(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2017-124384
(P2017-124384A)
(43)公開日　平成29年7月20日(2017.7.20)

| (51)Int.Cl. | | F I | | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|---|---|
| B01J 23/887 | (2006.01) | B01J | 23/887 | Z | 4G169 |
| B01J 35/10 | (2006.01) | B01J | 35/10 | 301J | 4H006 |
| B01J 37/00 | (2006.01) | B01J | 37/00 | E | 4H039 |
| C07C 47/22 | (2006.01) | C07C | 47/22 | A | |
| C07C 45/35 | (2006.01) | C07C | 45/35 | | |

審査請求 未請求　請求項の数 7　ＯＬ　（全 14 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2016-6351(P2016-6351)
(22)出願日　平成28年1月15日(2016.1.15)

(71)出願人　000006035
三菱ケミカル株式会社
東京都千代田区丸の内１－１－１
(72)発明者　菊池　聡
三重県四日市市東邦町１番地　三菱化学株式会社内
(72)発明者　伊藤　宏透
三重県四日市市東邦町１番地　三菱化学株式会社内
(72)発明者　伊藤　貢悦
三重県四日市市東邦町１番地　三菱化学株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】複合酸化物触媒の製造方法

(57)【要約】
【課題】オレフィンを原料として気相接触酸化する際に用いる複合酸化物触媒として、原料が触媒と接触する時間が短い条件下でも原料の転化率に優れ、且つ所望とする不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸の選択率を高く維持し、収率の向上が可能となる複合酸化物触媒を提供することを目的とする。
【解決手段】（ａ）モリブデン、ビスマス及びケイ素を含む触媒活性元素の各供給源化合物を水性系で一体化及び加熱し、触媒活性成分の粉体を得る工程
（ｂ）工程（ａ）で得られた触媒活性成分の粉体を、転動造粒法により、不活性担体に担持する工程を含む、オレフィンを酸素含有ガスにより気相接触酸化して不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造するための複合酸化物触媒を製造する方法であり、
ケイ素の供給源化合物の比表面積が３０ｍ$^2$／ｇ～９００ｍ$^2$／ｇであり、かつ体積平均粒径が０．１μｍ～３０μｍである複合酸化物触媒の製造方法。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ａ）モリブデン、ビスマス及びケイ素を含む触媒活性元素の各供給源化合物を水性系で一体化及び加熱し、触媒活性成分の粉体を得る工程
（ｂ）工程（ａ）で得られた触媒活性成分の粉体を、転動造粒法により、不活性担体に担持する工程を含む、オレフィンを酸素含有ガスにより気相接触酸化して不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造するための複合酸化物触媒を製造する方法であり、
ケイ素の供給源化合物の比表面積が３０$m^2$／ｇ～９００$m^2$／ｇであり、かつ体積平均粒径が０．１μｍ～３０μｍである複合酸化物触媒の製造方法。
【請求項２】
前記ケイ素の供給源化合物総体積の内、体積平均粒径の１．５倍以上の粒径を有する粒子の体積割合が１５％以下である請求項１に記載の複合酸化物触媒の製造方法。
【請求項３】
前記触媒活性成分中、前記ケイ素に対する前記ビスマスの原子比が０．０４～０．８０である請求項１又は２に記載の複合酸化物触媒の製造方法。
【請求項４】
前記触媒活性成分が下記組成式（１）で表される請求項１乃至３のいずれか１項に記載の複合酸化物触媒の製造方法。
$Mo_aBi_bCo_cNi_dFe_eX_fY_gSi_hO_i$　（１）
（式中、Ｘはナトリウム（Ｎａ）、カリウム（Ｋ）、ルビジウム（Ｒｂ）、セシウム（Ｃｓ）及びタリウム（Ｔｌ）からなる群から選ばれる少なくとも１種の元素であり、Ｙはホウ素（Ｂ）、リン（Ｐ）、砒素（Ａｓ）及びタングステン（Ｗ）からなる群から選ばれる少なくとも１種の元素である。また、ａ～ｊはそれぞれの元素の原子比を表わし、ａ＝１２のとき、ｂ＝０．５～７、ｃ＝０．１～１０、ｄ＝０．１～１０、ｅ＝０．０５～５、ｆ＝０～２、ｇ＝０～３、ｈ＝１～４８の範囲にあり、またｉは他の元素の酸化状態を満足させる数値である。）
【請求項５】
プロピレンと酸素含有ガスを含む原料混合ガスを請求項１乃至４のいずれか１項に記載の複合酸化物触媒の製造方法により製造された複合酸化物触媒を用いて気相接触酸化するアクロレイン及びアクリル酸の製造方法。
【請求項６】
プロピレンの空間速度が８０$h^{-1}$～３２０$h^{-1}$の範囲である請求項５に記載のアクロレイン及びアクリル酸の製造方法。
【請求項７】
前記原料混合ガス中のプロピレン含有量が７体積％～１２体積％の範囲である請求項５又は６に記載のアクロレイン及びアクリル酸の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、複合酸化物触媒の製造方法に関する。詳しくは、不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造する際に用いる複合酸化物触媒の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来、プロピレン等を酸素含有ガスと気相接触酸化反応によりアクロレイン及びアクリル酸を製造するために用いる触媒、また、イソブチレン又はターシャリーブタノール等を酸素含有ガスと気相接触酸化反応することによりメタクロレイン及びメタクリル酸を製造するために用いる触媒の製造方法については種々提案されている。
【０００３】
例えば、特許文献１には、プロピレンからアクロレインおよびアクリル酸を製造するための触媒として、モリブデンを必須成分とする複合金属酸化物を含有する触媒粉末を、特

定の相対遠心加速度にて転動造粒法により不活性担体に担持することにより製造することが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

【特許文献１】国際公開第２０１３／１６１７０３号パンフレット

【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、これら従前知られた複合酸化物触媒の製造方法により得られた複合酸化物触媒によるオレフィンの気相接触酸化反応では、とりわけ高負荷条件においては反応効率が十分ではなく、所望の酸化生成物を高収率で得るために、高温で気相接触酸化反応を行うか、又は、反応時間を延長するために触媒層の体積を大きくする等の方策をとる必要がある。しかしながら、該方策では所望の酸化生成物を得る気相接触酸化反応以外の副反応が生じる場合があり、転化率の低下や、選択率の低下を引き起こし、結果として収率が低下するという問題があった。

