

(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
2023年4月20日(20.04.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/063244 A1

(51) 国際特許分類:

B01J 29/18 (2006.01) C01B 39/26 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01) C07C 209/14 (2006.01)
B01J 37/06 (2006.01) C07C 211/04 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/037566

(22) 国際出願日: 2022年10月7日(07.10.2022)

(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 2021-166985 2021年10月11日(11.10.2021) JP

(71) 出願人: 株式会社 レゾナック (RESONAC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 上田 祥之 (UEDA Yasuyuki); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 中村 圭一 (NAKAMURA Keiichi); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 内田 博 (UCHIDA Hiroshi); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社

内 Tokyo (JP). 俣野 晃広 (MATANO Akihiro); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 中村 冴子 (NAKAMURA Saeko); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 坂口 泰之 (SAKAGUCHI Yasuyuki); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 及川 周, 外 (OIKAWA Shu et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: SOLID CATALYST, METHOD FOR PRODUCING SOLID CATALYST AND METHOD FOR PRODUCING MONOMETHYL AMINE

(54) 発明の名称: 固体触媒、固体触媒の製造方法、モノメチルアミンの製造方法

(57) Abstract: The present invention provides: a solid catalyst which is used when ammonia and a methylation agent are reacted with each other so as to suppress the generation of trimethyl amine, while ensuring a suitable conversion rate of the methylation agent, thereby efficiently producing monomethyl amine with high selectivity; and a method for producing this solid catalyst. The present invention provides a method for producing a solid catalyst that has a specific surface area of 4 to 60 m²/g and is composed of a mordenite type zeolite, the method comprising: a mixing step in which a starting material mordenite and a solution, which has been obtained by dissolving a basic salt into a solvent, are mixed so as to obtain a mixed liquid; an evaporative drying step in which the mixed liquid is evaporated to dryness so as to obtain a solution-treated mordenite; and a calcining step in which the solution-treated mordenite is calcined. It is preferable that the crystallinity of this solid catalyst is 80% or more.

(57) 要約: アンモニアとメチル化剤とを反応させる際に用いることにより、メチル化剤の転化率を確保しつつ、トリメチルアミンの生成を抑制し、高い選択率で効率よくモノメチルアミンが生成する固体触媒、およびその製造方法を提供する。比表面積が4~60 m²/gであり、モルデナイト型ゼオライトである固体触媒の製造方法であって、原料モルデナイトと、塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液とを混合して、混合液とする混合工程と、混合液を蒸発乾固させて溶液処理後モルデナイトとする蒸発乾固工程と、溶液処理後モルデナイトを焼成する焼成工程と、を含む、固体触媒の製造方法とする。固体触媒の結晶化度が80%以上であることが好ましい。

WO 2023/063244 A1

(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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

固体触媒、固体触媒の製造方法、モノメチルアミンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、固体触媒、固体触媒の製造方法、固体触媒を用いたモノメチルアミンの製造方法に関する。

本願は、2021年10月11日に、日本に出願された特願2021-166985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] メチルアミン類は、一般にアルミナ、シリカアルミナ等の脱水およびアミノ化作用をもつ固体酸触媒の存在下で、メチル化剤とアンモニアを気相にて高温（例えば400℃前後）で反応させることにより製造されている。この反応では、モノメチルアミン、ジメチルアミンおよびトリメチルアミンが生成する。

トリメチルアミンは、モノメチルアミンおよびジメチルアミンと比較して需要が著しく少ない。このため、反応系に転送されて再利用される。また、モノメチルアミンおよびジメチルアミンについても、生成量と需要が整合しないことが多く、余剰に生成した成分については、トリメチルアミンと同様に、反応系に転送されて再利用される。

[0003] 上記反応によって得られた生成物（混合物）から、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミンの各成分を分離する方法としては、蒸留法が用いられている。しかし、これらのメチルアミン類の沸点は、互いに近接している。特に、トリメチルアミンは、アンモニア、モノメチルアミン、ジメチルアミンと複雑な共沸系を形成する。このことから、上記反応によって得られた生成物から各成分を分離するためには、煩雑で大規模な蒸留操作が必要である。したがって、メチルアミン類の回収プロセスにおける消費エネルギーおよびコストは大きい。

メチルアミン類の回収プロセスは、例えば、非特許文献1に記載されている。

[0004] メチルアミン類の中では、特にジメチルアミンの需要量が多い。このため、従来、ジメチルアミンを生成する技術の開発が行われている。

例えば、特許文献1～特許文献3には、アンモニアとメタノールとを、ナトリウムを含有するモルデナイト触媒の存在下で気相にて反応させて、ジメチルアミンを製造する方法が記載されている。さらに、特許文献3には、触媒中のアルカリ金属含量が増大するにつれて反応速度が低下すること、アルカリ金属含量が一定量を超えると、モノメチルアミンの生成量が増し、ジメチルアミンの生成比が減少することが記載されている。

[0005] また、特許文献4には、アンモニアとメタノールとを、ナトリウムを含有するモルデナイト触媒の存在下で反応させるモノメチルアミンの製造方法が記載されている。

特許文献5には、アンモニアとメタノールの気相接触反応によりメチルアミン類を製造する方法が記載されている。また、特許文献5には、トリメチルアミンを、アンモニアとの共沸混合物として留出させること、トリメチルアミンが、モノメチルアミン、ジメチルアミンと共沸することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特許第3995611号公報
特許文献2：特許第4758645号公報
特許文献3：特公平2-16743号公報
特許文献4：特公昭63-25575号公報
特許文献5：特開2007-161637号公報

非特許文献

- [0007] 非特許文献1：「改訂製造工程図全集」440～441頁、昭和53年4月25日、株式会社化学工業社発行

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 最近、リチウムイオン電池製造などの分野では、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）の需要の伸びが著しい。NMPは、モノメチルアミンの誘導体である。このため、モノメチルアミンを製造する方法の確立が重要となってきた。

モノメチルアミンは、アンモニアと、メタノールなどのメチル化剤とを反応させる方法によって製造できる。しかしながら、この方法では、反応により生成したモノメチルアミンが、以下に示す理由により、ジメチルアミンおよびトリメチルアミンに転化されやすい。

[0009] すなわち、モノメチルアミンは、アンモニアの水素原子のうちの1つがメチル基に置換された構造を有する。モノメチルアミンは、メチル基が電子供与基であるため、アンモニアよりもメチル化剤との反応性が高い場合が多い。このため、モノメチルアミンは、メチル化剤とのさらなる反応により、容易にジメチルアミンへと変換される。また、ジメチルアミンは、メチル基を2つ有するため、モノメチルアミンよりもメチル化剤との反応性が高い。したがって、ジメチルアミンとメチル化剤との反応により、さらに容易にトリメチルアミンへと変換される。

[0010] このため、アンモニアとメチル化剤とを反応させてモノメチルアミンを製造する場合には、化学量論に対してアンモニアが過剰に存在する条件で反応させることにより、平衡論的にモノメチルアミンの生成割合を増加させている。

[0011] また、アンモニアとメチル化剤との反応により副生するトリメチルアミンは、モノメチルアミンと共沸する成分であり、モノメチルアミンと分離しにくい。このため、トリメチルアミンの生成を抑制することにより、モノメチルアミンの選択率を高くできるモノメチルアミンの製造方法が求められている。

このようなモノメチルアミンの製造方法として、アンモニアとメチル化剤

との反応時間を短くし、モノメチルアミンとメチル化剤との反応、およびジメチルアミンとメチル化剤との反応を抑制するとともに、塩基を用いて一部中和した固体酸触媒を用いる方法がある。この方法を用いることにより、アンモニア、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミンから選ばれるいずれかの化合物と、メチル化剤との反応速度、およびこれらの化合物から選ばれる2つの化合物同士の反応速度を低下させ、モノメチルアミンの選択率を高くできる。

[0012] しかしながら、従来のモノメチルアミンの製造方法では、トリメチルアミンの生成を十分に抑制できず、モノメチルアミンの選択率を十分に高くすることはできなかった。また、モノメチルアミンの選択率を高くするために、アンモニアとメチル化剤との反応時間を短くしなければならないため、生産性を向上させることが困難であった。

[0013] 本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、アンモニアとメチル化剤とを反応させる際に用いることにより、メチル化剤の転化率を確保しつつ、トリメチルアミンの生成を抑制し、高い選択率で効率よくモノメチルアミンが生成する固体触媒、およびその製造方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、反応時間を長くしてもトリメチルアミンの生成を十分に抑制でき、メチル化剤の転化率を確保しつつ、高い選択率で効率よくモノメチルアミンを製造できるモノメチルアミンの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した。

その結果、窒素分子をプローブとしたガス吸着特性からBET法により算出される比表面積が4～60 m²/gであり、結晶構造がモルデナイト型のゼオライトである固体触媒の存在下で、アンモニアとメチル化剤とを反応させることにより、メチル化剤の転化率を確保しつつ、トリメチルアミンの生成を十分に抑制でき、高い選択率で効率よくモノメチルアミンを製造できることを見出し、本発明を想到した。

すなわち、本発明は以下の事項に関する。

[0015] [1] 比表面積が4～60 m²/gであり、モルデナイト型ゼオライトである固体触媒の製造方法であって、

原料モルデナイトと、塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液とを混合して、混合液とする混合工程と、

前記混合液を蒸発乾固させて溶液処理後モルデナイトとする蒸発乾固工程と、

前記溶液処理後モルデナイトを焼成する焼成工程と、を含む、固体触媒の製造方法。

[0016] [2] 前記固体触媒の結晶化度が80%以上である、[1]に記載の固体触媒の製造方法。

[3] 前記固体触媒が、アンモニアとメチル化剤との反応によるモノメチルアミン製造用の固体触媒である、[1]または[2]に記載の固体触媒の製造方法。

[4] 前記焼成工程は、前記溶液処理後モルデナイトを焼成することにより焼成モルデナイトを得る第1焼成工程と、

前記焼成モルデナイトを前記溶媒で洗浄する洗浄工程と、

洗浄後の焼成モルデナイトを焼成する第2焼成工程と、を含む、[1]～[3]のいずれかに記載の固体触媒の製造方法。

[0017] [5] 前記塩基性の塩が、陽イオンとしてナトリウムイオンを含む、[1]～[4]のいずれかに記載の固体触媒の製造方法。

[6] 前記塩基性の塩が、陰イオンとして水酸化物イオン及び炭酸イオンからなる群から選ばれる少なくとも一種を含む、[1]～[5]のいずれかに記載の固体触媒の製造方法。

[7] 前記塩基性の塩が、水酸化ナトリウムを含む、[1]～[6]のいずれかに記載の固体触媒の製造方法。

[0018] [8] 比表面積が4～60 m²/gであり、モルデナイト型ゼオライトである固体触媒の製造方法であって、

原料モルデナイトと、塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液とを混合して、混合液とする混合工程と、

