(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
2022年8月4日(04.08.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/163727 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 27/199 (2006.01) *C07C 57/055* (2006.01)
C07C 51/235 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/002964

(22) 国際出願日： 2022年1月26日(26.01.2022)

(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 2021-010890 2021年1月27日(27.01.2021) JP

(71) 出願人: 日本化薬株式会社(**NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA**) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目１番１号 Tokyo (JP).

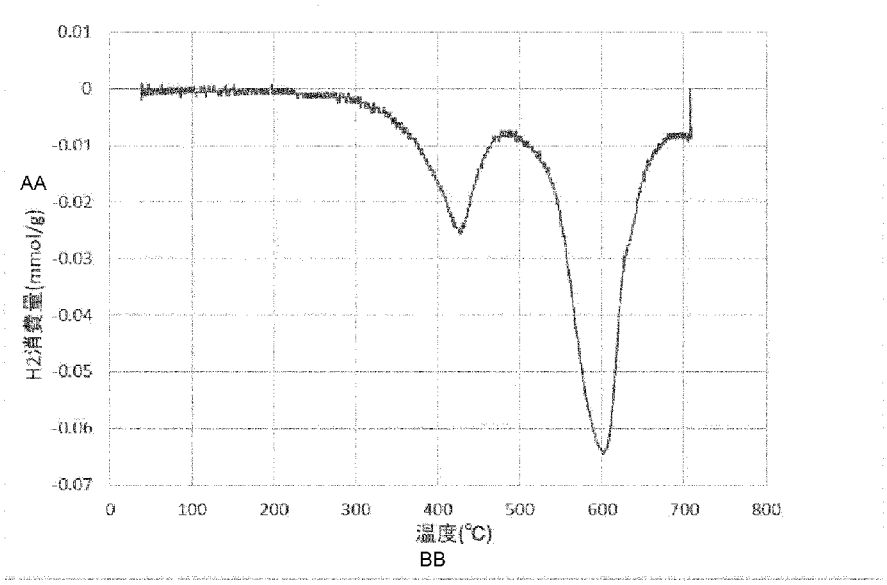
(72) 発明者: 三輪 寛人(**MIWA Hiroto**); 〒7578686 山口県山陽小野田市大字郡２３００ 日本化薬株式会社内 Yamaguchi (JP). 小畑 友洋(**OBATA Tomohiro**); 〒7578686 山口県山陽小野田市大字郡２３００ 日本化薬株式会社内 Yamaguchi (JP). 平岡 良太(**HIRAOKA Ryota**); 〒7578686 山口県山陽小野田市大字郡２３００ 日本化薬株式会社内 Yamaguchi (JP). 川口 徹(**KAWAGUCHI Toru**); 〒7578686 山口県山陽小野田市大字郡２３００ 日本化薬株式会社内 Yamaguchi (JP). 酒井 秀臣(**SAKAI Hideomi**); 〒7578686 山口県山陽小野田市大字郡２３００ 日本化薬株式会社内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 信栄特許事務所(**SHIN-EI PATENT FIRM, P.C.**); 〒1050003 東京都港区

(54) **Title:** CATALYST, AND METHOD FOR PRODUCING UNSATURATED CARBOXYLIC ACID USING SAME

(54) 発明の名称： 触媒及びそれを用いた不飽和カルボン酸の製造方法

[図1]



AA Amount of H2 consumed
BB Temperature

(57) **Abstract:** A catalyst containing molybdenum, copper and vanadium as essential components, in which the hydrogen consumption amount (L) at a hydrogen consumption peak appearing in a range of 300 ° C to 500 ° C inclusive in a TPR (temperature-programmed reduction) spectrum obtained by a temperature-programmed reduction measurement is 1.30 to 10.00 mmol/g inclusive.

(57) 要約：モリブデン、銅及びバナジウムを必須成分として含み、昇温還元測定により得られるＴＰＲスペクトルにおいて３００℃以上５００℃以下の範囲に表れる水素消費のピークの水素消費量（Ｌ）が１．３０ｍｍｏｌ／ｇ以上１０．００ｍｍｏｌ／ｇ以下である、触媒。

［続葉有］

西新橋一丁目７番１３号 虎ノ門イーストビルディング８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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, 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 ： 触媒及びそれを用いた不飽和カルボン酸の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、酸化反応によって、不飽和カルボン酸を得る為の触媒に関し、従来の触媒より高選択的に目的物を得ることができる触媒に関する。

背景技術

[0002] 不飽和カルボン酸を製造するために使用される触媒として数多くの触媒が提案されている。不飽和カルボン酸の中でもメタクリル酸を製造するための触媒はモリブデン、リンを主成分とするもので、ヘテロポリ酸及び／又はその塩の構造を有するものである。また、これら触媒の製造方法についても同様に数多く提案されている。

[0003] メタクリル酸製造用触媒についてはこれまで多くの提案がされている。特許文献１ではヘテロポリ酸部分中和塩の触媒前駆体を少なくとも２回、ガス流通下に３５０℃～５００℃の温度で１時間～３０時間熱処理を行い、各回の熱処理の間に触媒前駆体を２５０℃まで一旦冷却し、かつ、各回の熱処理温度の差を３０℃以内とするメタクリル酸製造用触媒が提案されている。

[0004] 特許文献２には、触媒原料を少なくとも２つに分けて、調合槽と混合槽とが異なることを特徴とするメタクリル酸製造用触媒の製造法が提案されている。特許文献３ではＸ線回折測定における２θ＝１０．７±０．３°の回折線強度に対する２θ＝１９．１±０．３°の回折線強度の比率に着目した技術が開示されている。その他、非特許文献１ではヘテロポリ酸触媒の昇温還元測定により得られる触媒の水素消費量と反応成績に関して記載されている。

[0005] これら公知技術について、特許文献１では２段階の焼成工程を経るため、経済的ではなく、安定した触媒の製造方法に懸念がある。特許文献２では調合槽と混合槽を２つに分けていることから作業効率及び安定した触媒の製造方法に懸念がある。特許文献３ではメタクリル酸の収率において更なる改善