【０００６】

本発明は上記問題点を解決するためになされたものである。すなわち、オレフィンを原料として酸素含有ガスとの気相接触酸化反応により対応する不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造する際に用いる複合酸化物触媒として、原料が複合酸化物触媒と接触する時間が短い高負荷の条件下でも原料の転化率に優れ、且つ所望とする不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸の選択率を高く維持し、収率の向上が可能となる複合酸化物触媒を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、オレフィンを酸素含有ガスにより気相接触酸化して対応する不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造する際に用いる、（ａ）モリブデン、ビスマス及びケイ素を含む触媒活性元素の各供給源化合物を水性系で一体化及び加熱し、触媒活性成分の粉体を得る工程、（ｂ）工程（ａ）で得られた触媒活性成分の粉体を、転動造粒法により、不活性担体に担持する工程を含む、複合酸化物触媒（以下「触媒」と称する場合がある。）を製造する方法であり、特定の比表面積、特定の体積平均粒径を有するケイ素の供給源化合物を用いることにより、製造された該複合酸化物触媒をプロピレンの気相接触酸化反応に使用した場合、酸化反応時間が短い条件下でも原料の転化率に優れ、生成するアクロレイン及びアクリル酸の選択率を高く維持することができ、収率の向上が可能となることを見いだし、本発明に至った。

【０００８】

すなわち、本発明は以下である。

［１］　（ａ）モリブデン、ビスマス及びケイ素を含む触媒活性元素の各供給源化合物を水性系で一体化及び加熱し、触媒活性成分の粉体を得る工程

（ｂ）工程（ａ）で得られた触媒活性成分の粉体を、転動造粒法により、不活性担体に担持する工程を含む、オレフィンを酸素含有ガスにより気相接触酸化して不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造するための複合酸化物触媒を製造する方法であり、

ケイ素の供給源化合物の比表面積が３０ｍ$^2$／ｇ～９００ｍ$^2$／ｇであり、かつ体積平均粒径が０．１μｍ～３０μｍである複合酸化物触媒の製造方法。

【０００９】

［２］　前記ケイ素の供給源化合物総体積の内、体積平均粒径の１．５倍以上の粒径を有する粒子の体積割合が１５％以下である［１］に記載の複合酸化物触媒の製造方法。

［３］　前記触媒活性成分中、前記ケイ素に対する前記ビスマスの原子比が０．０４～０．８０である［１］又は［２］に記載の複合酸化物触媒の製造方法。

【００１０】

［４］　前記触媒活性成分が下記組成式（１）で表される［１］乃至［３］のいずれかに記載の複合酸化物触媒の製造方法。

$Mo_aBi_bCo_cNi_dFe_eX_fY_gSi_hO_i$　　（１）

（式中、Ｘはナトリウム（Ｎａ）、カリウム（Ｋ）、ルビジウム（Ｒｂ）、セシウム（Ｃｓ）及びタリウム（Ｔｌ）からなる群から選ばれる少なくとも１種の元素であり、Ｙはホウ素（Ｂ）、リン（Ｐ）、砒素（Ａｓ）及びタングステン（Ｗ）からなる群から選ばれる少なくとも１種の元素である。また、ａ～ｊはそれぞれの元素の原子比を表わし、ａ＝１２のとき、ｂ＝０．５～７、ｃ＝０．１～１０、ｄ＝０．１～１０、ｅ＝０．０５～５、ｆ＝０～２、ｇ＝０～３、ｈ＝１～４８の範囲にあり、またｉは他の元素の酸化状態を満足させる数値である。）

［５］　プロピレンと酸素含有ガスを含む原料混合ガスを［１］乃至［４］のいずれかに記載の複合酸化物触媒の製造方法により製造された複合酸化物触媒を用いて気相接触酸化するアクロレイン及びアクリル酸の製造方法。

［６］　プロピレンの空間速度が$80h^{-1}$～$320h^{-1}$の範囲である［５］に記載のアクロレイン及びアクリル酸の製造方法。

［７］　前記原料混合ガス中のプロピレン含有量が７体積％～１２体積％の範囲である［５］又は［６］に記載のアクロレイン及びアクリル酸の製造方法。

【発明の効果】

【００１１】

本発明によれば、複合酸化物触媒のモリブデン、ビスマス等の各触媒活性元素の分散性を向上することが可能となり、活性種形成が促進されることにより、触媒性能が向上し、とりわけ、プロピレンの負荷が高い反応条件、すなわち、プロピレンの空間速度が高い条件で気相接触酸化反応を行っても、プロピレンの転化率に優れ、高選択率でアクロレイン及びアクリル酸を製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【００１２】

以下において、本発明について詳細に説明する。

尚、モリブデン（Ｍｏ）、ビスマス（Ｂｉ）、ケイ素（Ｓｉ）、コバルト（Ｃｏ）、ニッケル（Ｎｉ）、鉄（Ｆｅ）、ナトリウム（Ｎａ）、カリウム（Ｋ）、ルビジウム（Ｒｂ）、セシウム（Ｃｓ）、タリウム（Ｔｌ）、ホウ素（Ｂ）、リン（Ｐ）、砒素（Ａｓ）、タングステン（Ｗ）の各元素は、それぞれカッコ内の元素記号を用いて表記した。

【００１３】

本発明の製造方法はモリブデン、ビスマス及びケイ素を含む触媒活性元素の各供給源化合物を水性系で一体化及び加熱し、触媒活性成分の粉体を得る工程を含む（以下、「工程（ａ）」と称する場合がある）。

上記モリブデン、ビスマス及びケイ素を含む触媒活性元素の各供給源化合物を水性系で一体化とは、上記触媒活性元素の各供給源化合物の水溶液ないし水分散液を一括にあるいは段階的に混合又は熟成処理することを意味する。すなわち、（イ）上記の各供給源化合物を一括して混合する方法、（ロ）上記の各供給源化合物を一括して混合し、そして熟成処理する方法、（ハ）上記の各供給源化合物を段階的に混合する方法、（ニ）上記の各供給源化合物を段階的に混合・熟成処理を繰り返す方法、及び（イ）～（ニ）を組み合わせた方法はいずれも上記触媒活性元素の各供給源化合物の水性系での一体化の概念に含まれる。ここで、上記熟成とは、「工業原料もしくは半製品を、一定時間、一定温度などの特定条件のもとに処理して、必要とする物理性、化学性の取得、上昇あるいは所定反応の進行などをはかる操作」（化学大辞典／共立出版）のことをいう。なお、この発明において、上記の一定時間とは、１０分～２４時間の範囲をいい、上記の一定温度とは、室温から水溶液ないし水分散液の沸点までの範囲をいう。