前記混合液を攪拌して溶液処理後モルデナイトとする攪拌工程と、

前記溶液処理後モルデナイトを焼成する焼成工程と、を含む、固体触媒の製造方法。

[0019] [9] 前記固体触媒の結晶化度が80%以上である、[8]に記載の固体触媒の製造方法。

[10] 前記固体触媒が、アンモニアとメチル化剤との反応によるモノメチルアミン製造用の固体触媒である、[8]または[9]に記載の固体触媒の製造方法。

[0020] [11] 前記塩基性の塩が、陽イオンとしてナトリウムイオンを含む、[8]～[10]のいずれかに記載の固体触媒の製造方法。

[12] 前記塩基性の塩が、陰イオンとして水酸化物イオンを含む、[8]～[11]のいずれかに記載の固体触媒の製造方法。

[13] 前記塩基性の塩が、水酸化ナトリウムを含む、[8]～[12]のいずれかに記載の固体触媒の製造方法。

[0021] [14] 比表面積が4～60 m²/gであり、モルデナイト型ゼオライトである固体触媒の製造方法であって、

原料モルデナイトを、650～1000℃の温度で焼成する焼成工程を含む、固体触媒の製造方法。

[15] 前記固体触媒の結晶化度が80%以上である、[14]に記載の固体触媒の製造方法。

[16] 前記固体触媒が、アンモニアとメチル化剤との反応によるモノメチルアミン製造用の固体触媒である、[14]または[15]に記載の固体触媒の製造方法。

[0022] [17] [1]～[16]のいずれかに記載の固体触媒の製造方法により製造された、比表面積が4～60 m²/gであり、モルデナイト型ゼオライトである固体触媒。

[18] [17]に記載の固体触媒の存在下で、アンモニアとメチル化剤とを反応させることを特徴とする、モノメチルアミンの製造方法。

[19] 前記メチル化剤がメタノールである [18]に記載のモノメチルアミンの製造方法。

[20] 前記アンモニアの使用量と前記メチル化剤の使用量とのモル比が、0.2～5の範囲内である、[18]または[19]に記載のモノメチルアミンの製造方法。

[21] 前記反応における重量空間速度が、0.1～3.0毎時の範囲内である、[18]～[20]のいずれかに記載のモノメチルアミンの製造方法。

発明の効果

[0023] 本発明の固体触媒は、アンモニアとメチル化剤とを反応させてモノメチルアミンを生成させる反応に用いることにより、メチル化剤の転化率を確保しつつ、トリメチルアミンの生成を抑制し、高い選択率で効率よくモノメチルアミンを生成させることができる。

本発明のモノメチルアミンの製造方法によれば、反応時間を長くしてもトリメチルアミンの生成を十分に抑制でき、メチル化剤の転化率を確保しつつ、高い選択率で効率よくモノメチルアミンを製造できる。

発明を実施するための形態

[0024] 本発明者らは、上記課題を解決するために、アンモニアとメチル化剤との反応機構と、反応に使用する固体触媒の細孔の大きさ（細孔サイズ）とに着目し、以下に示すように、鋭意研究を重ねた。

まず、アンモニアとメチル化剤との反応機構について説明する。ここでは、アンモニアとメチル化剤との反応、および反応によって生成される反応生成物を具体的に記述するため、メチル化剤としてメタノールを用いた場合を例に挙げて説明する。

[0025] 通常、アンモニアとメタノールとを適切な触媒の存在下で反応させると、少なくとも以下に示す（第1反応）～（第4反応）およびこれらの逆反応が

起こるものと推定される。(第1反応)アンモニアとメタノールとが反応して、モノメチルアミン(CH_3NH_2)と水(H_2O)が生成する。

(第2反応)モノメチルアミンとメタノールとが反応して、ジメチルアミン($(\text{CH}_3)_2\text{NH}$)と水(H_2O)が生成する。

[0026] (第3反応)ジメチルアミンとメタノールとが反応して、トリメチルアミン($(\text{CH}_3)_3\text{N}$)と水(H_2O)が生成する。

(第4反応)アンモニア、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミンの4種類の化合物から選ばれる2つの化合物(同じ種類の化合物であってもよいし、異なる種類の化合物であってもよい)同士が反応して、片方の分子の窒素原子に結合した水素原子と、もう一方の分子の窒素原子に結合したメチル基との交換反応が進行する。

[0027] (第1反応)～(第4反応)に関与するアンモニア、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミンの4種類の化合物において、窒素原子に結合している原子または原子団は、水素原子($-\text{H}$)またはメチル基($-\text{CH}_3$)である。水素原子は、原子団であるメチル基を構成する原子の1つであることから、メチル基のサイズは当然にして水素原子のサイズよりも大きい。したがって、各化合物の窒素原子に結合している水素原子およびメチル基の数から、これら4種類の化合物の分子のサイズは、小さい順に並べるとアンモニア<モノメチルアミン<ジメチルアミン<トリメチルアミンとなることが当然にして言える。

[0028] このことから、本発明者は、高い選択率でモノメチルアミンを製造するには、アンモニアとメタノールとの反応に使用する固体触媒として、反応生成物のうち回収可能な化合物が、例えば、トリメチルアミン分子のサイズ未満に限定されるものを用いればよいと考えた。この場合、使用する固体触媒は、目的物であるモノメチルアミンの生成する反応を促進できればよく、ジメチルアミンの生成する反応およびトリメチルアミンの生成する反応を促進するか否かに関わらず使用できる。

[0029] そこで、本発明者は、固体触媒の原料として、上述した(第1反応)～(

第4反応)を促進できるモルデナイトに着目し、鋭意検討した。その結果、下記(1)～(3)のいずれかの方法により製造した、比表面積が4～60 m²/gであり、結晶構造がモルデナイト型ゼオライトである固体触媒を用いればよいことを見出し、本発明を想到した。

(1) 原料モルデナイトと、塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液とを混合して、混合液とする混合工程と、混合液を蒸発乾固させて溶液処理後モルデナイトとする蒸発乾固工程と、溶液処理後モルデナイトを焼成する焼成工程とを含む方法。

(2) 原料モルデナイトと、塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液とを混合して、混合液とする混合工程と、混合液を攪拌して溶液処理後モルデナイトとする攪拌工程と、溶液処理後モルデナイトを焼成する焼成工程とを含む方法。

(3) 原料モルデナイトを、650～1000℃の温度で焼成する方法。

[0030] 本発明者が、上記の固体触媒の存在下で、アンモニアとメタノールとを反応させた結果、生成物中のトリメチルアミンの量が痕跡量となり、高い選択率でモノメチルアミンを製造できた。このことから、上記の製造方法により得られた固体触媒は、モノメチルアミン分子が通過でき、かつトリメチルアミン分子が通過できない微小細孔を有しているものと推定される。

[0031] 以下、本発明の固体触媒、固体触媒の製造方法、モノメチルアミンの製造方法について詳細に説明する。なお、本発明は、以下に示す実施形態のみに限定されるものではない。[固体触媒]

本実施形態の固体触媒は、比表面積が4～60 m²/gであり、モルデナイト型ゼオライトである。

本実施形態の固体触媒は、結晶構造がモルデナイト型のゼオライトであるため、アンモニアとメチル化剤との反応速度を効果的に促進できる。

[0032] 本実施形態の固体触媒における比表面積は、窒素分子をプローブ分子として、BET法(表面積測定法)で測定して求めた数値である。

比表面積が60 m²/g以下であり、モルデナイト型ゼオライトである固体触媒が、上記(1)～(3)のいずれかの方法により製造されたものである

場合、固体触媒には、トリメチルアミン分子が通過できない微小細孔が形成されているものと推定される。このため、比表面積が $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である固体触媒の存在下で、例えば、アンモニアとメチル化剤とを反応させた場合、反応生成物のうちトリメチルアミン分子のサイズ未満の化合物のみ回収できる。よって、トリメチルアミンの生成を抑制し、高い選択率でモノメチルアミンを生成させることができる。

[0033] 本実施形態の固体触媒が、アンモニアとメチル化剤との反応に用いる固体触媒である場合、比表面積は、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、 $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0034] 本実施形態の固体触媒の比表面積は、 $4\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましい。比表面積が $4\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である固体触媒の存在下で、例えば、アンモニアとメチル化剤とを反応させた場合、メチル化剤の関与する反応が促進され、メチル化剤の転化率を十分に確保できる。その結果、効率よくモノメチルアミンを製造できる。

[0035] 本実施形態の固体触媒は、結晶化度が 80% 以上であることが好ましい。本実施形態の固体触媒における結晶化度は、粉末X線回折分析によって求めた数値である。固体触媒の結晶化度が高いほど、メチル化剤の関与する反応を促進でき、アンモニアとメチル化剤との反応におけるメチル化剤の転化率を高くできる。固体触媒の結晶化度は、 90% 以上であることがより好ましく、 95% 以上であることがさらに好ましく、 100% であってもよい。

[0036] 本実施形態の固体触媒は、ナトリウムイオンを含有することが好ましい。具体的には、固体触媒の細孔にナトリウムイオンが担持されていることが好ましい。このような固体触媒の存在下で、例えば、アンモニアとメチル化剤とを反応させることで、より一層高い選択率でモノメチルアミンを製造できる。

[0037] 本実施形態の固体触媒は、比表面積が $4\sim 60\text{ m}^2/\text{g}$ であり、モルデナイ

ト型ゼオライトである。このため、本実施形態の固体触媒は、アンモニアとメチル化剤とを反応させてモノメチルアミンを生成させる反応に用いることにより、メチル化剤の転化率を確保しつつ、トリメチルアミンの生成を抑制し、高い選択率で効率よくモノメチルアミンを生成させることができる。

[0038] [固体触媒の製造方法]

本実施形態の固体触媒は、例えば、以下に示す第1製造方法～第3製造方法を用いて製造できる。

<第1製造方法>

第1製造方法は、原料モルデナイトと、塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液とを混合して、混合液とする混合工程と、混合液を蒸発乾固させて溶液処理後モルデナイトとする蒸発乾固工程と、溶液処理後モルデナイトを焼成する焼成工程と、を含む。

[0039] (混合工程)

第1製造方法では、混合工程を行うことにより、原料モルデナイトの酸点に、塩基性の塩に含まれる陽イオンをイオン結合させて、原料モルデナイトの細孔に陽イオンを担持させるとともに、塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液と原料モルデナイトとを反応させる。

[0040] 混合工程において使用する原料モルデナイトとしては、例えば、 SiO_2 と Al_2O_3 とのモル比 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比) が10～250であって、比表面積が300～500 m^2/g であるモルデナイト型ゼオライトなどを用いることができる。原料モルデナイトにおける SiO_2 と Al_2O_3 とのモル比は、10～50であることが好ましく、12～20であることがより好ましい。

[0041] 原料モルデナイトは、酸性モルデナイトであってもよいし、塩基性モルデナイトであってもよい。原料モルデナイトとしては、塩基性であるアンモニアを強く吸着でき、メチル化剤との反応がより円滑となる固体触媒が得られるため、酸性モルデナイトを用いることが好ましい。