が求められている。非特許文献１ではヘテロポリ酸触媒の最適な昇温還元測定により得られる触媒の水素消費量について明らかになっていない。また特許文献１から３のようにして得られた触媒は反応成績がまだ十分ではなく、工業触媒としての使用に際しては更に改良が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開２０００－２１０５６６号公報

特許文献2：国際公開第２０１５／０３７６１１号

特許文献3：日本国特許第６６２８３８６号公報

特許文献4：日本国特開２０１２－１１５８２５号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Ｍｏｌｅｃｕｌａｒ　Ｃａｔａｌｙｓｉｓ　４３８（２０１７）４７－５４

非特許文献2：田中庸裕、山下弘巳著　「固体表面キャラクタリタゼーションの実際」講談社サイエンティフィク、２０１５年７月３０日、Ｐ１４２～Ｐ１４５

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008]　本発明の目的は、優れた選択率で不飽和カルボン酸を安定して製造できる触媒を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009]　本発明者等は前記課題を解決すべく鋭意検討の結果、モリブデン、銅及びバナジウムを必須成分とし、昇温還元測定により得られるＴＰＲスペクトルにおいて触媒の水素消費量（Ｌ）が１．３０ｍｍｏｌ／ｇ以上、１０．００ｍｍｏｌ／ｇ以下である触媒が高い不飽和カルボン酸選択率を有することを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0010]　すなわち、本発明は、以下１）～１２）に関する。

１）

モリブデン、銅及びバナジウムを必須成分として含み、昇温還元測定により得られるＴＰＲスペクトルにおいて３００℃以上５００℃以下の範囲に表れる水素消費のピークの水素消費量（Ｌ）が１．３０ｍｍｏｌ／ｇ以上１０．００ｍｍｏｌ／ｇ以下である、触媒。

２）

前記水素消費量（Ｌ）が１．４０ｍｍｏｌ／ｇ以上６．００ｍｍｏｌ／ｇ以下である、上記１）に記載の触媒。

３）

前記水素消費量（Ｌ）が１．６０ｍｍｏｌ／ｇ以上４．００ｍｍｏｌ／ｇ以下である、上記１）に記載の触媒。

４）

前記ＴＰＲスペクトルにおいて５００℃以上７００℃以下の範囲に表れる水素消費のピークの水素消費量（Ｈ）が１．５０ｍｍｏｌ／ｇ以上１０．０ｍｍｏｌ／ｇ以下である、上記１）から３）のいずれか一項に記載の触媒。

５）

前記水素消費量（Ｈ）／前記水素消費量（Ｌ）が１．０以上３．８以下である、上記４）に記載の触媒。

６）

更に砒素を必須成分として含む、上記１）から５）のいずれか一項に記載の触媒。

７）

触媒活性成分が下記式（１）で表される組成を有する、上記１）から６）のいずれか一項に記載の触媒。

$Mo_{10}V_{a1}P_{b1}Cu_{c1}As_{d1}X_{e1}Y_{f1}O_{g1}$ （１）

（式中、Ｍｏ、Ｖ、Ｐ、Ｃｕ、Ａｓ及びＯは、それぞれモリブデン、バナジ

ウム、リン、銅、砒素及び酸素を表す。ＸはＡｇ、Ｍｇ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｂ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｐｂ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｓｂ、Ｃｒ、Ｒｅ、Ｂｉ、Ｗ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｅ及びＴｈからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を表す。ＹはＫ、Ｒｂ、Ｃｓ及びＴｌからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を表す。ａ１、ｂ１、ｃ１、ｄ１、ｅ１、ｆ１及びｇ１は、各元素の原子比を表し、ａ１は０．１≦ａ１≦６、ｂ１は０≦ｂ１≦６、ｃ１は０＜ｃ１≦３、ｄ１は０＜ｄ１＜３、ｅ１は０≦ｅ１≦３、ｆ１は０≦ｆ１≦３、ｇ１は他の元素の原子価ならびに原子比により定まる値である。）

８）

前記（１）で表される組成を有する触媒活性成分が下記式（ｌ）の関係を満たす、上記７）に記載の触媒。

０．６　≦　ａ１／ｃ１　≦　１．７・・・（ｌ）

９）

前記（１）で表される組成を有する触媒活性成分が下記式（ｌｌ）の関係を満たす、上記７）又は８）に記載の触媒。

－０．５　≦　（ａ１－ｃ１）／ｄ１　≦　０．４・・・（ｌｌ）

１０）

不活性担体に触媒活性成分が担持された上記１）から９）のいずれか一項に記載の触媒。

１１）

前記不活性担体がシリカ及び／又はアルミナである、上記１０）に記載の触媒。

１２）

触媒が不飽和カルボン酸化合物の製造用である、上記１）から１１）のいずれか一項に記載の触媒。

１３）

上記１）から１２）のいずれか一項に記載の触媒を用いた不飽和カルボン酸化合物の製造方法。

１４）

不飽和カルボン酸化合物がメタクリル酸である上記１３）に記載の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、モリブデン、銅及びバナジウムを必須成分とする高選択率で目的物を得ることができる触媒の提供が可能である。従ってそれを用いた気相接触酸化反応では、より高選択率かつ安定に目的物を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例１の触媒の水素消費量測定における測定データを示すグラフである。

[図2]比較例１の触媒の水素消費量測定における測定データを示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0013] ［触媒（Ａ）について］

本発明の触媒は、モリブデン、銅及びバナジウムを必須成分として含む複合酸化物触媒であり、かつ昇温還元測定により得られるＴＰＲスペクトルにおいて３００℃以上５００℃以下の範囲に表れる水素消費のピークの水素消費量（Ｌ）が１．３０ｍｍｏｌ／ｇ以上１０．００ｍｍｏｌ／ｇ以下であることを特徴とする。なお、本明細書において、上記構成を有する触媒を触媒（Ａ）と記載する。