【００１４】

また、上記の加熱とは、上記の触媒活性元素の各供給源化合物個々の酸化物や複酸化物の形成、一体化により生じた複合化合物の酸化物や複酸化物の形成、生成最終複合酸化物

の形成等のための熱処理をいう。そして、加熱は必ずしも１回に限らない。すなわち、この加熱は上記（イ）～（ニ）で示される一体化の各段階で任意に行うことができ、また一体化後に必要に応じて追加して行っても構わない。上記の加熱温度は、通常２００℃～６００℃の範囲である。

さらに、上記の一体化及び加熱においては、これら以外に、必要により乾燥、粉砕、成形等をその前後や途中に実施してもよい。

【００１５】

上記一体化工程中においてＳｉの供給源化合物を加えた水性系の凝集粒子に分散処理が施される。この処理を施すことによりＳｉ成分とともに一体化される触媒活性成分が微細に分散し、触媒性能、中でも原料転化率が向上する。

このようにして触媒活性成分の粉体を得ることができる。

【００１６】

本発明の製造方法は工程（ａ）で得られた触媒活性成分の粉体を、転動造粒法により、不活性担体に担持する工程を含む（以下、「工程（ｂ）」と称する場合がある）。

上記不活性担体とは、シリカ、炭化珪素、アルミナ、ムライト、アランダム等の直径が好ましくは２．５ｍｍ～１０ｍｍ、更に好ましくは２．５ｍｍ～６ｍｍの球形担体等が挙げられる。これらのうち気孔率が２０％～６０％、吸水率が１０％～６０％であることが触媒活性成分を容易に担持できることであることより好ましい。

【００１７】

上記転動造粒（以下「成型」と称する場合がある。）とは、例えば固定容器内の底部に、平らなあるいは凹凸のある円盤を有する装置中で、円盤を高速で回転することにより、容器内の不活性担体を自転運動と公転運動の繰り返しにより激しく撹拌させ、ここに触媒活性成分の粉体と必要によりバインダー、成型助剤並びに強度向上材の混合物を添加することにより該触媒活性成分の粉体を不活性担体に担持する方法である。バインダーは、（１）前記触媒活性成分の粉体等に予め混合したのちに添加、（２）触媒活性成分の粉体等を固定容器内に添加するのと同時に添加、（３）触媒活性成分の粉体等を添加した後に添加、（４）触媒活性成分の粉体等を添加する前に添加、（５）触媒活性成分の粉体等とバインダーをそれぞれ分割して添加、（１）～（５）を適宜組み合わせて全量添加する等の方法が任意に採用しうる。このうち（５）においては、例えば触媒活性成分の粉体等の固定容器壁への付着、触媒活性成分の粉体同士の凝集がなく不活性担体上に所定量が担持されるようオートフィーダー等を用いて添加速度を調節して行うのが好ましい。

触媒活性成分の粉体量と不活性担体量の割合は通常、触媒活性成分の粉体量／（触媒活性成分の粉体量＋不活性担体量）＝１０重量％～９０重量％ 、好ましくは３０重量％～８０重量％である。

前記成型により得られた成型品は、直径が３ｍｍ～１２ｍｍであることが好ましく、３ｍｍ～７ｍｍであることが更に好ましい。

上記工程（ｂ）により触媒活性成分の粉体が担持された不活性担体は、次いで焼成を行うことにより複合酸化物触媒を得ることができる。

この場合の焼成温度は通常２５０℃～５００℃、好ましくは３００℃～４５０℃、焼成時間は１時間～５０時間である。

【００１８】

尚、バインダーとは転動造粒において触媒活性成分を担体に容易に担持するため、および、複合酸化物触媒の強度を向上するために用いられる。バインダーとしては、エタノール、グリセリン等の有機系バインダー、ポリビニールアルコール等の高分子系バインダーやシリカゾル水溶液等の無機系バインダーが挙げられるが、有機系バインダーが好ましく、エチレングリコールやグリセリン等のジオール類やトリオール類等のアルコール類が更に好ましく、グリセリンが特に好ましい。有機系バインダーはそのまま用いてもよいが、操作性の観点から、水溶液として用いることが好ましい。水溶液濃度は０．１重量％以上が好ましい。又、バインダーの使用量は、触媒活性成分の粉体１００重量部に対して通常０．１重量部～５０重量部、好ましくは０．５重量部～２０重量部である。

更に必要によりシリカゲル、珪藻土、アルミナ粉末等の成型助剤を用いてもよい。成型助剤の使用量は、触媒活性成分の粉体１００重量部に対して通常１重量部～２０重量部である。また、更に必要によりセラミックス繊維、ウイスカー等の無機繊維等の強度向上材を用いる事は、触媒の機械的強度の向上に有用である。これら繊維の使用量は、触媒活性成分の粉体１００重量部に対して通常０．５重量部～２０重量部である。

【００１９】

ケイ素（Ｓｉ）の供給源化合物としては、シリカ、粒状シリカ、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ等が挙げられるが、容易に触媒の比表面積、細孔容積、細孔容積の分布を制御できることから、熱分解シリカであるヒュームドシリカが好ましい。

ケイ素の供給源化合物を使用するに当たり、適度な比表面積を有する供給源化合物を選択することが重要である。該ケイ素の供給源化合物の比表面積は３０ｍ$^2$／ｇ～９００ｍ$^2$／ｇである。８０ｍ$^2$／ｇ～７００ｍ$^2$／ｇであることが好ましく、９０ｍ$^2$／ｇ～４００ｍ$^2$／ｇであることがより好ましく、１２０ｍ$^2$／ｇ～３００ｍ$^2$／ｇであることが更に好ましい。適度な比表面積を有するケイ素の供給源化合物を選択し、複合酸化物触媒を製造することにより、複合酸化物触媒の活性成分の分散性が向上した高活性な触媒にすることが可能となる。