原料モルデナイトとしては、市販品を用いてもよい。具体的には、原料モルデナイトとして、酸性モルデナイトである620HOA（東ソー株式会社

製)、640HOA(東ソー株式会社製)などを用いることができる。

[0042] 混合工程において使用する塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液における塩基性の塩は、溶液とした場合に塩基性を示すものであればよく、特に限定されない。塩基性の塩は、陽イオンとして、アルカリ金属イオンを一種以上含むことが好ましく、 Na^+ (ナトリウムイオン)を含むことがより好ましい。塩基性の塩は、 Na^+ 以外の金属カチオン、金属を含有しないアンモニウムイオンなどのカチオンを含むものであってもよい。また、塩基性の塩に含まれる対アニオンは、弱酸の共役塩基であることが好ましい。塩基性の塩は、陰イオンとして、水酸化物イオン、炭酸イオンから選択される少なくとも一種を含むことが好ましく、高いモノメチルアミン選択性を有する固体触媒が得られるため、水酸化物イオンを含むことが特に好ましい。

[0043] 塩基性の塩として、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、リン酸ナトリウムなどを用いることができる。これらの中でも、ジメチルアミンの生成を抑制でき、より高いモノメチルアミン選択性を有する固体触媒が得られるため、塩基性の塩として、水酸化ナトリウムを用いることが好ましい。

[0044] 塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液における溶媒としては、塩基性の塩を溶解でき、蒸発乾固する方法により比較的容易に除去可能であり、かつ溶媒除去の際に分解しないものであれば、特に制限することなく使用できる。溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルリン酸トリアミドなどの高極性溶媒を使用できる。これらの溶媒の中でも、沸点が比較的低く、容易に除去できるため、水、メタノール、エタノールから選ばれるいずれか1種以上を用いることが好ましく、低コストである水を用いることが特に好ましい。

[0045] 溶液に含まれる塩基性の塩の濃度は、溶液中の溶媒量が少ないために、混合液を蒸発乾固させる時間が短くなることから、 0.01mol/L 以上であることが好ましく、 0.05mol/L 以上であることがより好ましい。

また、溶液中に含まれる塩基性の塩の濃度は、原料モルデナイトと、塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液との均一な混合液が得られるため、 10 mol/L 以下であることが好ましく、 2.5 mol/L 以下であることがより好ましく、 1.0 mol/L 以下であることがさらに好ましい。溶液中に含まれる塩基性の塩の濃度が 10 mol/L 以下であると、混合液を蒸発乾固させるために必要な時間が十分に長くなる。また、混合液を蒸発乾固させる時間を短縮するために、混合液を加熱しながら蒸発乾固する場合には、加熱温度を高くする。いずれの場合においても、溶液中に含まれる塩基性の塩の濃度が 10 mol/L 以下であると、蒸発乾固工程における原料モルデナイトと塩基性の塩との反応が促進される。よって、原料モルデナイトの表面が、塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液によって十分に溶解され、塩基性の塩と原料モルデナイトとの反応生成物が十分に生成する。

[0046] 溶液に使用する塩基性の塩の物質量は、原料モルデナイト中の陽イオンを付与可能な点の物質量に対する、塩基性の塩中の陽イオンの物質量の割合に応じて適宜決定される。原料モルデナイト中の陽イオンを付与可能な点の物質量は、例えば、適切な塩基（例えば、アンモニア）を使用した昇温脱離（TPD）法により、原料モルデナイトに吸着した塩基の量を測定する方法によって求めることが出来る。

[0047] 原料モルデナイト中の陽イオンを付与可能な点の物質量に対する、溶液に含まれる塩基性の塩中の陽イオンの物質量の比（（溶液に含まれる塩中の陽イオンの〔価数×物質量〕の総和）／（原料モルデナイト中の陽イオンを付与可能な点の物質量））は、 0.5 以上であることが好ましく、 0.9 以上であることがより好ましい。上記物質量の比が 0.5 以上であると、原料モルデナイトの表面が、塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液によって十分に溶解され、塩基性の塩と原料モルデナイトとの反応生成物が十分に生成する。また、原料モルデナイト中の陽イオンを付与可能な点の物質量に対する、溶液に含まれる塩基性の塩中の陽イオンの物質量の比は、コストの観点から 5 以下であることが好ましく、 2.5 以下であることがより好ましい。また、上

記物質量の比が5以下であると、原料モルデナイトの表面が塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液によって過剰に溶解されることを防止できる。

[0048] 原料モルデナイトと、塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液とを混合して、混合液とする方法は、特に限定されるものではなく、例えば、原料モルデナイトを、塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液に浸漬させる方法を用いることができる。

[0049] (蒸発乾固工程)

蒸発乾固工程では、原料モルデナイトと、塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液との混合液を、蒸発乾固させて溶液処理後モルデナイトとする。

蒸発乾固の方法は、混合液中に含まれる溶媒の種類に応じて適宜決定でき、特に限定されない。溶媒が水である場合、例えば、大気雰囲気下の室温環境に、適切な時間静置する方法により行っても良い。この場合、静置する時間は、溶媒を除去できればよく、特に限定されないが、例えば5～14日間であってもよく、7～12日間であってもよく、10日間程度であってもよい。蒸発乾固は、室温以上かつ溶媒の沸点以下の温度であって、溶媒の突沸が起こらない温度に設定したオープンを用いて、大気雰囲気下で適切な時間加熱する方法により行ってもよい。この方法を用いることにより、蒸発乾固が完了するまでに必要な時間を短縮できる。オープンを用いて加熱する時間は、加熱温度に応じて適宜調整すればよい。例えば、溶媒が水である場合、80℃程度の温度で5～10時間で行ってもよいし、50℃程度の温度で40～60時間行ってもよい。

[0050] (焼成工程)

焼成工程においては、蒸発乾固工程を行うことにより得られた溶液処理後モルデナイトを焼成する。焼成工程を行うことにより、混合工程および蒸発乾固工程において、塩基性の塩と原料モルデナイトとが反応して生成した成分を、原料モルデナイトの表面に析出させ、定着させる。

[0051] 第1製造方法における焼成工程は、溶液処理後モルデナイトを焼成することにより焼成モルデナイトを得る第1焼成工程と、焼成モルデナイトを溶媒

で洗浄する洗浄工程と、洗浄後の焼成モルデナイトを焼成する第2焼成工程と、を含むことが好ましい。

第1焼成工程における溶液処理後モルデナイトの焼成は、例えば、大気雰囲気下300～600℃で1～20時間加熱する方法により、行うことができる。溶液処理後モルデナイトの焼成は、大気雰囲気下450～550℃で6～15時間加熱する方法により、行うことが好ましい。第1焼成工程における焼成温度が600℃以下であると、焼成することによって原料モルデナイトの表面の結晶構造が破壊されることを防止できる。

[0052] 溶液処理後モルデナイトは、第1焼成工程の前に洗浄してもよいし、洗浄しなくてもよいが、洗浄せずに第1焼成工程を行うことが好ましい。溶液処理後モルデナイトを洗浄せずに第1焼成工程を行うことにより、塩基性の塩と原料モルデナイトとが反応して生成した成分が、原料モルデナイトの表面に定着しやすくなる。

[0053] 洗浄工程では、第1焼成工程により得られた焼成モルデナイトを溶媒で洗浄する。溶媒としては、塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液に使用した溶媒を用いる。洗浄工程を行うことにより、焼成モルデナイト表面に残留する余分な塩など、溶媒に可溶成分を除去できる。

焼成モルデナイトを洗浄する方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、焼成モルデナイトを適切な濾材の上に置いて溶媒を通じる方法、ガラス製のカラムに焼成モルデナイトを詰めて溶媒を通じる方法、ビーカー中に溶媒と焼成モルデナイトとを入れて攪拌し、静置した後、上澄み液をピペットで除去する方法などにより行うことができる。

[0054] 第2焼成工程における洗浄後の焼成モルデナイトの焼成は、第1焼成工程と同様に、例えば、大気雰囲気下300～600℃で1～20時間加熱する方法により、行うことができる。焼成モルデナイトの焼成は、大気雰囲気下450～550℃で6～15時間加熱する方法により、行うことが好ましい。

第2焼成工程における焼成条件は、第1焼成工程における焼成条件と同じ

であってもよいし、異なってもよい。

以上の工程により、本実施形態の固体触媒が得られる。

[0055] 第1製造方法により製造した固体触媒は、製造に使用した塩基性の塩を構成する陽イオンを保持している場合がある。このため、必要に応じて、製造した固体触媒に、塩酸、硝酸、硫酸などの強酸を作用させて、固体触媒の保持している陽イオンをプロトンに置換しても良い。

[0056] 第1製造方法により製造した固体触媒は、モルデナイト層と、モルデナイト層の表面に形成されている表層とを有すると推定される。モルデナイト層は、モルデナイト型の結晶構造を有し、固体触媒の原料として使用した原料モルデナイトに由来する細孔を有する。表層は、モノメチルアミン分子が通過でき、かつトリメチルアミン分子が通過できない微小細孔を有する。

[0057] 本実施形態における第1製造方法を行うことにより、原料モルデナイトは、以下に示すように変化し、固体触媒となるものと推定される。

第1製造方法における混合工程および蒸発乾固工程を行うと、原料モルデナイトと塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液とが反応し、原料モルデナイトに陽イオンが担持されるとともに、原料モルデナイトの一部の成分が溶解する。溶解する成分としては、例えば、酸化ナトリウムなどが挙げられる。このとき、溶解せずに残留した原料モルデナイトによって、固体触媒のモルデナイト層が形成され、固体触媒は、好ましくは結晶化度が80%以上のものとなる。

[0058] また、溶解した原料モルデナイトの成分は、第1製造方法における焼結工程によって、結晶性を維持した原料モルデナイトの表面に析出し、モルデナイトの結晶構造をもはや維持しない層を形成する。この層は、上記焼結工程によって原料モルデナイトの表面に定着し、微小細孔を有する表層となる。微小細孔は、モノメチルアミン分子が通過でき、かつトリメチルアミン分子が通過できない。

[0059] 第1製造方法により製造した固体触媒の有する微小細孔は、比表面積が小さいものほど小さいと推定され、比表面積が $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である固体触媒

の有する微小細孔は、トリメチルアミン分子が通過できないと推定される。

第1製造方法において、原料モルデナイト中の陽イオンを付与可能な点の物質質量に対する、溶液に含まれる塩基性の塩中の陽イオンの物質質量の比（（溶液に含まれる塩中の陽イオンの〔価数×物質質量〕の総和）／（原料モルデナイト中の陽イオンを付与可能な点の物質質量））、および塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液中に含まれる塩基性の塩の濃度を変化させることにより、比表面積の異なる固体触媒を製造できる。

したがって、原料モルデナイト中の陽イオンを付与可能な点の物質質量に対する、溶液に含まれる塩基性の塩中の陽イオンの物質質量の比、および塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液中に含まれる塩基性の塩の濃度を変化させることにより、固体触媒の有する微小細孔のサイズを制御できる。