[0014] 上記触媒（Ａ）において昇温還元測定による触媒の水素消費量（Ｌ）の上限は１０．００ｍｍｏｌ／ｇであり、また更に好ましい順に９．００ｍｍｏ

ｌ／ｇ、８．００ｍｍｏｌ／ｇ、７．００ｍｍｏｌ／ｇ、６．００ｍｍｏｌ／ｇ、５．００ｍｍｏｌ／ｇ、４．００ｍｍｏｌ／ｇ、３．００ｍｍｏｌ／ｇ、２．２０ｍｍｏｌ／ｇであり、特に好ましくは２．００ｍｍｏｌ／ｇ以下である。

また水素消費量（Ｌ）の下限は１．３０ｍｍｏｌ／ｇであり、また更に好ましい順に１．４０ｍｍｏｌ／ｇ、１．５０ｍｍｏｌ／ｇ、１．６０ｍｍｏｌ／ｇ、１．７０ｍｍｏｌ／ｇ、１．７５ｍｍｏｌ／ｇである。触媒（Ａ）の水素消費量（Ｌ）として特に好ましくは、１．６０ｍｍｏｌ／ｇ以上４．００ｍｍｏｌ／ｇ以下であり、最も好ましくは１．７５ｍｍｏｌ／ｇ以上２．００ｍｍｏｌ／ｇ以下である。上記水素消費量（Ｌ）は触媒の酸化還元特性を示すパラメータであり、目的化合物への選択率に影響を与えると考えられる。具体的には水素消費量（Ｌ）が１０．００ｍｍｏｌ／ｇを超える場合、目的化合物が過剰に酸化されることで、選択率が低下すると考えられる。一方水素消費量（Ｌ）が１．３０ｍｍｏｌ／ｇ未満の場合、目的化合物への反応が十分に進行せず、目的反応以外の副反応が進行することで、選択率が低下すると考えられる。

[0015] 本発明の触媒の一例を昇温還元（例えば「ＢＥＬ－ＣＡＴ ＩＩ」、マイクロトラック・ベル社製等で測定可能）にて測定すると、３００℃以上５００℃以下の範囲に１つの水素消費のピーク（この水素消費量の値を水素消費量（Ｌ）と表記する）を有しており、５００℃以上７００℃以下の範囲に１つのピーク（この水素消費量の値を水素消費量（Ｈ）と表記する）を有していた。ＴＰＲスペクトルは水素消費量を示すため、スペクトルは負のピークとして記録される。この例では水素消費量（Ｌ）のピークの頂点は４５０℃付近に存在し、水素消費量（Ｈ）のピークの頂点は６００℃付近に存在した。本発明における水素消費量とは３００℃以上５００℃以下の範囲に存在するピークの面積である水素消費量（Ｌ）を意味するものとする。なお、水素消費量を正確に測定するために、ベースライン補正をかける。ベースライン補正の方法は、ピークの始点と終点を用いる当業者に公知の方法で良い。例え

ば、図１では、１００℃の点と４５０℃から６００℃の間の最上点を結ぶことでつくる直線をベースラインとして、補正をかける方法である。

なお触媒の水素消費量を調整する方法としては、組成変更、焼成時間、焼成雰囲気、スラリー乾燥体を成型する際のバインダー、等があげられるが、特に組成を変更する方法、及び焼成温度を上げ、又は焼成時間を延ばす方法が効果的である。

例えば、焼成温度としては、同一組成であっても１０℃～４０℃焼成温度を上げることで、水素消費量（Ｌ）を１．００～５．００ｍｍｏｌ／ｇ程度上げることができる。また同様に焼成時間を１～３時間程度短くすることで、水素消費量（Ｌ）を１．００～５．００ｍｍｏｌ／ｇ程度上げることができる。

[0016] 水素消費量（Ｈ）については、１．５０ｍｍｏｌ／ｇ以上１０．０ｍｍｏｌ／ｇ以下である場合が好ましく、更に好ましくは２．００ｍｍｏｌ／ｇ以上８．００ｍｍｏｌ／ｇ以下であり、特に好ましくは３．００ｍｍｏｌ／ｇ以上７．００ｍｍｏｌ／ｇ以下であり、特に更に好ましくは３．５０ｍｍｏｌ／ｇ以上６．００ｍｍｏｌ／ｇ以下であり、最も好ましくは３．５０ｍｍｏｌ／ｇ以上５．００ｍｍｏｌ／ｇである。

また、水素消費量（Ｌ）と水素消費量（Ｈ）との間に一定の関係がある場合、本発明の触媒の特に好ましい態様である。例えば、水素消費量（Ｈ）／水素消費量（Ｌ）が１．０以上３．８以下である場合が好ましく、１．５以上３．５以下である場合がより好ましく、２．０以上３．２以下である場合が特に好ましく、２．０以上２．３以下である場合が最も好ましい。

[0017] 触媒（Ａ）の触媒活性成分の好ましい組成は、下記一般式（１）で表される。

［化１］

$Mo_{10}V_{a1}P_{b1}Cu_{c1}As_{d1}X_{e1}Y_{f1}O_{g1}$ （１）

ここで、Ｍｏ、Ｖ、Ｐ、Ｃｕ、Ａｓ及びＯは、それぞれモリブデン、バナジウム、リン、銅、砒素及び酸素を表す。ＸはＡｇ（銀）、Ｍｇ（マグネシ

ウム）、Ｚｎ（亜鉛）、Ａｌ（アルミニウム）、Ｂ（ホウ素）、Ｇｅ（ゲルマニウム）、Ｓｎ（錫）、Ｐｂ（鉛）、Ｔｉ（チタン）、Ｚｒ（ジルコニウム）、Ｓｂ（アンチモン）、Ｃｒ（クロム）、Ｒｅ（レニウム）、Ｂｉ（ビスマス）、Ｗ（タングステン）、Ｆｅ（鉄）、Ｃｏ（コバルト）、Ｎｉ（ニッケル）、Ｃｅ（セリウム）及びＴｈ（トリウム）からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を表す。ＹはＫ（カリウム）、Ｒｂ（ルビジウム）、Ｃｓ（セシウム）及びＴｌ（タリウム）からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を表す。ａ１、ｂ１、ｃ１、ｄ１、ｅ１、ｆ１及びｇ１は、各元素の原子比を表し、ａ１は０．１≦ａ１≦６、ｂ１は０≦ｂ１≦６、ｃ１は０＜ｃ１≦３、ｄ１は０＜ｄ１＜３、ｅ１は０≦ｅ１≦３、ｆ１は０≦ｆ１≦３、ｇ１は他の元素の原子価ならびに原子比により定まる値である。また本発明における組成は活性成分を意味し、不活性担体としては炭化珪素、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、ムライト、アランダム、ステアタイト等を用いることができる。