更には、強度に優れた複合酸化物触媒とすることができ、長期間、気相接触酸化反応を行っても、差圧の上昇等の不具合が起こらず安定的な運転が可能となる。

なお、ここでいう比表面積はケイ素の供給源化合物単位重量あたりの表面積であり、窒素吸着によるＢＥＴ法により測定することができる。

【００２０】

ケイ素の供給源化合物を使用するに当たり、適度な体積平均粒径を有する供給源化合物を選択することが重要である。該ケイ素の供給源化合物の体積平均粒径は０．１μｍ～３０μｍである。０．１μｍ～１０μｍであることが好ましく、０．１μｍ～５μｍであることがより好ましく、０．１５μｍ～３μｍであることが更に好ましく、０．２μｍ～２μｍであることが特に好ましい。適度な体積平均粒径を有するケイ素の供給源化合物を選択し、複合酸化物触媒を製造することにより、ケイ素上に効率よく活性種が分散され、高負荷条件において気相接触酸化反応を行っても活性種の劣化が防止でき、不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を高選択的に得ることが可能となる。

【００２１】

尚、前記ケイ素の供給源化合物の体積平均粒径はレーザー回折散乱式粒度分布測定法により測定することができ、体積基準５０％径を体積平均粒径とした。ケイ素の供給源化合物を分散液で使用する場合は該分散液を測定サンプルとして、体積平均粒径を測定し、ケイ素の供給源化合物を固体で使用する場合はケイ素の供給源化合物を水に投入後、均一なケイ素の供給源化合物の濃度とした液をサンプルとして体積平均粒径を測定する。

【００２２】

ケイ素の供給源化合物はその総体積の内、体積平均粒径の１．５倍以上の粒径を有する粒子の体積割合が１５％以下であることが好ましく、１２％以下がより好ましく、１０％以下がさらに好ましく、９％以下が特に好ましい。１．５倍以上の粒径を有する粒子の体積割合が多すぎると、高負荷条件では、気相接触酸化反応において局所的な温度ムラが発生しやすくなり、選択性が低下する場合がある。

前記ケイ素の供給源化合物の総体積の内、体積平均粒径の１．５倍以上の粒径を有する体積割合はレーザー回折散乱式粒度分布測定法により測定することがでる。尚、該体積平均粒径の測定方法は前記した方法に準ずる。

【００２３】

前記ケイ素の供給源化合物の水溶液ないし水分散液中のケイ素の供給源化合物濃度は１重量％～５０重量％が好ましく、１０重量％～３０重量％がより好ましい。１重量％より小さいと、水等の媒体量が多大となり、触媒活性成分の粉体とする際に経済的に不利となる場合がある。一方、５０重量％より大きいと、水溶液ないし水分散液の流動性は極めて悪くなり他触媒活性元素との混合操作が困難となる場合がある。

【００２４】
本発明の製造方法において、前記触媒活性成分中、該ケイ素に対する該ビスマスの原子比（以下「Ｂｉ／Ｓｉ比」と称する場合がある。）が０．０４～０．８０であることが好ましく、０．０５～０．７０がより好ましく、０．０５～０．６０がさらに好ましい。Ｂｉ／Ｓｉ比が小さすぎると製造された複合酸化物触媒を用いたプロピレンの気相接触酸化反応において、プロピレンの転化率、アクロレイン及びアクリル酸の選択率が低下する場合がある。Ｂｉ／Ｓｉ比が大きすぎると、特にプロピレンの負荷が高い条件で、気相接触酸化反応により発生する熱の除去が困難となり、時間の経過とともにアクロレイン及びアクリル酸の選択率が低下し、触媒が劣化し、触媒寿命が短くなる可能性がある。
【００２５】
更に本発明の製造方法において、触媒活性成分が下記組成式（１）で表されることが好ましい。
$Mo_aBi_bCo_cNi_dFe_eX_fY_gSi_hO_i$ （１）
（式中、Ｘはナトリウム（Ｎａ）、カリウム（Ｋ）、ルビジウム（Ｒｂ）、セシウム（Ｃｓ）及びタリウム（Ｔｌ）からなる群から選ばれる少なくとも１種の元素であり、Ｙはホウ素（Ｂ）、リン（Ｐ）、砒素（Ａｓ）及びタングステン（Ｗ）からなる群から選ばれる少なくとも１種の元素である。また、ａ～ｊはそれぞれの元素の原子比を表わし、ａ＝１２のとき、ｂ＝０．５～７、ｃ＝０．１～１０、ｄ＝０．１～１０、ｅ＝０．０５～５、ｆ＝０～２、ｇ＝０～３、ｈ＝１～４８の範囲にあり、またｉは他の元素の酸化状態を満足させる数値である。）
上記組成式（１）の触媒活性成分により複合酸化物触媒を製造することにより、製造された触媒により気相接触酸化反応を行うと、より高収率でアクロレイン及びアクリル酸を製造することができる。
【００２６】
本発明の複合酸化物触媒の製造にあたり、モリブデン（Ｍｏ）の供給源化合物としては、パラモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン、モリブデン酸、リンモリブデン酸アンモニウム、リンモリブデン酸等が挙げられる。
ビスマス（Ｂｉ）の供給源化合物としては、塩化ビスマス、硝酸ビスマス、酸化ビスマス、次炭酸ビスマス等が挙げられ、ビスマス添加量は、前記組成式（１）において、ａ＝１２のとき、ｂ＝０．５～７となるように添加することが好ましく、より好ましくはｂ＝０．７～５．０、更に好ましくはｂ＝１．０～４．９となるように添加する。ｂが前記範囲内であることにより原料の転化率に優れ、高選択率で目的生成物を製造することができる複合酸化物触媒とすることができる。
【００２７】
コバルト（Ｃｏ）の供給源化合物としては、硝酸コバルト、硫酸コバルト、塩化コバルト、炭酸コバルト、酢酸コバルト等が挙げられ、コバルト添加量は、前記組成式（１）において、ａ＝１２のとき、ｃ＝０．１～１０となるように添加することが好ましく、より好ましくはｃ＝０．５～８．０、更に好ましくはｃ＝１．０～５．０となるように添加する。
【００２８】
ニッケル（Ｎｉ）の供給源化合物としては、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、炭酸ニッケル、酢酸ニッケル等が挙げられ、ニッケル添加量は、前記組成式（１）において、ａ＝１２のとき、ｄ＝０．１～１０なるように添加することが好ましく、より好ましくはｄ＝０．５～８、更に好ましくはｄ＝１～５となるように添加する。
鉄（Ｆｅ）の供給源化合物としては、硝酸第二鉄、硫酸第二鉄、塩化第二鉄、酢酸第二鉄等が挙げられ、鉄添加量は、前記組成式（１）において、ａ＝１２のとき、ｅ＝０．０５～５となるように添加することが好ましく、より好ましくはｅ＝０．１～４、更に好ましくはｅ＝０．３～２となるように添加する。
【００２９】
ケイ素（Ｓｉ）の供給源化合物としては、シリカ、粒状シリカ、コロイダルシリカ、ヒ