[0060] また、第1製造方法により製造した固体触媒は、結晶化度の低いものほど、比表面積が小さくなる傾向がある。

また、第1製造方法により製造した固体触媒は、蒸発乾固工程を含む製造方法により製造されたものであるため、結晶化度が80%以上であるものは、原料モルデナイトの表面が塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液によって過剰に溶解されておらず、モノメチルアミン分子が通過しやすい大きさの微小細孔を有する表層が形成されているものである。

[0061] 本実施形態の第1製造方法は、原料モルデナイトと、塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液とを混合して、混合液とする混合工程と、混合液を蒸発乾固させて溶液処理後モルデナイトとする蒸発乾固工程と、溶液処理後モルデナイトを焼成する焼成工程とを含む。このため、比表面積が4～60 m²/gであり、モルデナイト型ゼオライトである本実施形態の固体触媒が得られる。

[0062] <第2製造方法>

第2製造方法は、原料モルデナイトと、塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液とを混合して、混合液とする混合工程と、混合液を攪拌して溶液処理後モルデナイトとする攪拌工程と、溶液処理後モルデナイトを焼成する焼成工程と、を含む。

[0063] (混合工程)

第2製造方法では、第1製造方法と同様に、混合工程を行うことにより、原料モルデナイトの酸点に、塩基性の塩に含まれる陽イオンをイオン結合させて、原料モルデナイトの細孔に陽イオンを担持させるとともに、塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液と原料モルデナイトとを反応させる。

[0064] 原料モルデナイトおよび塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液としては、第1製造方法と同様のものを用いることができる。

第2製造方法における攪拌工程では、蒸発乾固工程において混合液中の塩基性の塩の濃度が上昇する第1製造方法とは異なり、混合液中の塩基性の塩の濃度は変化しない。このことから、攪拌工程において、混合液中の塩基性の塩と原料モルデナイトとの反応を十分に進行させるため、塩基性の塩として、水酸化ナトリウムなどの強塩基性を示す塩を用いることが好ましい。

[0065] 溶液に含まれる塩基性の塩の濃度は、塩基性の塩と原料モルデナイトとの反応を十分に進行させるために、 0.1 mol/L 以上であることが好ましく、 0.2 mol/L 以上であることがより好ましい。

また、溶液に含まれる塩基性の塩の濃度は、 10 mol/L 以下であることが好ましく、 5 mol/L 以下であることがより好ましい。溶液に含まれる塩基性の塩の濃度が 10 mol/L 以下であると、原料モルデナイトと塩基性の塩との反応が過度に進行することがない。このため、モノメチルアミンの生成反応の促進に寄与するモルデナイト型の結晶構造が過剰に溶解されることがなく、メチル化剤の転化率を十分に確保できる固体触媒が得られる。

[0066] 原料モルデナイト中の陽イオンを付与可能な点の物質質量に対する、溶液に含まれる塩基性の塩中の陽イオンの物質質量の比（（溶液に含まれる塩中の陽イオンの〔価数×物質質量〕の総和）／（原料モルデナイト中の陽イオンを付与可能な点の物質質量））は、10以上であることが好ましく、15以上であることがより好ましい。上記物質質量の比が10以上であると、原料モルデナイトの表面が、塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液によって十分に溶解され、

塩基性の塩と原料モルデナイトとの反応生成物が十分に生成する。また、原料モルデナイト中の陽イオンを付与可能な点の物質量に対する、溶液に含まれる塩基性の塩中の陽イオンの物質量の比は、コストの観点から75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い。また、上記物質量の比が75以下であると、原料モルデナイトの表面が塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液によって過剰に溶解されることを防止できる。

[0067] 原料モルデナイトと、塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液とを混合して、混合液とする方法としては、例えば、第1製造方法において使用できる方法と同様の方法を用いることができる。

[0068] (攪拌工程)

攪拌工程では、原料モルデナイトと、塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液との混合液を攪拌して、溶液処理後モルデナイトとする。混合液を攪拌する方法としては、公知の方法を用いることができ、特に限定されない。

[0069] 混合液の攪拌時間は、溶液中に含まれる塩基性の塩の濃度などに応じて適宜決定でき、例えば、大気雰囲気下の室温で0.5～48時間行うことができる。攪拌時間が0.5時間以上であると、原料モルデナイトの表面が、塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液によって十分に溶解され、塩基性の塩と原料モルデナイトとの反応生成物が十分に生成する。攪拌時間が48時間以下であると、原料モルデナイトの表面が塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液によって過剰に溶解されることを防止できる。攪拌時間は、1～24時間であることがより好ましく、6～15時間であることがさらに好ましい。

[0070] 第2製造方法では、攪拌工程を行うことにより得られた溶液処理後モルデナイトを、例えば、自然濾過を行う方法、吸引濾過を行う方法などにより濾取し、洗浄することが好ましい。

溶液処理後モルデナイトの洗浄は、例えば、濾取した溶液処理後モルデナイトに対して、さらに塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液に使用した溶媒を通じる方法により行うことができる。

[0071] (焼成工程)

焼成工程においては、攪拌工程を行うことにより得られた溶液処理後モルデナイトを焼成する。焼成工程を行うことにより、混合工程および攪拌工程において塩基性の塩と原料モルデナイトとが反応して生成した成分を、原料モルデナイトの表面に析出させ、定着させる。

[0072] 第2製造方法の焼成工程における溶液処理後モルデナイトの焼成は、第1製造方法における溶液処理後モルデナイトの焼成と同様に、例えば、大気雰囲気下300～600℃で1～20時間加熱する方法により行うことができ、大気雰囲気下450～550℃で6～15時間加熱する方法により行うことが好ましい。

以上の工程により、本実施形態の固体触媒が得られる。

[0073] 第2製造方法により製造した固体触媒は、第1製造方法により製造した固体触媒と同様に、製造に使用した塩基性の塩を構成する陽イオンを保持している場合がある。このため、必要に応じて、製造した固体触媒に、塩酸、硝酸、硫酸などの強酸を作用させて、固体触媒の保持している陽イオンをプロトンに置換しても良い。

[0074] 第2製造方法により製造した固体触媒は、第1製造方法により製造した固体触媒と同様に、モルデナイト層と、モルデナイト層の表面に形成されている表層とを有すると推定される。モルデナイト層は、モルデナイト型の結晶構造を有し、固体触媒の原料として使用した原料モルデナイトに由来する細孔を有する。表層は、モノメチルアミン分子が通過でき、かつトリメチルアミン分子が通過できない微小細孔を有する。

[0075] 本実施形態における第2製造方法を行うことにより、原料モルデナイトは、以下に示すように変化し、固体触媒となるものと推定される。

すなわち、第2製造方法における混合工程および攪拌工程を行うと、第1製造方法における混合工程および蒸発乾固工程を行った場合と同様に、原料モルデナイトと塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液とが反応し、原料モルデナイトに陽イオンが担持されるとともに、原料モルデナイトの一部の成分が溶解する。

[0076] このとき、溶解せずに残留した原料モルデナイトによって、固体触媒のモルデナイト層が形成される。

溶解した原料モルデナイトの成分は、第2製造方法における焼結工程によって、第1製造方法における焼結工程と同様に、結晶性を維持した原料モルデナイトの表面に析出し、微小細孔を有する表層を形成する。第2製造方法では、第1製造方法における蒸発乾固工程を行わず、攪拌工程を行うため、第1製造方法と比較して溶解する原料モルデナイトが僅かであり、表層の厚みが非常に薄く、100%に近い結晶化度を有する固体触媒が形成される。

[0077] 微小細孔のサイズは、第2製造方法における混合工程および攪拌工程の条件を変化させることにより制御できる。

第2製造方法により製造した固体触媒の有する微小細孔は、第1製造方法により製造した固体触媒と同様に、比表面積が小さいものほど小さいと推定され、比表面積が $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である固体触媒の有する微小細孔は、トリメチルアミン分子が通過できないと推定される。

[0078] 第2製造方法においては、原料モルデナイト中の陽イオンを付与可能な点の物質質量に対する、溶液に含まれる塩基性の塩中の陽イオンの物質質量の比（（溶液に含まれる塩中の陽イオンの〔価数×物質質量〕の総和）／（原料モルデナイト中の陽イオンを付与可能な点の物質質量））、塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液に含まれる塩基性の塩の濃度、混合液の攪拌時間から選ばれる1つ以上の条件を変化させることにより、比表面積の異なる固体触媒を製造できる。

したがって、原料モルデナイト中の陽イオンを付与可能な点の物質質量に対する、溶液に含まれる塩基性の塩中の陽イオンの物質質量の比、および塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液に含まれる塩基性の塩の濃度、混合液の攪拌時間から選ばれる1つ以上の条件を変化させることにより、固体触媒の有する微小細孔のサイズを制御できる。

[0079] 本実施形態の第2製造方法は、原料モルデナイトと、塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液とを混合して、混合液とする混合工程と、混合液を攪拌して溶

液処理後モルデナイトとする攪拌工程と、溶液処理後モルデナイトを焼成する焼成工程とを含む。このため、比表面積が $4 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、モルデナイト型ゼオライトである本実施形態の固体触媒が得られる。

[0080] <第3製造方法>

第3製造方法は、原料モルデナイトを、 $650 \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度で焼成する焼成工程（高温焼成工程）を含む。

原料モルデナイトとしては、市販品を用いてもよい。具体的には、原料モルデナイトとして、塩基性モルデナイトである642NAA（東ソー株式会社製）などを用いることができる。

[0081] 高温焼成工程では、原料モルデナイトを、 $650 \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度で焼成する。このことにより、原料モルデナイトの有するモルデナイト構造の細孔が、部分的あるいは均一に破壊される。その結果、比表面積が $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下となり、モノメチルアミン分子が通過でき、かつトリメチルアミン分子が通過できない微小細孔が形成されると推定される。

したがって、第3製造方法により製造した固体触媒は、第1製造方法および第2造方法により製造した固体触媒とは異なり、モルデナイト層の表面に表層が形成されていない場合があり、微小細孔が表層に形成されているとは限らない。

[0082] 高温焼成工程における焼成温度が 650°C 以上であるので、原料モルデナイトのモルデナイト構造が破壊され、比表面積が $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下ある固体触媒が得られる。焼成温度は 700°C 以上であることが好ましい。また、焼成温度が 1000°C 以下であるので、高温焼成工程を行うことによって原料モルデナイトの有するモルデナイト構造が破壊されて失活することがない。したがって、アンモニアとメチル化剤とを反応させた場合に、メチル化剤の転化率を十分に確保できる固体触媒となる。焼成温度は 800°C 以下であることが好ましい。

[0083] 高温焼成工程における焼成時間は、原料モルデナイトの有するモルデナイト構造が破壊されて失活しない範囲で、焼成温度に応じて適宜調整すればよ

く、例えば0.5～2時間とすることができる。

[0084] 本実施形態の第3製造方法は、原料モルデナイトを、650～1000℃の温度で焼成する高温焼成工程を含む。このため、比表面積が4～60 m²/gであり、モルデナイト型ゼオライトである本実施形態の固体触媒が得られる。