[0018] 上記式（１）の組成において、Ｘとして好ましいものは、Ｚｎ、Ａｇ、Ｆｅ、Ｓｂであり、更に好ましくはＡｇ、Ｆｅ、Ｓｂであり、特に好ましくはＦｅ、Ｓｂであり、最も好ましくはＳｂである。

[0019] 上記式（１）の組成において、Ｙとして好ましいものは、Ｋ、Ｒｂ、Ｃｓであり、更に好ましくは、Ｋ、Ｃｓであり、最も好ましくはＣｓであるが、Ｙ成分を含まない触媒は特に本発明の効果が顕著に表れる傾向にある。

[0020] 上記式（１）の組成において、ａ１～ｇ１の好ましい範囲は以下である。

ａ１の下限は好ましい順に、０．２、０．２５、０．３、０．３５であり、最も好ましくは０．４である。ａ１の上限は望ましい順に、５、３、２、１、０．８、０．７、０．６２であり、最も好ましくは０．６である。すなわちａ１の最も好ましい範囲は、０．４≦ａ１≦０．６である。

ｂ１の下限は好ましい順に、０、０．１、０．３、０．５、０．７、０．９、１．０、であり、最も好ましくは１．０５である。ｂ１の上限は好ましい順に、５、４、３、２であり、最も好ましくは１．５である。すなわちｂ

１の最も好ましい範囲は、１．０５≦ｂ１≦１．５である。

ｃ１の下限は好ましい順に、０．１、０．２、０．３であり、最も好ましくは０．４である。ｃ１の上限は好ましい順に、２、１．５、１．２、１．０、０．８であり、最も好ましくは０．６である。すなわちｃ１の最も好ましい範囲は、０．４≦ｃ１≦０．６である。

ｄ１の下限は好ましい順に、０、０．１、０．２、０．３、０．４であり、最も好ましくは０．４５である。ｄ１の上限は好ましい順に、２、１．５、１．２、１．０、０．８であり、最も好ましくは０．５５である。すなわちｄ１の最も好ましい範囲は、０．４５≦ｄ１≦０．５５である。

ｅ１の上限は好ましい順に、２、１．５、１、０．５、０．１、０．０６であり、最も好ましくは０．０６５である。なおｅ１の下限は０であり、Ｘは含有しない、すなわちｅ１＝０が触媒（Ａ）の最も好ましい組成である。

ｆ１の上限は好ましい順に、２、１．５、１、０．５、０．１、最も好ましくは０．０５である。なおｆ１の下限は０であり、Ｙは含有しない、すなわちｆ１＝０が触媒（Ａ）の最も好ましい組成である。

[0021] 前記式（１）において、ａ１とｃ１の関係が上記式（Ｉ）を満たす場合、触媒（Ａ）として特に好ましい触媒組成である。

ａ１／ｃ１の上限は好ましい順に１．６５、１．６、１．５５、１．５、１．４５、１．４、１．３５であり、特に好ましくは１．３である。また下限としては好ましい順に、０．６５、０．７、０．７５、０．８であり、特に好ましくは０．８５である。従って、ａ１／ｃ１の最も好ましい範囲は、０．８５≦ａ１／ｃ１≦１．３である。

前記式（１）において、ａ１、ｃ１、ｄ１の関係が上記式（ＩＩ）を満たす場合、触媒（Ａ）として特に好ましい触媒組成である。

（ａ１－ｃ１）／ｄ１の上限は好ましい順に０．３８、０．３７、０．３５、０．３４であり、特に好ましくは０．３３である。また下限としては好ましい順に、－０．４８、－０．４６、－０．４４、－０．４２、－０．４０、－０．３８であり特に好ましくは－０．３６である。従って、（ａ１－

ｃ１）／ｄ１の最も好ましい範囲は、－０．３６≦（ａ１－ｃ１）／ｄ１≦０．３３である。

[0022] ［触媒（Ａ）の製造方法］

触媒（Ａ）の製造方法は、（ａ）上記金属をそれぞれ又は複数含む化合物を水に分散し、これらの化合物の水溶液又は水分散体（以下、両者を含めてスラリー液という）を調製する工程、（ｂ）工程（ａ）で得られたスラリー液を乾燥してスラリー乾燥体を得る工程、（ｃ）工程（ｂ）で得られたスラリー乾燥体を成型する工程、（ｄ）工程（ｃ）で得られた被覆成型物を焼成する工程が含まれる。以下、工程ごとに好ましい実施形態を記載するが、本発明の実施においては、下記実施形態に限られるものではない。

[0023] 工程（ａ）は活性成分元素を含む化合物を準備する工程、それら化合物と水とを混合する工程を含む。

工程（ａ）においては本発明の触媒の必須の活性成分元素及び任意の活性成分元素を含む化合物を用いる。前記化合物を例示すると、活性成分元素の塩化物、硫酸塩、硝酸塩、酸化物又は酢酸塩等が挙げられる。好ましい化合物をより具体的に例示すると硝酸コバルト等の硝酸塩、酢酸銅等の酢酸塩、酸化モリブデン、五酸化バナジウム、酸化銅、三酸化アンチモン、酸化セリウム、酸化亜鉛又は酸化ゲルマニウム等の酸化物、正リン酸、リン酸、硼酸、リン酸アルミニウム又は１２タングストリン酸等の酸（又はその塩）等が挙げられるが、これらに限られない。これら活性成分を含む化合物は単独で使用してもよいし、２種以上を混合して使用してもよい。工程（ａ）では、各活性成分を含む化合物と水とを均一に混合し、スラリー液を得る。前記スラリー液においては、全ての成分が水に溶解している必要は無く、その一部または全体が懸濁状態であっても差し支えない。スラリー液における水の使用量は、用いる化合物の全量を完全に溶解できるか、または均一に混合できる量であれば特に制限はない。工程（ｂ）における乾燥方法や乾燥条件を勘案して、水の使用量を適宜決定すれば良い。通常、水の量はスラリー液調製用化合物の合計質量１００部に対して、２００～２０００部程度である。水