ュームドシリカ等が挙げられるが、容易に触媒の比表面積、細孔容積、細孔容積の分布を制御できることから、熱分解シリカであるヒュームドシリカが好ましい。

【００３０】

ケイ素の添加量は、前記組成式（１）において、ａ＝１２のとき、ｈ＝１～４８となるように添加することが好ましく、より好ましくはｈ＝３～３０、更に好ましくはｈ＝４～２０となるように添加する。ｈが小さすぎると複合酸化物触媒の活性成分の分散性が低下する傾向にあり、ｈが大きすぎると複合酸化物触媒の活性成分の割合が少なくなり、十分な触媒性能が得られない可能性がある。

【００３１】

Ｘはナトリウム（Ｎａ）、カリウム（Ｋ）、ルビジウム（Ｒｂ）、セシウム（Ｃｓ）及びタリウム（Ｔｌ）からなる群から選ばれる少なくとも１種の元素であれば特に限定されないが、ナトリウム（Ｎａ）、カリウム（Ｋ）及びセシウム（Ｃｓ）からなる群から選ばれる少なくとも１種であることがより好ましく、ナトリウム（Ｎａ）及び／又はカリウム（Ｋ）であることが更に好ましい。Ｘを含むことで、目的生成物の選択性が向上することが可能となる。

【００３２】

Ｘの添加量は、前記組成式（１）において、ａ＝１２のときに、ｆ＝０～２となるように添加されることが好ましいが、より好ましくはｆ＝０．０５～１．５、更に好ましくはｆ＝０．０５～１．２となるように添加する。ｆが小さすぎると、目的生成物の選択率が低下する傾向にあり、ｆが大きすぎると触媒の活性が低下する可能性がある。

Ｙはホウ素（Ｂ）、リン（Ｐ）、砒素（Ａｓ）及びタングステン（Ｗ）からなる群から選ばれる少なくとも１種の元素であれば特に限定されないが、ホウ素（Ｂ）、リン（Ｐ）及び砒素（Ａｓ）からなる群から選ばれる少なくとも１種であることがより好ましく、ホウ素（Ｂ）であることが更に好ましい。

【００３３】

Ｙの添加量は、前記組成式（１）において、ａ＝１２のときに、ｇ＝０～３となるように添加されることが好ましいが、より好ましくはｇ＝０．０５～２．０、更に好ましくはｇ＝０．１～１．０となるように添加する。

上記成分元素の供給源化合物としては、成分元素の酸化物、硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩、水酸化物、カルボン酸塩、カルボン酸アンモニウム塩、ハロゲン化アンモニウム塩、水素酸、アセチルアセテート、アルコキシド等が挙げられ、その具体例としては、下記のようなものが挙げられる。

【００３４】

また、Ｘ成分（Ｎａ，Ｋ，Ｒｂ，Ｃｓ，Ｔｌの１種又は２種以上）を固溶させた、ビスマス（Ｂｉ）とＸ成分との複合炭酸塩化合物として供給することもできる。Ｘ成分の供給量は、前記組成式（１）において、ａ＝１２のときに、ｆ＝０～２となるように供給される。

例えば、Ｘ成分としてナトリウム（Ｎａ）を用いた場合、ビスマス（Ｂｉ）とＮａとを複合炭酸塩化合物は、炭酸ナトリウム又は重炭酸ナトリウムの水溶液等に、硝酸ビスマス等の水溶性ビスマス化合物の水溶液を滴下混合し、得られた沈殿を水洗、乾燥することによって製造することができる。

【００３５】

その他の成分元素の供給源化合物としては、下記のものが挙げられる。

カリウム（Ｋ）の供給源化合物としては、硝酸カリウム、硫酸カリウム、塩化カリウム、炭酸カリウム、酢酸カリウム等が挙げられる。

ルビジウム（Ｒｂ）の供給源化合物としては、硝酸ルビジウム、硫酸ルビジウム、塩化ルビジウム、炭酸ルビジウム、酢酸ルビジウム等が挙げられる。

【００３６】

タリウム（Ｔｌ）の供給源化合物としては、硝酸第一タリウム、塩化第一タリウム、炭酸タリウム、酢酸第一タリウム等が挙げられる。

ホウ素（Ｂ）の供給源化合物としては、ホウ砂、ホウ酸アンモニウム、ホウ酸等が挙げられる。

リン（Ｐ）の供給源化合物としては、リンモリブデン酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、リン酸、五酸化リン等が挙げられる。

【００３７】

砒素（Ａｓ）の供給源化合物としては、ジアルセノ十八モリブデン酸アンモニウム、ジアルセノ十八タングステン酸アンモニウム等が挙げられる。

タングステン（Ｗ）の供給源化合物としては、パラタングステン酸アンモニウム、メタタングステン酸アンモニウム、三酸化タングステン、タングステン酸、リンタングステン酸等が挙げられる。

【００３８】

複合酸化物触媒を製造する場合の各元素の供給源化合物とは、各元素のそれぞれについてのそれぞれの化合物のみを意味するのではなく、複数の元素を共に含む化合物（たとえばＭｏとＰとについてのリンモリブデン酸アンモンなど）を包含するものである。

