.01重量%～50重量%の範囲であれば良く、さらに好ましくは0.1重量%～20重量%の範囲である。

[0013] 本発明で使用する触媒2とは、酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト焼成体から選ばれ、少なくともそのうち1種以上を含むものである。本発明におけるハイドロタルサイト焼成体とは、以下に示す式1で表される、マグネシウムとアルミニウムの層状複水酸化物であるハイドロタルサイトを、300℃以上で焼成することによって得られる $MgO \cdot Al_2O_3$ 固溶体を指す。

[0014] [化1]



[0015] 但し、Aはアニオンの種類、nはアニオンAの価数であり、xは通常0.20～0.33の範囲である。mは、脱水の程度により大きく異なるが、通常は0～4程度の整数を表す。

[0016] アニオンの種類として、例えば炭酸イオン、硫酸イオン、水酸化物イオン、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンなどが挙げられる。

[0017] 酸化マグネシウム、ハイドロタルサイトの構造は単体でもよいし、もしくはこれらの酸化物を担体とよばれる無機化合物に担持したものでもよい。単体を得るには当業者の間で公知の方法、例えば水酸化物、炭酸塩などを高温で分解する方法を用いることができ、担持方法についても、当業者の間で公知の方法を用いることができるが、いずれの方法も本発明を制限するものではない。担体の種類についても制限はなく、例えば、シリカ、アルミナ、チタニアなどを使用することができる。この中でもシリカが好ましく使用される。

[0018] 触媒1および触媒2とも、その形状に制限はなく、またその大きさも反応器の大きさに応じて選定すればよい。また、触媒を成型する方法も、当業者の間で公知の方法を用いることができるが、本発明を制限するものではない。

[0019] 触媒1と触媒2は物理混合されてもよいし、1つの担体上に触媒1と触媒2が担持さ

れてもよい。全触媒中に占める触媒1と触媒2の構成比率について特に制限されないが、触媒2の重量が全触媒重量に対し50%以上である触媒が、メタセシス反応を効率的に進行させる。

- [0020] 本発明におけるメタセシス反応の原料となるオレフィンとして、炭素数が2~10の鎖状あるいは環状のオレフィンを使用できる。例えば、エチレンとブテンからのプロピレンの合成や、ブテンとペンテンからのヘキセンの合成などが挙げられる。また、原料オレフィンがメタン、エタン、プロパン、ブタンおよびヘキサンといったパラフィンや水素を含有していても構わない。水素の共存により、メタセシス反応は著しく促進される。
- [0021] メタセシス反応の温度、圧力は通常25~500°C、0.1~20MPaGの範囲であり、好ましくは100~400°C、0.1~10MPaGの範囲である。また、使用する触媒の量についても特に制限されないが、例えば、固定床流通装置を用いて反応を行う場合、単位時間あたりの原料供給量(重量)を触媒重量で割った値、即ちWHSVで示すと、1~500h⁻¹の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは1~250h⁻¹の範囲である。
- [0022] メタセシス反応の反応形式についても制限されないが、特に気相流通式反応が好ましい。触媒の充填方式としては、固定床、流動床、懸濁床等種々の方式が採用され、いずれの方式で実施してもよい。
- [0023] 本願の再活性化工程は、通常の再生工程の前もしくは後で実施され、より好ましくは通常の再生工程の後で実施される。
- [0024] メタセシス反応における通常の再生処理では、酸素を含むガスを高温で流通させることにより、被毒物質もしくはコークを触媒から燃焼除去する。その方法は当業者の間で公知の方法を用いることができるが、いずれの方法も本発明を制限するものではない。
- [0025] また、再活性化工程終了後についても通常と同様、一酸化炭素や水素といった還元性ガスを用いて還元処理を行った後にメタセシス反応を開始することが望ましく、その方法は当業者の間で公知の方法を用いることができるが、いずれの方法も本発明を制限するものではない。