[0085] [モノメチルアミンの製造方法]

次に、本実施形態のモノメチルアミンの製造方法について詳細に説明する。

本実施形態のモノメチルアミンの製造方法では、上述した本実施形態の固体触媒の存在下で、気相にてアンモニアとメチル化剤とを反応させる。

メチル化剤としては、例えば、メタノール、ジメチルエーテル、クロロメタン、ブロモメタン、ヨードメタンなどを用いることができる。これらの中でも、安価で常温で液体であるため扱いやすく、有害性も相対的に小さいため、メチル化剤として、メタノールを用いることが好ましい。

[0086] アンモニアの使用量とメチル化剤の使用量とのモル比（アンモニア／メチル化剤）である原料モル比は、0.2～5の範囲内であることが好ましく、0.25～4であることがより好ましく、0.33～3であることがさらに好ましい。原料モル比（アンモニア／メチル化剤）がモノメチルアミンを目的物とする場合の化学量論量である1.0に近いと、原料の過不足が小さくなることからコスト的に有利となる。一方、原料モル比が1.0から離れると、原料のうち化学量論量から不足している成分の転化率が向上する。例えば、上記原料モル比が1.0よりも大きい場合、上記原料モル比が大きくなるほど、メチル化剤の化学量論量が少なくなるため、メチル化剤の転化率が高くなる傾向がある。したがって、原料モル比が1.0から離れると、反応生成物中に含まれる上記の化学量論量が不足している成分の未反応量が少なくなり、その成分が目的物の分離を困難としている場合は反応生成物の精製が容易となる。また、上記原料モル比が小さいと、メチル化剤同士の衝突確率が高くなる。その結果、メチル化剤の転化率が高くなるとともに、メチル

化剤同士が反応して生成する副生物が生成しやすくなる傾向がある。これらの観点から原料モル比（アンモニア／メチル化剤）は0.2～5の範囲内とすることが好ましい。

[0087] アンモニアとメチル化剤との反応温度は、上述した（第1反応）および（第2反応）が進行する範囲内の温度であればよく、さらに（第1反応）～（第3反応）の逆反応および（第4反応）が進行する範囲内の温度であることがより好ましい。反応温度が低くなることに伴って反応速度が遅くなるので、反応温度の下限値は200℃以上が好ましく、250℃以上がより好ましく、300℃以上がさらに好ましく、350℃以上であることが特に好ましい。合成反応の安全性と、反応容器の耐久性を向上させるため、反応温度の上限値は600℃以下が好ましく、500℃以下がより好ましく、450℃以下がさらに好ましく、400℃以下であることが特に好ましい。

[0088] アンモニアとメチル化剤との反応において、単位時間当たりの、触媒重量に対する原料混合物の重量の比を表す重量空間速度（WHSV）は、0.1～3.0毎時の範囲内であることが好ましく、0.2～2.0毎時の範囲内であることがより好ましく、0.25～1.5毎時の範囲内であることがさらに好ましい。単位時間当たりの重量空間速度を3.0毎時以下とすることで、原料を十分に転化させることができる。また、単位時間当たりの重量空間速度が0.1毎時以上である場合、固体触媒を多量に使用したり、原料混合物の流速を安定的に小さく保つ装置を使用したりする必要がなく、好ましい。

[0089] 本実施形態のモノメチルアミンの製造方法では、比表面積が4～60 m²/gであり、モルデナイト型ゼオライトである本実施形態の固体触媒の存在下で、アンモニアとメチル化剤とを反応させる。したがって、本発明のモノメチルアミンの製造方法によれば、反応時間を長くしてもトリメチルアミンの生成を十分に抑制でき、メチル化剤の転化率を確保しつつ、高い選択率で効率よくモノメチルアミンを製造できる。

[0090] より詳細には、本実施形態の固体触媒の表面には、モノメチルアミン分子

が通過でき、かつトリメチルアミン分子が通過できない微小細孔が形成されているので、アンモニアとメチル化剤との反応は、反応時間の長さに関わらず、以下に示す（１）～（５）ように制御されるものと推定される。

[0091] （１）アンモニアおよびメチル化剤が、微小細孔を通過して、固体触媒の原料として使用した原料モルデナイトに由来する細孔内に存在する反応点に接すると、アンモニアとメチル化剤の反応が促進され、アンモニアとメチル化剤とが反応する（上述した（第１反応）～（第４反応）参照）。

（２）原料モルデナイトに由来する細孔内で、アンモニア、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミンが生成する。

[0092] （３）生成したアンモニア、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミンのうち、固体触媒の微小細孔を通過できるアンモニア、モノメチルアミン、ジメチルアミンは、固体触媒から脱離して、反応生成物として回収される。固体触媒の微小細孔が、ジメチルアミン分子が通過できないものである場合には、アンモニアおよびモノメチルアミンが、固体触媒から脱離して、反応生成物として回収される。

（４）固体触媒の微小細孔を通過できないトリメチルアミン（微小細孔が、ジメチルアミン分子が通過できないものである場合には、トリメチルアミンおよびジメチルアミン）は、固体触媒の原料モルデナイトに由来する細孔内に留まる。

[0093] （５）固体触媒の原料モルデナイトに由来する細孔内に留まったトリメチルアミン（微小細孔が、ジメチルアミン分子が通過できないものである場合には、トリメチルアミンおよびジメチルアミン）の一部は、細孔内で反応（例えば、上述した（第１反応）～（第４反応）の逆反応、または（第４反応））し、固体触媒の微小細孔を通過できるサイズの小さい分子に変換される。そして、微小細孔を通過して固体触媒から脱離し、反応生成物として回収される。

[0094] したがって、本実施形態のモノメチルアミンの製造方法では、固体触媒の原料モルデナイトに由来する細孔内で、トリメチルアミン（微小細孔が、ジ

メチルアミン分子が通過できないものである場合には、トリメチルアミンおよびジメチルアミン)が生成する可能性はあるものの、生成物として回収されない。すなわち、本実施形態のモノメチルアミンの製造方法では、反応時間を長くしてもトリメチルアミン(微小細孔が、ジメチルアミン分子が通過できないものである場合には、トリメチルアミンおよびジメチルアミン)の収率が増加して、モノメチルアミンの選択率に影響を与えることはない。したがって、本実施形態のモノメチルアミンの製造方法では、反応時間を長くして生産性を向上させることができるとともに、高い選択率でモノメチルアミンを製造できる。

[0095] 本実施形態のモノメチルアミンの製造方法において、固体触媒として、ジメチルアミン分子が通過できる微小細孔を有するものを用いる場合、モノメチルアミンとジメチルアミンとの混合物が生成される。モノメチルアミンとジメチルアミンとは、例えば、蒸留法により、分離できる。

[0096] <モノメチルアミンの適用例>

モノメチルアミンは、モノメチルアミンの誘導体の合成に好適に用いることができる。そのような誘導体としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)が挙げられる。

NMPの製造方法としては、例えば、モノメチルアミンを、ガンマブチロラクトンと混合して加熱する方法を用いることができる。

実施例

[0097] 以下、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、本発明は、以下の実施例のみに限定されない。

[0098] (実施例1)

「固体触媒の製造」

第1製造方法を用いて固体触媒を製造した。

すなわち、水酸化ナトリウム(NaOH、純正化学株式会社製)1.3gを、純水に溶解し、メスフラスコを使用して100mLに定容し、塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液(0.33mol/L)とした。ガラス製容器内で

、原料モルデナイトである陽イオンとして H^+ を有する酸性モルデナイト（商品名；620HOA、東ソー株式会社製）15gと、上述の水溶液全量とを混合した（混合工程）。

なお、原料モルデナイト1gあたり、陽イオンを付与可能な点の物質量は、 2.0 mmol であった。実施例1において、原料モルデナイト中の陽イオンを付与可能な点の物質量に対する、溶液に含まれる塩基性の塩中の陽イオンの物質量の比は、1.1であった。

[0099] その後、 80°C に設定したオープン内に大気雰囲気下で8時間静置し、蒸発乾固させて溶液処理後モルデナイトとした（蒸発乾固工程）。得られた溶液処理後モルデナイトを放冷した後、磁性坩堝に移し、 500°C に設定した電気炉内で、大気雰囲気下12時間焼成し、焼成モルデナイトを得た（第1焼成工程）。

[0100] 放冷後の焼成モルデナイトをビーカーに移し、純水100mLを加え、1時間攪拌した後に静置し、上澄み液をピペットで除去する操作を3回実施して洗浄した（洗浄工程）。洗浄後の焼成モルデナイトを再び磁性坩堝に移し、 500°C に設定した電気炉内で、大気雰囲気下12時間乾燥焼成（第2焼成工程）し、実施例1の固体触媒を得た。

このようにして得た実施例1の固体触媒の比表面積および結晶化度を、以下に示す方法により求めた。その結果、表1に示すように、実施例1の固体触媒の比表面積は $15.8\text{ m}^2/\text{g}$ であり、結晶化度は98.3%であった。

[0101] [比表面積]

固体触媒のガス吸着特性を、窒素分子をプローブとして、液体窒素温度にて比表面積測定装置（マイクロトラック・ベル株式会社製、BELSORP-mini ii）にて測定し、BET法にて解析することにより、比表面積を求めた。

[0102] [結晶化度]

結晶化度は、下記の方法で測定したX線回折測定のプロファイルに対して、Panalytical製のソフトウェアであるHigh Scoreを

用いて、以下のように算出した。

- (1) プロファイルに対してピークサーチを行った。
- (2) $2\theta = 24^\circ$ の位置に半値幅 12° 、総積分強度を $1000 \text{ cts} \times 2\theta$ と設定した非晶質を表すピークを挿入した。
- (3) ピーク位置を固定して、ピーク強度、半値幅、シェイプパラメータに対してプロファイルフィッティングを行った。
- (4) 得られた各ピークの積分強度の総和と 24° の位置のピークの積分強度から、以下の式にて結晶化度 (%) を算出した。

[0103] [数1]

$$\text{結晶化度} = \frac{I_{total} - I_{amorphous}}{I_{total}} \times 100$$

I_{total} : 積分強度の総和、 $I_{amorphous}$: 非晶質部分の積分強度

[0104] <X線回折測定>

X線回折測定は、固体触媒を深さ 0.5 mm のガラスホルダーに詰め、以下の条件で行った。

- ・装置: Panalytical 製 MPD X'Pert Pro
- ・X線源: Cu K α 線
- ・入射X線側フィルター: 10 mm 真鍮製マスク
- ・検出器側フィルター: Ni フィルター
- ・入射側スリット: Sollers slit 0.04 rad ASS1/8 $^\circ$
- ・検出器側スリット: ASS 5.0 mm Sollers slit 0.04 rad
- ・検出器: PIXe 11 D
- ・測定法: 反射法
- ・操作域: $2\theta = 5^\circ \sim 120^\circ$ の範囲
- ・ステップ幅: 0.006565 $^\circ$
- ・計数時間: 78.795 sec / step