また、上記のようにして複合酸化物触媒を製造する場合、ケイ素成分の供給源化合物として、熱分解シリカが好ましく、ビスマス成分の供給源化合物として、（１）酸化ビスマスまたは次炭酸ビスマスのいずれか一方、（２）所要のＮａの少なくとも一部を固溶した次炭酸ビスマス、（３）成分の少なくとも一部を含むＢｉとＸ成分との複合炭酸塩化合物、あるいは（４）所要のＮａおよびＸ成分のそれぞれ少なくとも一部を含むＢｉとＮａとＸとの複合炭酸塩化合物を組み合わせて用いることにより、容易に工業的に優れた触媒を製造できる。上記複合酸化物触媒は、触媒活性元素の各供給源化合物の水性系での一体化及び加熱し、触媒活性成分の粉体を得る工程を経て製造するが、その一部としてモリブデン、鉄、ニッケル又はコバルトの少なくとも一つ、及びシリカを一部として含む原料塩水溶液を乾燥して得た乾燥物を加熱処理して触媒活性成分の前駆体粉末を製造する前工程を経た後、該触媒活性成分の前駆体粉末とビスマス化合物とを水性溶媒とともに一体化し、乾燥、焼成する後工程を経て触媒活性成分の粉末を調製することが好ましい。

【００３９】

上記の原料塩水溶液又はこれを乾燥して得た顆粒あるいはケーキ状のものは空気中で２００℃～４００℃、好ましくは２５０℃～３５０℃の温度域で短時間の熱処理を行う。その際の炉の形式及びその方法については特に限定はなく、例えば、通常の箱型加熱炉、トンネル型加熱炉等を用いて乾燥物を固定した状態で加熱してもよいし、また、ロータリーキルン等を用いて乾燥物を流動させながら加熱してもよい。

【００４０】

ケイ素の供給源化合物の分散液の調製方法は、例えば、ケイ素の供給源化合物を水等の媒体に添加・混合し、懸濁状態とした後に、媒体の流動、衝突、圧力差、超音波等の分散原理を利用し、ケイ素の供給源化合物を媒体中に微分散し、分散液とする方法が挙げられる。ケイ素の供給源化合物を媒体中に微分散し、分散液とする分散装置としては、例えばホモジナイザー、ホモミキサー、高剪断ブレンダー、ビーズミル、超音波分散装置が挙げられ、中でも、微分散したケイ素の供給源化合物の粒径分布がシャープとなることより、ホモジナイザー、ホモミキサーが好ましく、ホモジナイザーがより好ましい。

【００４１】

以上のようにして、高い転化率条件で、かつ目的とする酸化生成物を高い収率で与える複合酸化物触媒が得られる。このようにして製造された複合酸化物触媒は、例えば、プロピレンからアクロレイン及びアクリル酸を製造する反応に使用される。プロピレンからアクロレイン及びアクリル酸を製造する気相接触酸化反応は、原料混合ガス組成として５容量％～１５容量％のプロピレン、５容量％～１８容量％の分子状酸素、０～４０容量％の水蒸気及び２０容量％～７０容量％の不活性ガス、例えば窒素、炭酸ガスなどからなる混合ガスを前記のようにして製造した複合酸化物触媒上に３００℃～４５０℃の温度範囲及び常圧～１５０ｋＰａの圧力下、そして０．５秒～４秒の接触時間で導入することによって遂行される。

【００４２】
上記、原料混合ガス中のプロピレンの含有量は７体積％～１２体積％の範囲が好ましく、また、プロピレンの空間速度は８０ｈ$^{-1}$～３２０ｈ$^{-1}$の範囲が好ましく、１００ｈ$^{-1}$～３２０ｈ$^{-1}$の範囲がより好ましい。空間速度が低い条件、すなわち、プロピレンの負荷が低い条件では副生成物が多くなり、生成目的物の収率が低下する原因になる。又、空間速度が高い条件、すなわち、プロピレンの負荷が高い条件では転化率が８０％より低くなって、原料であるプロピレンの未反応量が多くなり生産量が低下する可能性がある。工業的な観点からプロピレン転化率は８９．５％以上になることが好ましい。
【００４３】
尚、空間速度とは次式で示される値である。
・空間速度ＳＶ（ｈ$^{-1}$）＝反応器に供給するオレフィンガスの体積流量（０℃、１気圧条件）／反応器に充填された複合金属酸化物触媒の体積（反応性の無い固形物は含まない）
【実施例】
【００４４】
（１）シリカの比表面積の測定
シリカの比表面積は、窒素吸着によるＢＥＴ１点法により触媒単位重量あたりの表面積を測定した。複合酸化物触媒を２５０℃で１５分間、窒素ガス送風状態で処理したサンプルを、測定装置：マックソーブHM Model-1201（株式会社マウンテック製）を用いて、ＢＥＴ1 点法（吸着ガス：窒素）にて比表面積を測定した。
【００４５】
（２）シリカの体積平均粒径、粒径分布の測定
サンプルをレーザー回折散乱式粒度分布測定器であるＷｅｔ　ｕｎｉｔ　ＬＭＳ-２００ｓ、（株式会社セイシン企業製）により、シリカの体積基準粒径分布を測定した。又、５０％粒径を測定し、シリカの体積平均粒径とした。尚、湿式法により測定したものである。
体積平均粒径の１．５倍以上の粒径を有する粒子の体積割合は該体積基準粒径分布より計算して求めた。
【００４６】
（実施例１）
＜複合酸化物触媒の調製＞
容器に温水１５００ｍｌを入れ、更にパラモリブデン酸アンモニウム２３８ｇを加えて溶解させ、溶液とした。次いで、該溶液にヒュームドシリカの水分散液４６０ｇを加えて、撹拌し、懸濁液とした（以下、「懸濁液Ａ」と称する）。該ヒュームドシリカ水分散液は、ヒュームドシリカ５ｋｇ（比表面積１５０ｍ$^{2}$／ｇ）をイオン交換水２２．５Ｌに加えてヒュームドシリカ懸濁液とした後に、該ヒュームドシリカ懸濁液を、ホモジナイザーであるULTRA-TURRAX T115KT（ＩＫＡ社製）により、３０分間分散処理を行い、ヒュームドシリカ水分散液としたものであり、ケイ素の供給源化合物とした。尚、ヒュームドシリカ水分散液中のシリカの体積平均粒径は１．３０７μｍであり、体積平均粒径の１．５倍以上の粒径の粒子の体積割合は８．３％であった。
【００４７】
別の容器に純水４０８ｍｌを入れ、更に硝酸第二鉄６１．０ｇ、硝酸コバルト１８６．０ｇ及び硝酸ニッケル２００．０ｇを加えて、加温して溶解させた（以下、「溶液Ｂ」と称する）。溶液Ｂを懸濁液Ａに添加し、均一になるように攪拌し、加熱乾燥し、固形物を得た。次いで該固形物を空気雰囲気で３００℃、１時間熱処理した。
更に、別の容器に純水９３ｍｌ、アンモニア水１４．３ｍｌを入れ、パラモリブデン酸アンモニウム２８．４ｇを加えて溶解し、「溶液Ｃ」とした。次いで、溶液Ｃにホウ砂０．９ｇ及び硝酸カリウム０．７ｇを加えて溶解し、「溶液Ｄ」とした。前記熱処理した固形物１６７ｇを溶液Ｄに添加し、均一になるように混合した。次いでＮａを０．５３％固溶した次炭酸ビスマス１４．６ｇを加えて３０分間混合し、触媒活性成分とした。該触媒