- [0026] 本発明の方法で使用する50°C以下の水とは、液相の水であり、その接触方法は触媒1および触媒2を水中に浸漬させる方法、触媒1および触媒2に水を流通させる方法のいずれも使用することができる。水の温度は0~50°Cが好ましく、さらには20~40°Cが好ましい。水の温度が50°Cを超えると触媒の再活性化を十分に行うことが出来ない。圧力は特に制限されないが、処理上の簡便性から室温で常圧が好ましい。
- [0027] 50°C以下の水との接触に要する時間は特に制限されないが、好ましくは30分~1週間、さらに好ましくは1時間~24時間である。接触後は、水分を十分に除去するために乾燥および焼成を実施することが好ましい。乾燥は、通常100~300°C、1~120時間の範囲で行い、特に、100°C~200°C、1~24時間の範囲で行うことが好ましい。焼成は、通常350~700°C、1~120時間の範囲で行い、特に400~600°C、1~24時間の範囲で行うことが好ましい。乾燥雰囲気および焼成雰囲気について特に限定されることはなく、たとえば真空排気、不活性ガス流通、空気や水素ガス流通の下で実施される。
- [0028] 本発明の方法で使用する170°C以下の水蒸気とは、触媒1および触媒2と接触させるために用いる気相の水であり、その接触方法は、例えば触媒1および触媒2を水蒸気中に静止する、あるいは触媒1および触媒2に水蒸気を連続的に流通させる方法を使用することができる。水蒸気の温度は100~170°Cが好ましく、さらには110~160°Cが好ましい。水蒸気の温度が170°Cを超えると触媒の再活性化を十分に行うことが出来ない。圧力は特に制限されないが、処理温度での水の飽和蒸気圧に近いほど、触媒は速やかに再活性化される。
- [0029] 170°C以下の水蒸気との接触に要する時間は特に制限されないが、好ましくは30分~1週間、さらに好ましくは1時間~24時間である。接触後は、水分を十分に除去するために乾燥および焼成を実施することが好ましい。乾燥は、通常100~300°C、1~120時間の範囲で行い、特に、100°C~200°C、1~24時間の範囲で行うことが好ましい。焼成は、通常350~700°C、1~120時間の範囲で行い、特に400~600°C、1~24時間の範囲で行うことが好ましい。乾燥雰囲気および焼成雰囲気について特に限定されることはなく、たとえば真空排気、不活性ガス流通、空気や水素ガス流通の下で実施される。しかしながら、上記の接触方法、乾燥、焼成方法は本発明

を制限するものではない。

- [0030] 本発明の方法は、上記触媒をメタセシス反応器内で再活性化処理できる点で有用である。すなわち触媒の再活性化は、反応器から触媒を抜き出して、別に用意した再活性化処理用容器に入れて行ってもよいし、反応器に水または水蒸気を供給する配管等を設置することにより、反応器から触媒を抜き出さずに、触媒を充填した状態で行ってもよいが、反応／触媒再活性化切り替えの操作性の点からは、後者のように反応器内で行うことが好ましい。

実施例

- [0031] 以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

- [0032] (実施例1)

エチレンと2-ブテンのメタセシス反応によるプロピレンの生成を検討するため、SiO₂担体上にWO₃を担持したWO₃/SiO₂ 12gと、酸化マグネシウム48gを物理混合して充填した反応器内を、前処理として550°Cで空気焼成し、次いで550°Cで水素還元した後、反応温度である350°Cまで降温した。エチレンと2-ブテンのモル比が1.5、かつエチレンと2-ブテンの流速の和とWO₃/SiO₂使用量の比によって表される空間速度WHSVが30h⁻¹となるようにエチレンと2-ブテンを供給し、反応圧力は0MPaGとした。転化率は反応により消費されたn-ブテンの割合から計算した。主生成物はプロピレンであった。反応開始10時間後の転化率は43.5%であった。

- [0033] 反応開始20時間後に原料の供給を停止し、550°Cで10時間空気焼成して触媒を再生した。空気焼成による再生後、再び反応を行ったところ、反応開始10時間後の転化率は43.0%であり、再生1回ではわずかに活性は低下した。引き続きこのようなメタセシス反応と再生を同じ間隔で20回繰り返し、20回目の空気焼成による再生を終えた触媒で反応を行ったところ、反応開始10時間後の転化率は0.5%と著しく低い値を示した。このようにして劣化触媒を得た。

- [0034] 次に、劣化した上記該触媒0.6gを、25°Cの蒸留水約50ml中に浸漬させ、24時間静置した後に130°Cで8時間乾燥、500°Cで2時間空気焼成することにより再活性化触媒を得た。該再活性化触媒を用いてメタセシス反応を行ったところ、反応開始1

0時間後の転化率は44.5%と新品同等の値を示した。その結果を図1に示す。

[0035] (実施例2)

実施例1において処理温度を40°Cとした以外は、同様にして水中浸漬による再活性化処理を行った触媒を用いてメタセシス反応を行ったところ、反応開始10時間後の転化率は20.0%を示した。その結果を図1に示す。

[0036] (実施例3)

実施例1において処理温度を50°Cとした以外は、同様にして水中浸漬による再活性化処理を行った触媒を用いてメタセシス反応を行ったところ、反応開始10時間後の転化率は8.5%を示した。その結果を図1に示す。

[0037] (実施例4)