の量は多くてもよいが、多過ぎると工程（ｂ）の乾燥工程のエネルギーコストが高くなり、又完全に乾燥できない場合も生ずるなどのデメリットが多い。

[0024] 本発明において、工程（ａ）において用いられる攪拌機の攪拌翼の形状は特に制約はなく、プロペラ翼、タービン翼、パドル翼、傾斜パドル翼、スクリュー翼、アンカー翼、リボン翼、大型格子翼などの任意の攪拌翼を１段あるいは上下方向に同一翼または異種翼を２段以上で使用することができる。また、反応槽内には必要に応じてバッフル（邪魔板）を設置しても良い。

[0025] 工程（ｂ）では工程（ａ）で得られたスラリー液を完全に乾燥させる。前記乾燥の方法には特に制約はないが、例えばドラム乾燥、凍結乾燥、噴霧乾燥、蒸発乾固などが挙げられる。これらのうち本発明においては、スラリー液を短時間に粉末又は顆粒に乾燥することができる噴霧乾燥が好ましい。噴霧乾燥の乾燥温度はスラリー液の濃度、送液速度等によって異なるが、概ね乾燥機の出口における温度が７０～１５０℃である。

[0026] 工程（ｃ）は工程（ｂ）で得られたスラリー乾燥体を焼成する工程（本工程は必須ではない）、スラリー乾燥体を添加剤と混合する工程、スラリー乾燥体又はスラリー乾燥体と添加剤の混合物を成型する工程を含む。

工程（ｃ）では工程（ｂ）で得られたスラリー乾燥体を成型する。なお、スラリー乾燥体を２５０℃から３５０℃程度で焼成してから成型すると、機械的強度や触媒性能が向上する場合があるので、成型前にスラリー乾燥体を焼成してもよい。成型方法は特に制約はなく、酸化反応において反応ガスの圧力損失を小さくするために、スラリー乾燥体を柱状物、錠剤、リング状、球状等に成型する他、不活性担体にスラリー乾燥体を被覆してもよい。このうち選択性の向上や反応熱の除去が期待できることから、不活性担体にスラリー乾燥体を被覆し、被覆触媒とするのが好ましい。この被覆工程は以下に述べる転動造粒法が好ましい。この方法は、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、容器内の担体を自転運動と公転運動の繰返しにより激しく攪拌させ

、ここにバインダーと工程（ｂ）で得られたスラリー乾燥体並びにこれらに、必要により、他の添加剤例えば成型助剤、強度向上剤を添加した被覆用混合物を担体に被覆する方法である。バインダーの添加方法は、１）前記被覆用混合物に予め混合しておく、２）被覆用混合物を固定容器内に添加するのと同時に添加、３）被覆用混合物を固定容器内に添加した後に添加、４）被覆用混合物を固定容器内に添加する前に添加、５）被覆用混合物とバインダーをそれぞれ分割し、２）～４）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、例えば被覆用混合物の固定容器壁への付着、被覆用混合物同士の凝集がなく担体上に所定量が担時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。バインダーは水／または１気圧以下での沸点が１５０℃以下の有機化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種／またはそれらの水溶液であることが好ましい。水以外のバインダーの具体例としてはメタノール、エタノール、プロパノール類、ブタノール類等のアルコール、好ましくは炭素数１～４のアルコール、エチルエーテル、ブチルエーテル又はジオキサン等のエーテル、酢酸エチル又は酢酸ブチル等のエステル、アセトン又はメチルエチルケトン等のケトン等並びにそれらの水溶液が挙げられ、特にエタノールが好ましい。バインダーとしてエタノールを使用する場合、エタノール／水＝１０／０～０／１０（質量比）、好ましくは水と混合し９／１～１／９（質量比）とすることが好ましい。これらバインダーの使用量は、被覆用混合物１００質量部に対して通常２～６０質量部、好ましくは１０～５０質量部である。

[0027] 上記被覆における不活性担体の具体例としては、炭化珪素、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、ムライト、アランダム、ステアタイト等が挙げられ、好ましくは炭化珪素、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、ステアタイト、更に好ましくはアルミナ、シリカ、シリカアルミナである。担体の直径としては１～１５ｍｍ、好ましくは２．５～１０ｍｍの球形担体等が挙げられる。担体中の当該成分は９０質量％以上が好ましく、更に好ましくは９５質量％以上である。これら担体は通常は１０～７０％の空孔率を有するものが

用いられる。担体と被覆用混合物の割合は通常、被覆用混合物／（被覆用混合物＋担体）＝１０～７５質量％、好ましくは１５～６０質量％となる量を使用する。被覆用混合物の割合が大きい場合、被覆触媒の反応活性は大きくなるが、機械的強度が小さくなる傾向にある。逆に、被覆用混合物の割合が小さい場合、機械的強度は大きいが、反応活性は小さくなる傾向がある。なお、前記において、必要により使用する成型助剤としては、シリカゲル、珪藻土、アルミナ粉末等が挙げられる。成型助剤の使用量は、触媒活性成分固体１００質量部に対して通常１～６０質量部である。また、更に必要により触媒活性成分及び反応ガスに対して不活性な無機繊維（例えば、セラミックス繊維又はウィスカー等）を強度向上剤として用いることは、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、触媒活性成分固体１００質量部に対して通常１～３０質量部である。また本発明における不活性担体とは原料及び生成物に活性を持たない担体であり、例えば一般的に公知である反応条件におけるメタクロレインの転化率が３．０％以下であることが挙げられる。