活性成分を加熱して水分を除去し、乾燥品とし、次いで該乾燥品を粉砕し、触媒活性成分の粉体を得た（以下、「粉体Ａ」と称する）。

粉体Ａ、グリセリンの１６．７重量％水溶液、アルミナ及びシリカを主成分とする不活性担体を用いて、転動造粒法により、複合酸化物触媒前駆体を調製した。転動造粒装置に直径４．０ｍｍの球状の不活性担体（気孔率４０％、吸水率２０％）を投入し、次いで該粉体Ａとグリセリン水溶液を交互に添加することにより粉体Ａを不活性担体に担持させ、担持成型体を得た（粉体Ａ／（粉体Ａ＋不活性担体）＝４０重量％）。担持成型体の直径は５．０ｍｍであった。このときグリセリンを用いた有機系バインダー量は、触媒活性成分の粉体１００重量部に対して、２重量部であった。

該担持成型体を空気雰囲気下、５１５℃で２時間、焼成を行い、複合酸化物触媒を得た。ケイ素の供給源化合物であるシリカの比表面積および体積平均粒径を表１に示した。触媒活性成分の組成比並びに該触媒活性成分中のケイ素に対するビスマスの原子比を表２に示した。

【００４８】

＜プロピレンの気相接触酸化反応＞

該複合酸化物触媒４０ｍｌをムライトボール５２ｍｌと混合し、ステンレス鋼製ナイタージャケット付反応管に充填し、プロピレン１０％、スチーム１７％、酸素１５％、窒素５８％の原料混合ガスを圧力７０ｋＰａで反応管内に導入し、プロピレンの酸化反応を実施した。この時、プロピレンの空間速度は１００$h^{-1}$であった。結果は表３にまとめた。

【００４９】

ここで、プロピレン転化率、アクロレイン選択率、アクリル酸選択率、アクロレイン収率、アクリル酸収率、合計収率の定義は、下記の通りである。

・プロピレン転化率（モル％）＝（反応したプロピレンのモル数／供給したプロピレンのモル数）×１００

・アクロレイン選択率（モル％）＝（生成したアクロレインのモル数／反応したプロピレンのモル数）×１００

・アクリル酸選択率（モル％）＝（生成したアクリル酸のモル数／反応したプロピレンのモル数）×１００

・アクロレイン収率（モル％）＝（生成したアクロレインのモル数／供給したプロピレンのモル数）×１００

・アクリル酸収率（モル％）＝（生成したアクリル酸のモル数／供給したプロピレンのモル数）×１００

・合計収率（モル％）＝アクロレイン収率（モル％）＋アクリル酸収率（モル％）

【００５０】

（実施例２）

容器に温水１６７０ｍｌを入れ、更にパラモリブデン酸アンモニウム２６５ｇを加えて溶解させ、溶液とした。次いで、該溶液にヒュームドシリカの水分散液２５６ｇを加えて、撹拌し、懸濁液とした（以下、「懸濁液Ａ」と称する）。該ヒュームドシリカ水分散液は、ヒュームドシリカ５ｋｇ（比表面積９３$m^2$／ｇ）をイオン交換水２２．５Ｌに加えてヒュームドシリカ懸濁液とした後に、該ヒュームドシリカ懸濁液を、ホモジナイザーであるULTRA-TURRAX T115KT（ＩＫＡ社製）により、３０分間分散処理を行い、ヒュームドシリカ水分散液としたものであり、ケイ素の供給源化合物とした。尚、ヒュームドシリカ水分散液中のシリカの体積平均粒径は０．２４７μｍであり、体積平均粒径の１．５倍以上の粒径の粒子の体積割合は７．６％であった。

【００５１】

別の容器に純水４５４ｍｌを入れ、更に硝酸第二鉄６８．０ｇ、硝酸コバルト２０７．２ｇ及び硝酸ニッケル２２３．０ｇを加えて、加温して溶解させた（以下、「溶液Ｂ」と称する）。溶液Ｂを懸濁液Ａに添加し、均一になるように攪拌し、加熱乾燥し、固形物を得た。次いで該固形物を空気雰囲気で３００℃、１時間熱処理した。

更に、別の容器に純水９３ｍｌ、アンモニア水１４．３ｍｌを入れ、パラモリブデン酸アンモニウム３１．７ｇを加えて溶解し、「溶液Ｃ」とした。次いで、溶液Ｃにホウ砂１．０ｇ及び硝酸カリウム０．８ｇを加えて溶解し、「溶液Ｄ」とした。前記熱処理した固形物１６３ｇを溶液Ｄに添加し、均一になるように混合した。次いでＮａを０．５３％固溶した次炭酸ビスマス１６．２ｇを加えて３０分間混合し、触媒活性成分とした。該触媒活性成分を加熱して水分を除去し、乾燥品とし、次いで該乾燥品を粉砕し、触媒活性成分の粉体を得た（以下、「粉体Ｃ」と称する）。

粉体Ｃ、グリセリンの１６．７重量％水溶液、アルミナ及びシリカを主成分とする不活性担体を用いて、転動造粒法により、複合酸化物触媒前駆体を調製した。転動造粒装置に直径４．０ｍｍの球状の不活性担体（気孔率４０％、吸水率２０％）を投入し、次いで該粉体Ａとグリセリン水溶液を交互に添加することにより粉体Ａを不活性担体に担持させ、担持成型体を得た（粉体Ａ／（粉体Ａ＋不活性担体）＝４０重量％）。担持成型体の直径は５．０ｍｍであった。このときグリセリンを用いた有機系バインダー量は、触媒活性成分の粉体１００重量部に対して、２重量部であった。