[0105] 「モノメチルアミンの製造」

次に、実施例1の固体触媒の存在下で、以下に示す方法により、アンモニアとメチル化剤とを反応させてモノメチルアミンを製造した。

すなわち、排気ポート付ペレットダイスセット（Spectac社製、GS3300）を使用して、手動油圧プレス（Spectac社製）により、固体触媒2.0gに対し、4tの加圧を15分間行って触媒錠剤とした。得られた触媒錠剤を粉碎し、0.9mmの目の篩は通過するが0.4mmの目の篩は通過しない触媒粒を得た。この触媒粒1.0gを反応管に詰めた。

[0106] アンモニアガスをポンベより1次圧を0.5MPaに設定して反応管に供給した。10mLガスタイトシリンジよりメチル化剤としてのメタノールを、シリンジポンプ（アズワン株式会社製、SPS-1）を使用して反応管に供給した。反応管をマントルヒーター（東京硝子器械株式会社製、P2-5）を使用して加熱した。

[0107] 反応温度は390℃とした。また、アンモニアとメタノールとのモル比（アンモニア/メタノール）である原料モル比を3.0とした。アンモニア流速を0.50L毎時、メタノール流速を0.27mL毎時とした。アンモニアの逆流を防止するための少量の窒素ガスと同時に、アンモニアおよびメタノールを反応管に送り、重量空間速度（WHSV）を0.55毎時として反応させた。

[0108] 反応管の出口を、純水50mLを封入し外側から氷冷した捕集瓶と接続する方法により、反応生成物を含む水溶液を得た。

反応は、アンモニアとメタノールの送量がそれぞれ0.64gおよび0.50gとなった時点まで継続した。

[0109] 実施例1の反応によって得られた反応生成物について、ガスクロマトグラフィー（GC）を用いて組成を分析した。

その結果、反応生成物から、目的物であるモノメチルアミンが検出され、その他に、ジメチルアミン、トリメチルアミン、ジメチルエーテルが副生物として検出され、未反応の原料であるアンモニアとメタノールも検出された。

。

[0110] 実施例1の反応におけるメタノール (MeOH) の転化率およびモノメチルアミン (MeNH_2) の選択率、モノメチルアミン、ジメチルアミン (Me_2NH)、トリメチルアミン (Me_3N) それぞれの収率を、以下に示す方法により求めた。その結果を表1に示す。

[0111] (メタノール転化率およびアルキルアミン類の収率・選択率の算出)

以下に示す方法により、各化合物の検量線を求めた。

メタノール (富士フィルム和光純薬株式会社製、超脱水、有機合成用)、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン (いずれも東京化成工業株式会社製、水溶液) をそれぞれ希釈し、濃度の異なる3つ以上のサンプルを調製した。各サンプルを、ガスクロマトグラフィー (GC) を用いて分析し、得られたピーク面積より検量線を求めた。

[0112] 次に、上記の方法により求めた検量線を用いて、以下に示す方法により収率および転化率を算出した。

ガスクロマトグラフィー (GC) を用いて、反応生成物を含む水溶液を分析し、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミンのピーク面積それぞれを求めた。その後、上記の方法により求めた検量線と、反応生成物を含む水溶液の質量とに基づいて、反応生成物を含む水溶液中のメタノール、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミンの含有量を算出し、それぞれモル数を求めた。

[0113] そして、原料として使用したメタノールのモル数に対する、反応生成物を含む水溶液中の未反応のメタノールのモル数の割合を1から差し引くことでメタノールの転化率 (%) を求めた。

また、原料として使用したメタノールのモル数に対する、反応生成物を含む水溶液中のモノメチルアミンのモル数の割合を求め、モノメチルアミンの収率を算出した。

さらに、メタノールの転化率に対する、モノメチルアミンの収率の割合を求め、モノメチルアミンの選択率を求めた。

[0114] また、原料として使用したメタノールのモル数に対する、反応生成物を含む水溶液中のジメチルアミンのモル数の割合を求め、ジメチルアミンの収率を算出した。

また、原料として使用したメタノールのモル数に対する、反応生成物を含む水溶液中のトリメチルアミンのモル数の割合を求め、トリメチルアミンの収率を算出した。

[0115] [表1]

	BET [m ² /g]	結晶化度 [%]	原料 モル比	WHSV [h ⁻¹]	MeOH 転化率 [%]	MeNH ₂ 選択率 [%]	MeNH ₂ 収率 [%]	Me ₂ NH 収率 [%]	Me ₃ N 収率 [%]
実施例1	15.8	98.3	3.0	0.55	85	95	81	痕跡量	痕跡量
実施例2	15.8	98.3	3.0	1.1	68	92	62	痕跡量	痕跡量
実施例3	15.8	98.3	1.0	0.98	72	87	63	痕跡量	痕跡量
実施例4	15.8	98.3	0.5	1.6	33	93	31	痕跡量	痕跡量
実施例5	12.5	94.8	3.0	0.55	67	91	61	痕跡量	痕跡量
実施例6	16.5	95.6	3.0	0.55	63	96	61	痕跡量	痕跡量
実施例7	6.2	93.5	3.0	0.55	60	78	46	2.4	痕跡量
実施例8	17.0	100	3.0	0.55	91	96	87	痕跡量	痕跡量
実施例9	53.8	なし	3.0	0.55	85	78	66	7.5	痕跡量
実施例10	27.0	なし	3.0	0.55	71	89	63	1.2	痕跡量
実施例11	32.4	なし	3.0	0.55	76	97	74	2.3	痕跡量
実施例12	9.37	なし	3.0	0.55	62	87	54	2.9	痕跡量
実施例13	4.42	なし	3.0	0.55	31	85	26	痕跡量	痕跡量
比較例1	401	100	3.0	2.2	>99	39	38	20	33
比較例2	349	100	3.0	1.1	79	73	57	4.3	8.1
比較例3	68.6	99.4	3.0	0.55	91	17	15	18	52

[0116] (実施例2)

アンモニア流速を1.0 L毎時、メタノール流速を0.55 mL毎時とし、重量空間速度(WHSV)を1.1毎時としたこと以外は、実施例1と同様にして、モノメチルアミンを製造した。

[0117] (実施例3)

メタノール流速を0.81 mL毎時とすることで原料モル比(アンモニア/メタノール)を1.0とし、アンモニアの送量を0.21 gとし、重量空間速度(WHSV)を0.98毎時としたこと以外は、実施例1と同様にし

て、モノメチルアミンを製造した。

[0118] (実施例4)

メタノール流速を1.6 mL毎時とすることで原料モル比(アンモニア/メタノール)を0.50とし、アンモニアの送量を0.11 gとし、重量空間速度(WHSV)を1.6毎時としたこと以外は、実施例1と同様にして、モノメチルアミンを製造した。

[0119] (実施例5)

実施例1と同様の塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液を36.4 mL測り取り、原料モルデナイトである3.0 gの620HOAと混合したこと以外は、実施例1と同様にして実施例5の固体触媒を製造した。実施例5において、原料モルデナイト中の陽イオンを付与可能な点の物質質量に対する、溶液に含まれる塩基性の塩中の陽イオンの物質質量の比は、2.0であった。

[0120] 得られた固体触媒について、実施例1と同様にして、比表面積および結晶化度を求めた。その結果、表1に示すように、実施例5の固体触媒の比表面積は12.5 m²/gであり、結晶化度は94.8%であった。

その後、実施例5の固体触媒を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、モノメチルアミンを製造した。

[0121] (実施例6)

水酸化ナトリウム0.40 gを純水に溶解し、メスフラスコを使用して50 mLに定容し、塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液(0.20 mol/L)とした。得られた水溶液全量と、原料モルデナイトである4.5 gの620HOAとを混合した(混合工程)。その後、実施例1と同様にして実施例6の固体触媒を製造した。実施例6において、原料モルデナイト中の陽イオンを付与可能な点の物質質量に対する、溶液に含まれる塩基性の塩中の陽イオンの物質質量の比は、1.1であった。

[0122] 得られた固体触媒について、実施例1と同様にして、比表面積および結晶化度を求めた。その結果、表1に示すように、実施例6の固体触媒の比表面積は16.5 m²/gであり、結晶化度は95.6%であった。

その後、実施例6の固体触媒を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、モノメチルアミンを製造した。

[0123] (実施例7)

炭酸ナトリウム (Na_2CO_3 、純正化学株式会社製) 3.1 g を、純水に溶解し、メスフラスコを使用して100 mL に定容し、塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液とした。得られた水溶液全量を用いて混合工程を行ったこと以外は、実施例1と同様にして実施例7の固体触媒を製造した。実施例7において、原料モルデナイト中の陽イオンを付与可能な点の物質質量に対する、溶液に含まれる塩基性の塩中の陽イオンの物質質量の比は、1.9であった。

[0124] 得られた固体触媒について、実施例1と同様にして、比表面積および結晶化度を求めた。その結果、表1に示すように、実施例7の固体触媒の比表面積は $6.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、結晶化度は93.5%であった。

その後、実施例7の固体触媒を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、モノメチルアミンを製造した。

[0125] (実施例8)

第2製造方法を用いて固体触媒を製造した。

すなわち、水酸化ナトリウム9.0 g を純水に溶解し、メスフラスコを使用して150 mL に定容し、塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液とした。得られた水溶液を132 mL 測り取り、ガラス製容器内で原料モルデナイトである3.0 g の620HOAと混合し、混合液とした(混合工程)。実施例8において、原料モルデナイト中の陽イオンを付与可能な点の物質質量に対する、溶液に含まれる塩基性の塩中の陽イオンの物質質量の比は、33であった。

[0126] その後、混合液を室温で12時間攪拌して溶液処理後モルデナイトとした(攪拌工程)。得られた溶液処理後モルデナイトを吸引濾過することにより混合液から採取し、水洗した。水洗した溶液処理後モルデナイトを磁性坩堝に移し、500°Cに設定した電気炉内で大気雰囲気下12時間乾燥焼成し、実施例8の固体触媒を得た(焼成工程)。

[0127] 得られた固体触媒について、実施例1と同様にして、比表面積および結晶

化度を求めた。その結果、表 1 に示すように、実施例 8 の固体触媒の比表面積は $17.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、結晶化度は 100% であった。

実施例 8 の固体触媒の結晶化度は 100% であったが、有効数字で 100% となっているにすぎず、実際には 100% よりもわずかに小さい値になっているものと推定される。すなわち、実施例 8 では、攪拌工程において、水酸化ナトリウム水溶液と原料モルデナイトとが反応して、原料モルデナイトの一部の成分が溶解するとともに、原料モルデナイトにナトリウムイオンが吸着（担持）され、焼成工程において、微小細孔を有するごく薄い表層が形成されているものと推定される。