[0028] 工程（ｄ）では工程（ｃ）で得られた成型された工程（ｂ）の乾燥体又は被覆触媒を焼成する。前記乾燥体又は被覆触媒はそのまま触媒として接触気相酸化反応に供することもできるが、焼成すると構造が安定すること、また、触媒性能が向上することから、焼成することが好ましい。また、焼成温度が高すぎるとヘテロポリ酸が分解し、触媒性能が低下することがあるため、焼成温度は通常１００～４００℃、好ましくは２５０℃～３８０℃、更に好ましくは２７０℃～３６０℃、特に好ましくは２９０℃～３４０℃である。焼成時間は短すぎるとヘテロポリ酸の構造が不安定となって触媒性能が低下することが懸念され、長すぎると触媒の製造効率が低下する。通常の焼成時間は１～２０時間である。なお、焼成は、通常空気雰囲気下に行われるが、窒素のような不活性ガス雰囲気下もしくはエタノールのような還元ガス雰囲気で行ってもよい。不活性ガスもしくは還元ガス雰囲気下での焼成後に必要に応じて更に空気雰囲気下で焼成を行ってもよい。上記のようにして得られ

た焼成後の被覆触媒全体に対する活性成分の割合は、１０～６０質量％である。

[0029] 上記の本発明の触媒の製造法により得られた本発明の触媒は、不飽和アルデヒドを分子状酸素により気相接触酸化して不飽和カルボン酸を得る反応において用いられる。中でもメタクロレインを気相接触酸化することによるメタクリル酸の製造に好適に用いられる。

[0030] 気相接触酸化反応には分子状酸素又は分子状酸素含有ガスが使用される。メタクロレイン等の不飽和アルデヒドに対する分子状酸素の使用割合は、モル比で０．５～２０の範囲が好ましく、特に１～１０の範囲が好ましい。例えば、反応を円滑に進行させることを目的として、原料ガス中に水をメタクロレインに対しモル比で１～２０の範囲で添加することが好ましい。原料ガスは酸素、必要により水（通常水蒸気として含む）の他に窒素、炭酸ガス、飽和炭化水素等の反応に不活性なガス等を含んでいてもよい。

[0031] また、原料となる不飽和アルデヒドは、その原料であるアルケン化合物、アルコール化合物、エーテル化合物を酸化して得られた不飽和アルデヒドを含むガスをそのまま用いてもよい。メタクロレインの場合はイソブチレン、第三級ブタノール、及びメチルターシャリーブチルエーテルを酸化して得られたメタクロレインを含むガスをそのまま供給してもよい。

[0032] 気相接触酸化反応における反応温度は通常２００～４００℃、好ましくは２６０～３６０℃、原料ガスの供給量は空間速度（ＳＶ）にして、通常１００～６０００ｈｒ$^{-1}$、好ましくは３００～３０００ｈｒ$^{-1}$である。また、気相接触酸化反応は加圧下または減圧下でも可能であるが、一般的には大気圧付近の圧力が適している。

[0033] また、本発明の触媒を使用して不飽和カルボン酸を製造する際、プロピレン、イソブチレン、t-ブチルアルコール等を原料にして対応する不飽和アルデヒドを製造する触媒に制限はないが、例えば特許文献４に記載のモリブデン、ビスマスを含む複合酸化物触媒を使用すると好ましい。

[水素消費量（Ｌ）の測定方法]

触媒の水素消費量（Ｌ）の測定方法は触媒の還元性や活性サイトの酸化還元特性を表す指標として幅広く用いられている。

一般的には、測定対象の触媒０．０１グラムから２グラムを目安に秤量し、真空脱気などの前処理を行う。

水素をアルゴンや窒素で数％程度に希釈したガスの流通下で触媒を昇温することで、触媒と水素を反応させ、各温度に対する水素の消費量を測定することで昇温還元スペクトルを得る。

昇温還元スペクトルから面積を計算し、水素消費量（Ｌ）を求める。

水素消費量（Ｌ）の測定方法としてはこれらの手法が一般的であり、より詳細には非特許文献２などを参照できる。当然のことながら、昇温還元の実験条件は科学的に妥当な条件である範囲で、測定対象の触媒の物性や測定装置の特性を鑑み、適宜設定されるものである。

なお、水素消費量（Ｈ）も、上述した水素消費量（Ｌ）の測定方法に従って得られる昇温還元スペクトルから求められる。

実施例

[0034] 以下実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例において「部」は重量部を、「％」は重量％をそれぞれ意味する。

[0035] ［実施例１］

１）触媒の調製

純水７１００部に酸化モリブデン１０００部、五酸化バナジウム３７．９１部、酸化第二銅２２．１１部、８５％の燐酸水溶液８８．０８部、及び６０％の砒酸水溶液９８．６０部を添加し、９２℃で１０時間加熱攪拌して赤褐色の透明溶液を得た。続いて、この溶液を噴霧乾燥しスラリー乾燥体を得た。原料仕込み量から求めた、触媒活性成分固体の組成は、

Ｍｏ－１０、Ｖ－０．６、Ｐ－１．１、Ａｓ－０．６、Ｃｕ－０．４である。

次いで得られたスラリー乾燥体２１４部、強度向上材（アルミナ－シリカ

繊維）２９．８部を均一に混合して、球状多孔質アルミナ担体（粒径３．５ｍｍ）２００部に９０％エタノール水溶液約３０部をバインダーとして被覆成型した。次いで得られた成型物を空気流通下において３１０℃で６時間かけて焼成を行い本発明の触媒（被覆触媒）を得た。

[0036] ２）メタクリル酸の製造

得られた本発明の被覆触媒４０．２ｍｌを内径１８．４ｍｍのステンレス反応管に充填し、原料ガス（組成（モル比）；メタクロレイン：酸素：水蒸気：窒素＝１：２：４：１８．６）、空間速度（ＳＶ）９００ｈｒ－１の条件で、メタクロレインの酸化反応を実施した。反応浴温度を２９０℃から３３０℃の間に調整し、メタクロレイン転化率７７ｍｏｌ％の時のメタクリル酸選択率を算出した。