該担持成型体を空気雰囲気下、５１５℃で２時間、焼成を行い、複合酸化物触媒を得た。ケイ素の供給源化合物であるシリカの比表面積および体積平均粒径を表１に示した。触媒活性成分の組成比並びに該触媒活性成分中のケイ素に対するビスマスの原子比を表２に示した。

該複合酸化物触媒を用いて実施例１と同様の条件でプロピレンの酸化反応を行った。結果は表３にまとめた。

【００５２】

（比較例１）

容器に温水１８８５ｍｌを入れ、更にパラモリブデン酸アンモニウム２９９ｇを加えて溶解させ、溶液とした（以下、「溶液Ａ」と称する）。

【００５３】

別の容器に純水５１２ｍｌを入れ、更に硝酸第二鉄７６．８ｇ、硝酸コバルト２３３．８ｇ及び硝酸ニッケル２５１．７ｇを加えて、加温して溶解させた（以下、「溶液Ｂ」と称する）。溶液Ｂを、加熱乾燥し、固形物を得た。次いで該固形物を空気雰囲気で３００℃、１時間熱処理した。

更に、別の容器に純水５０ｍｌ、アンモニア水８．５ｍｌを入れ、パラモリブデン酸アンモニウム１７．０ｇを加えて溶解し、「溶液Ｃ」とした。次いで、溶液Ｃにホウ砂０．５ｇ及び硝酸カリウム０．４ｇを加えて溶解し、「溶液Ｄ」とした。前記熱処理した固形物１００ｇを溶液Ｄに添加し、均一になるように混合した。次いでＮａを０．５３％固溶した次炭酸ビスマス８．７ｇを加えて３０分間混合し、触媒活性成分とした。該触媒活性成分を加熱して水分を除去し、乾燥品とし、次いで該乾燥品を粉砕し、触媒活性成分の粉体を得た（以下、「粉体Ｂ」と称する）。

粉体Ｂ、グリセリンの１６．７重量％水溶液、アルミナ及びシリカを主成分とする不活性担体を用いて、転動造粒法により、複合酸化物触媒前駆体を調製した。転動造粒装置に直径４．０ｍｍの球状の不活性担体（気孔率４０％、吸水率２０％）を投入し、次いで該粉体Ａとグリセリン水溶液を交互に添加することにより粉体Ａを不活性担体に担持させ、担持成型体を得た（粉体Ａ／（粉体Ａ＋不活性担体）＝４０重量％）。担持成型体の直径は５．０ｍｍであった。このときグリセリンを用いた有機系バインダー量は、触媒活性成分の粉体１００重量部に対して、２重量部であった。

該担持成型体を空気雰囲気下、５１５℃で２時間、焼成を行い、複合酸化物触媒を得た。ケイ素の供給源化合物であるシリカの比表面積および体積平均粒径を表１に示した。触媒活性成分の組成比並びに該触媒活性成分中のケイ素に対するビスマスの原子比を表２に示した。

該複合酸化物触媒を用いて実施例１と同様の条件でプロピレンの酸化反応を行った。結果は表３にまとめた。

【００５４】

【表１】

| | シリカの比表面積($m^2$／g) | シリカの体積平均粒径(μm) |
|---|---|---|
| 実施例1 | 150 | 1.307 |
| 実施例2 | 93 | 0.247 |
| 比較例1 | − | − |

【００５５】
【表２】

| | 触媒活性成分組成(原子比) | | | | | | | | | Bi/Si比 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Mo | Bi | Co | Ni | Fe | Na | K | B | Si | |
| 実施例1 | 12 | 1.0 | 4.4 | 4.7 | 1.0 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 11.7 | 0.09 |
| 実施例2 | 12 | 1.0 | 4.4 | 4.7 | 1.0 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 5.8 | 0.17 |
| 比較例1 | 12 | 1.0 | 4.4 | 4.7 | 1.0 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.0 | − |

【００５６】
【表３】

| | 空間速度 ($h^{-1}$) | 反応温度 (℃) | ﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝ 転化率(%) | ｱｸﾛﾚｲﾝ+ｱｸﾘﾙ酸 選択率(%) | ｱｸﾛﾚｲﾝ+ｱｸﾘﾙ酸 収率(%) |
|---|---|---|---|---|---|
| 実施例1 | 100 | 330 | 92.9 | 94.4 | 87.7 |
| 実施例2 | 100 | 330 | 89.8 | 94.2 | 84.5 |
| 比較例1 | 100 | 330 | 73.8 | 93.7 | 69.2 |

【００５７】
本発明の製造方法により製造された複合酸化物触媒は実施例において示されているように、高負荷条件でプロピレンの気相接触酸化反応に用いた場合、プロピレンの転化率に優れ、且つ所望とするアクロレイン及びアクリル酸の選択率が高く維持し、収率の向上が可能となっている。

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. | | F I | | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|---|---|
| *C07C 57/05* | *(2006.01)* | C07C | 57/05 | | |
| *C07C 57/055* | *(2006.01)* | C07C | 57/055 | A | |
| *C07C 51/235* | *(2006.01)* | C07C | 51/235 | | |
| *C07C 51/25* | *(2006.01)* | C07C | 51/25 | | |
| *C07B 61/00* | *(2006.01)* | C07B | 61/00 | 300 | |

Fターム(参考) 4G169 AA03 AA08 BA01B BA02B BB06A BB06B BC02A BC02B BC03A BC03B
BC05A BC06A BC19A BC25A BC25B BC27A BC59A BC59B BC60A BC66A
BC66B BC67A BC67B BC68A BC68B BD03A BD03B BD05A BD05B BD07A
CB10 CB17 EA04Y EB18X EB18Y EC02X EC02Y EC03X EC03Y EC04X
FB30 FB62 FB78
4H006 AA02 AC45 AC46 BA02 BA13 BA14 BA19 BA20 BA21 BA30
BA31 BA33 BA60 BA81 BA85 BE30 BQ10 BS10
4H039 CA62 CA65 CC30