実施例1において劣化した触媒0.6gに、150°C、0.2MPaGで水蒸気を0.0125g/分の速度で24時間流通させた。次いで流通ガスを水蒸気から空気に切り換えて150°Cで2時間乾燥し、さらに500°Cで2時間焼成することにより再活性化触媒を得た。該再活性化触媒を用いてメタセシス反応を行ったところ、反応開始10時間後の転化率は39.3%と新品同等の値を示した。その結果を図1に示す。

[0038] (実施例5)

実施例4において処理温度を170°Cとし、圧力を0.6MPaGとした以外は、同様にして水蒸気による再活性化処理を行った触媒を用いてメタセシス反応を行ったところ、反応開始10時間後の転化率は32.4%を示した。その結果を図1に示す。

[0039] (実施例6)

エチレンと2-ブテンのメタセシス反応によるプロピレンの生成を検討するため、SiO₂担体上にWO₃を担持したWO₃/SiO₂ 12gと、ハイドロタルサイト焼成体48gを物理混合して充填した反応器内を、前処理として550°Cで空気焼成し、次いで550°Cで水素還元した後、反応温度である350°Cまで降温した。エチレンと2-ブテンのモル比が1.5、かつエチレンと2-ブテンの流速の和とWO₃/SiO₂使用量の比によって表される空間速度WHSVが30h⁻¹となるようにエチレンと2-ブテンを供給し、反応圧力は0MPaGとした。転化率は反応により消費されたn-ブテンの割合から計算した。主生成物はプロピレンであった。反応開始17時間後の転化率は64.4%であつ

た。

[0040] 反応開始20時間後に原料の供給を停止し、550°Cで10時間空気焼成して触媒を再生した。再生後、再び反応を行ったところ、反応開始10時間後の転化率は64.0%であり、再生1回ではわずかに活性は低下した。引き続きこのようなメタセシス反応と再生を同じ間隔で20回繰り返し、20回目の再生を終えた触媒で反応を行ったところ、反応開始10時間後の転化率は50.8%と著しく低い値を示した。このようにして劣化触媒を得た。

[0041] 次に、劣化した上記該触媒0.6gを、25°Cの蒸留水約50ml中に浸漬させ、24時間静置した後に130°Cで8時間乾燥、500°Cで2時間空気焼成することにより再活性化触媒を得た。該再活性化触媒を用いてメタセシス反応を行ったところ、反応開始10時間後の転化率は62.9%と新品同等の値を示した。

[0042] (比較例1)

実施例1において処理温度を80°Cおよび100°Cとした以外は、同様にして水中浸漬による再活性化処理を行った触媒を用いてメタセシス反応を行ったところ、反応開始10時間後の転化率は、80°Cで2.0%、100°Cで1.2%であった。その結果を図1に示す。

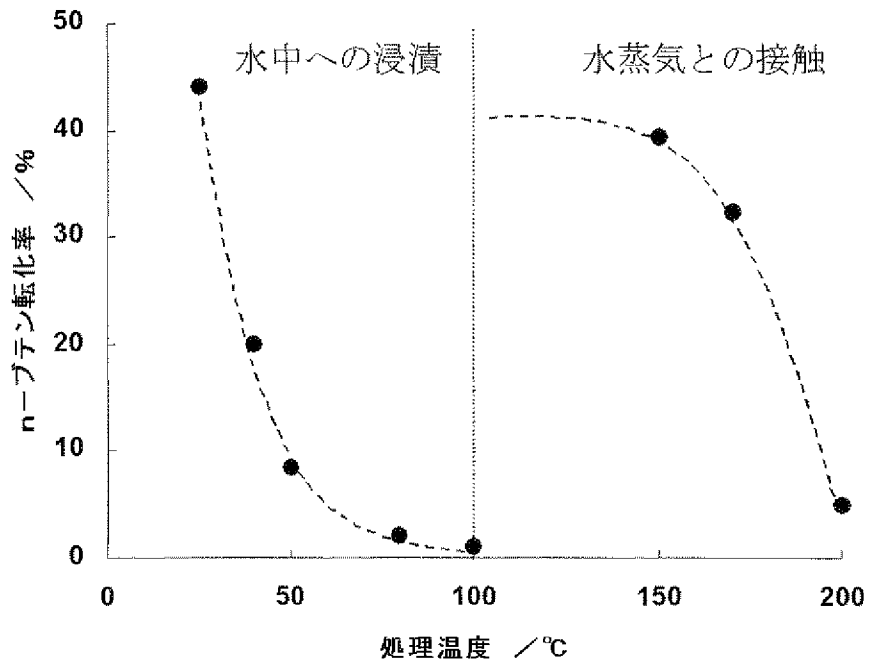
[0043] (比較例2)