なお転化率、選択率は次の通りに定義される。

転化率＝反応したメタクロレインのモル数／供給したメタクロレインのモル数×１００

選択率＝生成したメタクリル酸のモル数／反応したメタクロレインのモル数×１００

[0037] ３）水素消費量測定

得られた触媒の水素消費量（Ｌ）の評価は、次の装置および条件で行った。

使用装置：（マイクロトラック・ベル社製ＢＥＬ－ＣＡＴＩＩ）

試料重量：０．０８ｇ

測定の前処理：ヘリウムを３００℃、５０ｍｌ／ｍｉｎの条件下で流して１時間前処理を行う。

測定中の昇温速度：１０℃／ｍｉｎ

測定最大温度：７００℃

キャリアガス：５％水素（アルゴンで希釈した混合ガス）

キャリアガス流量：３０ｍｌ／ｍｉｎ

測定結果を表１、及び測定データを図１に示す。なお水素消費量（Ｌ）は

図１における３００℃以上５００℃以下のピーク面積を積分により求めた値である。また、水素消費量（Ｈ）（５００℃以上７００℃以下のピーク面積）も同様にして求めたところ、５．８９ｍｍｏｌ／ｇであった。また、水素消費量（Ｈ）／水素消費量（Ｌ）は２．８７であった。

[0038] ［実施例２］

純水７１００部に酸化モリブデン１０００部、五酸化バナジウム３９．１７部、酸化第二銅２４．８７部、８５％の燐酸水溶液９３．６９部、及び６０％の砒酸水溶液８２．１６部を添加し、９２℃で１０時間加熱攪拌して赤褐色の透明溶液を得た。続いて、この溶液に三酸化アンチモン７．０９部を加え、４時間加熱攪拌して濃緑色の透明溶液を得た。続いて、この溶液を噴霧乾燥しスラリー乾燥体を得た。原料仕込み量から求めた、触媒活性成分固体の組成は、Ｍｏ－１０、Ｖ－０．６、Ｐ－１．２、Ａｓ－０．５、Ｃｕ－０．５、Ｓｂ－０．１である。

次いで得られたスラリー乾燥体２１４部、強度向上材（アルミナ－シリカ繊維）２９．８部を均一に混合して、球状多孔質アルミナ担体（粒径３．５ｍｍ）２００部に９０％エタノール水溶液約３０部をバインダーとして被覆成型した。次いで得られた成型物を空気流通下において３１０℃で６時間かけて焼成を行い本発明の触媒（被覆触媒）を得た。

[0039] ［実施例３］

実施例１において五酸化バナジウム３７．９１部を３１．５９部、酸化第二銅２２．１１部を２７．６３部、８５％の燐酸水溶液８８．０８部を９６．０９部、６０％の砒酸水溶液９８．６０部を８２．１６部にした以外は実施例１と同様の方法で触媒を調製した。原料仕込み量から求めた、触媒活性成分固体の組成は、Ｍｏ－１０、Ｖ－０．５、Ｐ－１．２、Ａｓ－０．５、Ｃｕ－０．５である。なお、実施例１と同様の方法に従って水素消費量測定を測定したところ、実施例３の触媒の水素消費量（Ｈ）は４．２１ｍｍｏｌ／ｇであり、水素消費量（Ｈ）／水素消費量（Ｌ）は２．１４であった。

[0040] ［実施例４］

実施例１において五酸化バナジウム３７．９１部を３１．５９部、酸化第二銅２２．１１部を２７．６３部、６０％の砒酸水溶液９８．６０部を８２．１６部にした以外は実施例１と同様の方法で触媒を調製した。原料仕込み量から求めた、触媒活性成分固体の組成は、Ｍｏ－１０、Ｖ－０．５、Ｐ－１．１、Ａｓ－０．５、Ｃｕ－０．５である。なお、実施例１と同様の方法に従って水素消費量測定を測定したところ、実施例４の触媒の水素消費量（Ｈ）は３．８９ｍｍｏｌ／ｇであり、水素消費量（Ｈ）／水素消費量（Ｌ）は２．０６であった。

[0041] ［実施例５］

実施例１において焼成時間を６時間から４時間にした以外は実施例１と同様の方法で触媒を調製した。

[0042] ［実施例６］

実施例２において焼成時間を６時間から４時間にした以外は実施例２と同様の方法で触媒を調製した。なお、実施例１と同様の方法に従って水素消費量測定を測定したところ、実施例６の触媒の水素消費量（Ｈ）は４．１１ｍｍｏｌ／ｇであり、水素消費量（Ｈ）／水素消費量（Ｌ）は２．４０であった。

[0043] ［実施例７］

純水７１００部に酸化モリブデン１０００部、五酸化バナジウム３１．５９部、酸化第二銅１１．０５部、８５％の燐酸水溶液８０．０７部、及び６０％の砒酸水溶液８２．１６部を添加し、９２℃で１０時間加熱攪拌して赤褐色の透明溶液を得た。続いて、この溶液に三酸化アンチモン１０．１３部を加え、４時間加熱攪拌して濃緑色の透明溶液を得た。続いて、この溶液を噴霧乾燥しスラリー乾燥体を得た。原料仕込み量から求めた、触媒活性成分固体の組成は、Ｍｏ－１０、Ｖ－０．５０、Ｐ－１．０、Ａｓ－０．５０、Ｃｕ－０．２０、Ｓｂ－０．１０である。

次いで得られたスラリー乾燥体２１４部、強度向上材（アルミナ－シリカ繊維）２９．８部を均一に混合して、球状多孔質アルミナ担体（粒径３．５

ｍｍ）２００部に９０％エタノール水溶液約３０部をバインダーとして被覆成型した。次いで得られた成型物を空気流通下において３４０℃で４時間かけて焼成を行い本発明の触媒（被覆触媒）を得た。

[0044] ［実施例８］

純水７１００部に酸化モリブデン１０００部、五酸化バナジウム３１．５９部、酸化第二銅２７．６３部、８５％の燐酸水溶液９２．０９部、及び６０％の砒酸水溶液９０．３８部を添加し、９２℃で１０時間加熱攪拌して赤褐色の透明溶液を得た。続いて、４時間加熱攪拌して濃緑色の透明溶液を得た。続いて、この溶液を噴霧乾燥しスラリー乾燥体を得た。原料仕込み量から求めた、触媒活性成分固体の組成は、Ｍｏ－１０、Ｖ－０．５０、Ｐ－１．１５、Ａｓ－０．５５、Ｃｕ－０．５０である。