その後、実施例 8 の固体触媒を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、モノメチルアミンを製造した。

[0128]（実施例 9）

水酸化ナトリウム 1.2 g を純水に溶解し、メスフラスコを使用して 100 mL に定容し、塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液とした。得られた水溶液を 31 mL 測り取り、原料モルデナイトである 3.0 g の 620HOA と混合した（混合工程）。その後、実施例 1 と同様にして実施例 9 の固体触媒を製造した。実施例 9 において、原料モルデナイト中の陽イオンを付与可能な点の物質質量に対する、溶液に含まれる塩基性の塩中の陽イオンの物質質量の比は、 1.5 であった。

[0129] 得られた固体触媒について、実施例 1 と同様にして、比表面積を求めた。その結果、表 1 に示すように、実施例 9 の固体触媒の比表面積は $53.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

その後、実施例 9 の固体触媒を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、モノメチルアミンを製造した。

[0130]（実施例 10）

水酸化ナトリウム 0.43 g を純水 4.5 mL に溶解し、塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液とした。得られた水溶液全量と、原料モルデナイトである 5.0 g の 620HOA とを混合した（混合工程）。その後、実施例 1 と同

様にして実施例10の固体触媒を製造した。実施例10において、原料モルデナイト中の陽イオンを付与可能な点の物質質量に対する、溶液に含まれる塩基性の塩中の陽イオンの物質質量の比は、1.1であった。

[0131] 得られた固体触媒について、実施例1と同様にして、比表面積を求めた。その結果、表1に示すように、実施例10の固体触媒の比表面積は27.0 m²/gであった。

その後、実施例10の固体触媒を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、モノメチルアミンを製造した。

[0132] (実施例11)

炭酸ナトリウム0.62gを純水4.0mLに溶解し、塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液とした。得られた水溶液全量と、原料モルデナイトである5.0gの620HOAとを混合した(混合工程)。その後、実施例1と同様にして実施例11の固体触媒を製造した。実施例11において、原料モルデナイト中の陽イオンを付与可能な点の物質質量に対する、溶液に含まれる塩基性の塩中の陽イオンの物質質量の比は、1.2であった。

[0133] 得られた固体触媒について、実施例1と同様にして、比表面積を求めた。その結果、表1に示すように、実施例11の固体触媒の比表面積は32.4 m²/gであった。

その後、実施例11の固体触媒を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、モノメチルアミンを製造した。

[0134] (実施例12)

第3製造方法を用いて固体触媒を製造した。

すなわち、原料モルデナイトである陽イオンとしてNa⁺を有する塩基性モルデナイト(商品名;642NAA、東ソー株式会社製)5gを、700℃で1時間焼成する(高温焼成工程)ことにより、実施例12の固体触媒を製造した。

[0135] 得られた固体触媒について、実施例1と同様にして、比表面積を求めた。その結果、表1に示すように、実施例12の固体触媒の比表面積は9.37

m^2/g であった。

その後、実施例12の固体触媒を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、モノメチルアミンを製造した。

[0136] (実施例13)

水酸化ナトリウム2.3gを純水に溶解し、メスフラスコを使用して200mLに定容し、塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液とした。得られた水溶液全量と、原料モルデナイトである15gの620HOAとを混合した(混合工程)。その後、実施例1と同様にして実施例13の固体触媒を製造した。実施例13において、原料モルデナイト中の陽イオンを付与可能な点の物質質量に対する、溶液に含まれる塩基性の塩中の陽イオンの物質質量の比は、1.9であった。

[0137] 得られた固体触媒について、実施例1と同様にして、比表面積を求めた。その結果、表1に示すように、実施例13の固体触媒の比表面積は4.42 m^2/g であった。

その後、実施例13の固体触媒を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、モノメチルアミンを製造した。

[0138] (比較例1)

固体触媒として、620HOAを使用し、アンモニア流速を2.0L毎時、メタノール流速を1.1mL毎時とし、重量空間速度(WHSV)を2.2毎時としたこと以外は、実施例1と同様にして、モノメチルアミンを製造した。

比較例1の触媒について、実施例1と同様にして、比表面積および結晶化度を求めた。その結果、比較例1の固体触媒の比表面積は401 m^2/g であり、結晶化度は100%であった。

[0139] (比較例2)

固体触媒として、陽イオンとして Na^+ を有する塩基性モルデナイト(商品名; 642NAA、東ソー株式会社製)を使用し、重量空間速度(WHSV)を1.1毎時としたこと以外は、実施例1と同様にして、モノメチルアミ

ンを製造した。

比較例2の触媒について、実施例1と同様にして、比表面積および結晶化度を求めた。その結果、比較例1の固体触媒の比表面積は $349\text{ m}^2/\text{g}$ であり、結晶化度は100%であった。

[0140] (比較例3)

塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液の代わりに、硫酸ナトリウム (Na_2SO_4 、純正化学株式会社製) 4.2 gを純水に溶解し、メスフラスコを使用して100 mLに定容した水溶液全量を用いて混合工程を行った。その後、実施例1と同様にして比較例3の固体触媒を製造した。

[0141] 得られた固体触媒について、実施例1と同様にして、比表面積および結晶化度を求めた。その結果、表1に示すように、比較例3の固体触媒の比表面積は $68.6\text{ m}^2/\text{g}$ であり、結晶化度は99.4%であった。

その後、比較例3の固体触媒を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、モノメチルアミンを製造した。

[0142] 実施例2～実施例13、比較例1～比較例3の反応によって得られた反応生成物について、それぞれガスクロマトグラフィー (GC) を用いて組成を分析した。

その結果、実施例2～実施例13、比較例1～比較例3のいずれにおいても、反応生成物から、目的物であるモノメチルアミンが検出され、その他に、ジメチルアミン、トリメチルアミン、ジメチルエーテルが副生物として検出され、未反応の原料であるアンモニアとメタノールも検出された。

[0143] 実施例2～実施例13、比較例1～比較例3の反応におけるメタノール (MeOH) の転化率およびモノメチルアミン (MeNH_2) の選択率、モノメチルアミン、ジメチルアミン (Me_2NH)、トリメチルアミン (Me_3N) それぞれの収率を、実施例1と同様にして求めた。その結果を表1に示す。

[0144] 実施例1～実施例13の固体触媒は、原料モルデナイトを用いて製造され、表1に示すように、BET法により算出された比表面積 (BET) が4～ $60\text{ m}^2/\text{g}$ であり、結晶構造がモルデナイト型のゼオライトである。実施例

1～実施例13の固体触媒の存在下で、アンモニアとメタノールとを反応させることにより、表1に示すように、30%以上のメタノールの転化率を確保でき、かつ反応生成物中のトリメチルアミンの量が痕跡量となり、75%以上の高い選択率でモノメチルアミンが得られた。

[0145] このことから、実施例1～実施例13の固体触媒においては、原料モルデナイトを用いて固体触媒を製造する過程で、モノメチルアミン分子が通過でき、かつトリメチルアミン分子が通過できない微小細孔が形成されたものと推定される。また、固体触媒を製造する過程で塩基性の塩として水酸化ナトリウムを用いた実施例1～実施例6、実施例8～実施例10、実施例13では、比表面積が小さいものほどジメチルアミンの生成が抑制できる傾向があった。

[0146] また、実施例1の反応は、同じ固体触媒を使用し、重量空間速度（WHSV）の異なる実施例2と比較して、メタノール転化率、モノメチルアミンの収率、モノメチルアミンの選択率がいずれも高く、良好であった。

また、実施例1の反応は、同じ固体触媒を使用し、原料モル比（アンモニア／メタノール）および重量空間速度（WHSV）の異なる実施例3、4と比較して、メタノール転化率、モノメチルアミンの収率、モノメチルアミンの選択率がいずれも高く、良好であった。

[0147] 実施例1、5、6、9、10、13より、混合工程において使用した原料モルデナイト中の陽イオンを付与可能な点の物質質量に対する、溶液に含まれる塩基性の塩中の陽イオンの物質質量の比（（溶液に含まれる塩中の陽イオンの〔価数×物質質量〕の総和）／（原料モルデナイト中の陽イオンを付与可能な点の物質質量））、および／または塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液中に含まれる塩基性の塩の濃度を変化させることにより、比表面積の異なる固体触媒を製造できることが確認できた。

[0148] 実施例1における原料モルデナイトを固体触媒として使用した比較例1の反応では、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミンが生成した。これは、上述した（第1反応）によりモノメチルアミンが生成し、電子

供与基であるメチル基が付与された影響で窒素原子上の電子密度が増加し、（第2反応）および（第3反応）が進行したことによるものである。

その結果、比較例1の反応では、トリメチルアミンの収率が33%と多かった。また、比較例1の反応では、モノメチルアミンの選択率が39%であり、実施例1～実施例13と比較して、モノメチルアミンの選択率が低かった。

[0149] 比較例2で使用した固体触媒は、陽イオンとして Na^+ を有するものであり、酸点が部分中和されている。このため、この固体触媒を用いた比較例2の反応では、比較例1と比較して、上述した（第1反応）～（第4反応）における反応速度が遅くなる。このことから、比較例2では、比較例1よりも重量空間速度（WHSV）を小さくして、固体触媒と原料との接触時間を長くしたにも関わらず、比較例1と比較してモノメチルアミンの収率および選択率が高く、ジメチルアミンおよびトリメチルアミンの収率が低い結果が得られた。

[0150] 比較例3の固体触媒は、混合工程において、塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液に代えて、中性を示す硫酸ナトリウム水溶液を用いたため、BET法により算出された比表面積（BET）が $68.6 \text{ m}^2/\text{g}$ となり、 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えている。これは、固体触媒の製造工程において、原料モルデナイトの表面が十分に溶解されなかったことによるものと推定される。したがって、比較例3の固体触媒の表面には、モノメチルアミン分子が通過でき、かつトリメチルアミン分子が通過できない微小細孔を有する表層が形成されていないものと推定される。その結果、比較例3の固体触媒を使用した反応では、トリメチルアミンの生成を抑制できず、モノメチルアミンの選択率が低くなったものと推定される。

[0151]（参考例1）

メタノールの代わりにエタノールを使用し、アンモニアとエタノールの送量がそれぞれ 0.55 g および 0.50 g となった時点まで継続したこと以外は、実施例1と同様にして、モノエチルアミンを製造した。

[0152] 参考例 1 の反応によって得られた反応生成物について、ガスクロマトグラフィ（GC）を用いて組成を分析した。

その結果、参考例 1 においては、反応生成物中に、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エタノール、エタノール同士の反応によって生成するジエチルエーテルが含まれ、その他にも多数の有機物が検出された。

また、実施例 1 におけるモノメチルアミンの収率と同様にして、モノエチルアミンの収率を求めた。その結果、モノエチルアミンの収率は 0.4% であった。

[0153] この結果は、実施例 1 の固体触媒の表面に形成されている、モノメチルアミン分子が通過でき、かつトリメチルアミン分子が通過できない微小細孔を有する表層を、分子サイズの大きいエタノールが通過できず、固体触媒の原料として使用した原料モルデナイトに由来する細孔内に存在する反応点に、エタノールが接することができなかつたことよるものと推定される。実施例 1 の固体触媒の反応点に接することができなかつたエタノールは、アンモニアとの反応が促進されず、固体触媒の外部にて複数種の反応に使用されたものと考えられる。