実施例4において処理温度を200°Cとし、圧力を0.2MPaGとした以外は、同様にして水蒸気による再活性化処理を行った触媒を用いてメタセシス反応を行ったところ、反応開始10時間後の転化率は5.0%であった。その結果を図1に示す。

請求の範囲

- [1] オレフィンのメタセシス反応で原料のオレフィンとは異なるオレフィンを製造するにあたり、劣化したタングステン、モリブデン、レニウムから選ばれた少なくとも1種以上の金属元素を含む化合物からなる触媒1および、酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト焼成体から選ばれた少なくとも1種以上の触媒2からなるメタセシス触媒を50°C以下の水もしくは170°C以下の水蒸気と接触させる工程を含むことを特徴とするメタセシス触媒の再活性化方法。
- [2] 請求項1に記載の触媒1および触媒2からなるメタセシス触媒の再活性化工程を含むことを特徴とするメタセシス反応によるオレフィン類の製造方法。
- [3] 請求項1に記載の方法で再活性化した触媒1および触媒2からなるメタセシス触媒。
- [4] 請求項1に記載の方法で再活性化した触媒1および触媒2からなるメタセシス触媒を用いてエチレンおよびn-ブテンのメタセシス反応を行うことを特徴とするプロピレンの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/061399

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/92(2006.01)i, B01J23/30(2006.01)i, B01J38/06(2006.01)i, B01J38/48(2006.01)i, C07C6/04(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)

B01J23/92, B01J23/30, B01J38/06, B01J38/48, C07C6/04, 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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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

Caplus (STN), JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 62-197147 A (Phillips Petroleum Co.), 31 August, 1987 (31.08.87), Claim 6; example 5 & US 4684760 A & US 4754098 A & US 4889840 A & US 4684760 A & EP 234498 A2 & DE 3764281 D & DE 3764281 C & BR 8700841 A & AT 55558 T & AT 55558 E	3 1, 2, 4
X A	WO 2005/023420 A1 (The Circle for the promotion of science and engineering), 17 March, 2005 (17.03.05), Page 2, left column, line 45 to right column, line 6 & US 2007/0129589 A1	3 1, 2, 4

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
08 September, 2008 (08.09.08)

Date of mailing of the international search report
16 September, 2008 (16.09.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/061399

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 11-217340 A (BASF AG.), 10 August, 1999 (10.08.99), Par. Nos. [0051] to [0063] & US 6646172 B1 & EP 915072 A1 & DE 19746040 A & DE 59809789 D & CA 2249019 A & TW 426651 B & ES 2210642 T & CN 1218787 A & CA 2249019 A1	1-4
A	JP 59-006698 B2 (General Electric Co.), 14 February, 1984 (14.02.84), Claim 1; examples 1, 2 & JP 51-83090 A & US 3962126 A & GB 1523330 A & DE 2552477 A & DE 2552477 A1 & FR 2291790 A & NL 7513541 A & AU 8677675 A & CA 1046482 A	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J23/92(2006.01)i, B01J23/30(2006.01)i, B01J38/06(2006.01)i, B01J38/48(2006.01)i, C07C6/04(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 (IPC))

Int.Cl. B01J23/92, B01J23/30, B01J38/06, B01J38/48, C07C6/04, 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008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(STN), JSTPlus(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 請求の範囲の番号
X A	JP 62-197147 A (ファイリツプス ピトロローリアム カンパニー) 1987.08.31, 特許請求の範囲6, 実施例5 & US 4684760 A & US 4754098 A & US 4889840 A & US 4684760 A & EP 234498 A2 & DE 3764281 D & DE 3764281 C & BR 8700841 A & AT 55558 T & AT 55558 E	3 1, 2, 4

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、一般的な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

08.09.2008

国際調査報告の発送日

16.09.2008

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)

佐藤 哲

4G

3947

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	WO 2005/023420 A1 (財団法人理工学振興会) 2005.03.17, 第2頁左欄第45行-右欄第6行 & US 2007/0129589 A1	3 1, 2, 4
A	JP 11-217340 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 1999.08.10, 【0051】-【0063】 & US 6646172 B1 & EP 915072 A1 & DE 19746040 A & DE 59809789 D & CA 2249019 A & TW 426651 B & ES 2210642 T & CN 1218787 A & CA 2249019 A1	1-4
A	JP 59-006698 B2 (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 1984.02.14, 特許請求の範囲1, 実施例1, 実施例2 & JP 51-83090 A & US 3962126 A & GB 1523330 A & DE 2552477 A & DE 2552477 A1 & FR 2291790 A & NL 7513541 A & AU 8677675 A & CA 1046482 A	1-4