請求の範囲

- [請求項1] 比表面積が4～60 m²/gであり、モルデナイト型ゼオライトである固体触媒の製造方法であって、
原料モルデナイトと、塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液とを混合して、混合液とする混合工程と、
前記混合液を蒸発乾固させて溶液処理後モルデナイトとする蒸発乾固工程と、
前記溶液処理後モルデナイトを焼成する焼成工程と、を含む、固体触媒の製造方法。
- [請求項2] 前記固体触媒の結晶化度が80%以上である、請求項1に記載の固体触媒の製造方法。
- [請求項3] 前記固体触媒が、アンモニアとメチル化剤との反応によるモノメチルアミン製造用の固体触媒である、請求項1または請求項2に記載の固体触媒の製造方法。
- [請求項4] 前記焼成工程は、前記溶液処理後モルデナイトを焼成することにより焼成モルデナイトを得る第1焼成工程と、
前記焼成モルデナイトを前記溶媒で洗浄する洗浄工程と、
洗浄後の焼成モルデナイトを焼成する第2焼成工程と、を含む、請求項1または請求項2に記載の固体触媒の製造方法。
- [請求項5] 前記塩基性の塩が、陽イオンとしてナトリウムイオンを含む、請求項1または請求項2に記載の固体触媒の製造方法。
- [請求項6] 前記塩基性の塩が、陰イオンとして水酸化物イオン及び炭酸イオンからなる群から選ばれる少なくとも一種を含む、請求項1または請求項2に記載の固体触媒の製造方法。
- [請求項7] 前記塩基性の塩が、水酸化ナトリウムを含む、請求項1または請求項2に記載の固体触媒の製造方法。
- [請求項8] 比表面積が4～60 m²/gであり、モルデナイト型ゼオライトである固体触媒の製造方法であって、

原料モルデナイトと、塩基性の塩を溶媒に溶解した溶液とを混合して、混合液とする混合工程と、

前記混合液を攪拌して溶液処理後モルデナイトとする攪拌工程と、前記溶液処理後モルデナイトを焼成する焼成工程と、を含む、固体触媒の製造方法。

[請求項9] 前記固体触媒の結晶化度が80%以上である、請求項8に記載の固体触媒の製造方法。

[請求項10] 前記固体触媒が、アンモニアとメチル化剤との反応によるモノメチルアミン製造用の固体触媒である、請求項8または請求項9に記載の固体触媒の製造方法。

[請求項11] 前記塩基性の塩が、陽イオンとしてナトリウムイオンを含む、請求項8または請求項9に記載の固体触媒の製造方法。

[請求項12] 前記塩基性の塩が、陰イオンとして水酸化物イオンを含む、請求項8または請求項9に記載の固体触媒の製造方法。

[請求項13] 前記塩基性の塩が、水酸化ナトリウムを含む、請求項8または請求項9に記載の固体触媒の製造方法。

[請求項14] 比表面積が4～60 m²/gであり、モルデナイト型ゼオライトである固体触媒の製造方法であって、

原料モルデナイトを、650～1000℃の温度で焼成する焼成工程を含む、固体触媒の製造方法。

[請求項15] 前記固体触媒の結晶化度が80%以上である、請求項14に記載の固体触媒の製造方法。

[請求項16] 前記固体触媒が、アンモニアとメチル化剤との反応によるモノメチルアミン製造用の固体触媒である、請求項14または請求項15に記載の固体触媒の製造方法。

[請求項17] 請求項1、請求項8、請求項14のいずれか一項に記載の固体触媒の製造方法により製造された、比表面積が4～60 m²/gであり、モルデナイト型ゼオライトである固体触媒。

- [請求項18] 請求項17に記載の固体触媒の存在下で、アンモニアとメチル化剤とを反応させることを特徴とする、モノメチルアミンの製造方法。
- [請求項19] 前記メチル化剤がメタノールである、請求項18に記載のモノメチルアミンの製造方法。
- [請求項20] 前記アンモニアの使用量と前記メチル化剤の使用量とのモル比が、0.2～5の範囲内である、請求項18に記載のモノメチルアミンの製造方法。
- [請求項21] 前記反応における重量空間速度が、0.1～3.0毎時の範囲内である、請求項18に記載のモノメチルアミンの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/037566

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p>B01J 29/18(2006.01)i; B01J 35/10(2006.01)i; B01J 37/04(2006.01)i; B01J 37/06(2006.01)i; B01J 37/08(2006.01)i; C01B 39/26(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; C07C 209/14(2006.01)i; C07C 211/04(2006.01)i FI: B01J29/18 Z; C07C211/04; C07C209/14; B01J37/04 102; B01J37/08; B01J37/06; B01J35/10 301J; B01J35/10 301G; C07B61/00 300; C01B39/26</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J21/00-38/74; C07C1/00-409/44;C07B61/00;C01B39/26		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII);CPlus (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-238169 A (SEKIYU SANGYO KASSEIKA CENTER) 30 August 1994 (1994-08-30) claim 1, example 7	14, 15, 17
A		1-13, 16, 18-21
X	JP 8-193057 A (MITSUI TOATSU CHEM INC) 30 July 1996 (1996-07-30) claim 1, paragraphs [0001], [0037], examples 2, 3, 12, tables 1, 2	14-21
A		1-13
A	JP 2012-526787 A (BP CHEMICALS LIMITED) 01 November 2012 (2012-11-01) claim 1, example 1, table 1	1-21
A	JP 59-227841 A (NITTO CHEMICAL INDUSTRY CO LTD) 21 December 1984 (1984-12-21) claim 1, example 7	1-21
A	JP 8-225498 A (NITTO CHEMICAL INDUSTRY CO LTD) 03 September 1996 (1996-09-03) claim 1, examples 1-13	1-21
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 24 November 2022		Date of mailing of the international search report 06 December 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/037566

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 6-238169 A	30 August 1994	(Family: none)	
JP 8-193057 A	30 July 1996	(Family: none)	
JP 2012-526787 A	01 November 2012	WO 2010/130973 A2 claim 1, example 1, table 1	
		US 2012/0053360 A1	
		EP 2251082 A1	
		KR 10-2012-0020120 A	
JP 59-227841 A	21 December 1984	US 4582936 A claim 1, example 7	
		EP 130407 A1	
		KR 10-1985-0000383 A	
JP 8-225498 A	03 September 1996	US 5773659 A claim 1, examples 1-13	
		WO 1996/017820 A1	
		EP 744395 A1	
		CN 1140446 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B01J 29/18(2006.01)i; B01J 35/10(2006.01)i; B01J 37/04(2006.01)i; B01J 37/06(2006.01)i; B01J 37/08(2006.01)i; C01B 39/26(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; C07C 209/14(2006.01)i; C07C 211/04(2006.01)i FI: B01J29/18 Z; C07C211/04; C07C209/14; B01J37/04 102; B01J37/08; B01J37/06; B01J35/10 301J; B01J35/10 301G; C07B61/00 300; C01B39/26</p>																										
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>B01J21/00-38/74; C07C1/00-409/44; C07B61/00; C01B39/26</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p> <p>JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII); CAplus (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年																
日本国実用新案公報	1922-1996年																									
日本国公開実用新案公報	1971-2022年																									
日本国実用新案登録公報	1996-2022年																									
日本国登録実用新案公報	1994-2022年																									
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 6-238169 A (財団法人石油産業活性化センター) 30.08.1994 (1994-08-30) 請求項1, 実施例7</td> <td>14, 15, 17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>1-13, 16, 18-21</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 8-193057 A (三井東圧化学株式会社) 30.07.1996 (1996-07-30) 請求項1, [0001], [0037], 実施例2, 3, 12, 表1, 2</td> <td>14-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2012-526787 A (ビーピーケミカルズ リミテッド) 01.11.2012 (2012-11-01) 請求項1, 実施例1, 表1</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 59-227841 A (日東化学工業株式会社) 21.12.1984 (1984-12-21) 特許請求の範囲(1), 実施例7</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 8-225498 A (日東化学工業株式会社) 03.09.1996 (1996-09-03) 請求項1, 実施例1-13</td> <td>1-21</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>			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	JP 6-238169 A (財団法人石油産業活性化センター) 30.08.1994 (1994-08-30) 請求項1, 実施例7	14, 15, 17	A		1-13, 16, 18-21	X	JP 8-193057 A (三井東圧化学株式会社) 30.07.1996 (1996-07-30) 請求項1, [0001], [0037], 実施例2, 3, 12, 表1, 2	14-21	A		1-13	A	JP 2012-526787 A (ビーピーケミカルズ リミテッド) 01.11.2012 (2012-11-01) 請求項1, 実施例1, 表1	1-21	A	JP 59-227841 A (日東化学工業株式会社) 21.12.1984 (1984-12-21) 特許請求の範囲(1), 実施例7	1-21	A	JP 8-225498 A (日東化学工業株式会社) 03.09.1996 (1996-09-03) 請求項1, 実施例1-13	1-21
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	JP 6-238169 A (財団法人石油産業活性化センター) 30.08.1994 (1994-08-30) 請求項1, 実施例7	14, 15, 17																								
A		1-13, 16, 18-21																								
X	JP 8-193057 A (三井東圧化学株式会社) 30.07.1996 (1996-07-30) 請求項1, [0001], [0037], 実施例2, 3, 12, 表1, 2	14-21																								
A		1-13																								
A	JP 2012-526787 A (ビーピーケミカルズ リミテッド) 01.11.2012 (2012-11-01) 請求項1, 実施例1, 表1	1-21																								
A	JP 59-227841 A (日東化学工業株式会社) 21.12.1984 (1984-12-21) 特許請求の範囲(1), 実施例7	1-21																								
A	JP 8-225498 A (日東化学工業株式会社) 03.09.1996 (1996-09-03) 請求項1, 実施例1-13	1-21																								
<p>国際調査を完了した日</p> <p>24.11.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>06.12.2022</p>																									
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>安齋 美佐子 4G 9439</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3416</p>																									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2022/037566

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 6-238169 A	30.08.1994	(ファミリーなし)	
JP 8-193057 A	30.07.1996	(ファミリーなし)	
JP 2012-526787 A	01.11.2012	WO 2010/130973 A2 請求項1, 実施例1, 表1 US 2012/0053360 A1 EP 2251082 A1 KR 10-2012-0020120 A	
JP 59-227841 A	21.12.1984	US 4582936 A 請求項1, 実施例7 EP 130407 A1 KR 10-1985-0000383 A	
JP 8-225498 A	03.09.1996	US 5773659 A 請求項1, 実施例1-13 WO 1996/017820 A1 EP 744395 A1 CN 1140446 A	