次いで得られたスラリー乾燥体２１４部、強度向上材（アルミナ－シリカ繊維）２９．８部を均一に混合して、球状多孔質アルミナ担体（粒径３．５ｍｍ）２００部に９０％エタノール水溶液約３０部をバインダーとして被覆成型した。次いで得られた成型物を空気流通下において３４０℃で４時間かけて焼成を行い本発明の触媒（被覆触媒）を得た。なお、実施例１と同様の方法に従って水素消費量測定を測定したところ、実施例８の触媒の水素消費量（Ｈ）は４．２６ｍｍｏｌ／ｇであり、水素消費量（Ｈ）／水素消費量（Ｌ）は１．９０であった。

[0045] ［比較例１］

実施例１において五酸化バナジウム３７．９１部を４４．２３部、酸化第二銅２２．１１部を１１．０５部、６０％の砒酸水溶液９８．６０部を８２．１６部、焼成時間を６時間から４時間にした以外は実施例１と同様の方法で触媒を調製した。原料仕込み量から求めた、触媒活性成分固体の組成は、Ｍｏ－１０、Ｖ－０．７、Ｐ－１．１、Ａｓ－０．５、Ｃｕ－０．２である。なお、実施例１と同様の方法に従って水素消費量測定を測定したところ、比較例１の触媒の水素消費量（Ｈ）は５．１ｍｍｏｌ／ｇであり、水素消費量（Ｈ）／水素消費量（Ｌ）は３．９５であった。

[0046] 実施例１と同様の方法に従って、実施例２～８および比較例１の触媒を使用したメタクリル酸の製造、および当該触媒の水素消費量（Ｌ）の測定を行った。これらの結果を、実施例１の触媒の結果と併せて表１に示す。また、参考のために比較例１の測定データを図２に示す。

[0047] [表1]

	メタクリル酸　選択率 (mol%)	水素消費量(L) (mmol/g)
実施例１	88.8	2.05
実施例２	88.2	2.14
実施例３	89.7	1.97
実施例４	89.1	1.89
実施例５	88.5	2.01
実施例６	88.6	1.71
実施例７	87.9	1.66
実施例８	87.8	2.24
比較例１	86.2	1.29

[0048] 表１において明らかな通り、実施例の本発明の触媒はメタクリル酸選択率が比較例の触媒に比較して高い。

[0049] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本願は、２０２１年１月２７日付で出願された日本国特許出願（特願２０２１－１０８９０）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0050] 本発明は、モリブデン、銅及びバナジウムを必須成分とする高選択率で目的物を得ることができる触媒を提供する。従ってそれを用いた気相接触酸化反応では、より高選択率、高収率かつ安定に目的物を得ることができる。

請求の範囲

[請求項1] モリブデン、銅及びバナジウムを必須成分として含み、昇温還元測定により得られるＴＰＲスペクトルにおいて３００℃以上５００℃以下の範囲に表れる水素消費のピークの水素消費量（Ｌ）が１．３０ｍｍｏｌ／ｇ以上１０．００ｍｍｏｌ／ｇ以下である、触媒。

[請求項2] 前記水素消費量（Ｌ）が１．４０ｍｍｏｌ／ｇ以上６．００ｍｍｏｌ／ｇ以下である、請求項１に記載の触媒。

[請求項3] 前記水素消費量（Ｌ）が１．６０ｍｍｏｌ／ｇ以上４．００ｍｍｏｌ／ｇ以下である、請求項１に記載の触媒。

[請求項4] 前記ＴＰＲスペクトルにおいて５００℃以上７００℃以下の範囲に表れる水素消費のピークの水素消費量（Ｈ）が１．５０ｍｍｏｌ／ｇ以上１０．０ｍｍｏｌ／ｇ以下である、請求項１から３のいずれか一項に記載の触媒。

[請求項5] 前記水素消費量（Ｈ）／前記水素消費量（Ｌ）が１．０以上３．８以下である、請求項４に記載の触媒。

[請求項6] 更に砒素を必須成分として含む、請求項１から５のいずれか一項に記載の触媒。

[請求項7] 触媒活性成分が下記式（１）で表される組成を有する、請求項１から６のいずれか一項に記載の触媒。

$$Mo_{10}V_{a1}P_{b1}Cu_{c1}As_{d1}X_{e1}Y_{f1}O_{g1} \quad (1)$$

（式中、Ｍｏ、Ｖ、Ｐ、Ｃｕ、Ａｓ及びＯは、それぞれモリブデン、バナジウム、リン、銅、砒素及び酸素を表す。ＸはＡｇ、Ｍｇ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｂ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｐｂ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｓｂ、Ｃｒ、Ｒｅ、Ｂｉ、Ｗ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｅ及びＴｈからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を表す。ＹはＫ、Ｒｂ、Ｃｓ及びＴｌからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を表す。ａ１、ｂ１、ｃ１、ｄ１

、ｅ１、ｆ１及びｇ１は、各元素の原子比を表し、ａ１は０．１≦ａ１≦６、ｂ１は０≦ｂ１≦６、ｃ１は０＜ｃ１≦３、ｄ１は０＜ｄ１＜３、ｅ１は０≦ｅ１≦３、ｆ１は０≦ｆ１≦３、ｇ１は他の元素の原子価ならびに原子比により定まる値である。）

[請求項8] 前記（１）で表される組成を有する触媒活性成分が下記式（Ｉ）の関係を満たす、請求項７に記載の触媒。

０．６ ≦ ａ１／ｃ１ ≦ １．７・・・（Ｉ）

[請求項9] 前記（１）で表される組成を有する触媒活性成分が下記式（ＩＩ）の関係を満たす、請求項７又は８に記載の触媒。

－０．５ ≦ （ａ１－ｃ１）／ｄ１ ≦ ０．４・・・（ＩＩ）

[請求項10] 不活性担体に触媒活性成分が担持された触媒である、請求項１から９のいずれか一項に記載の触媒。

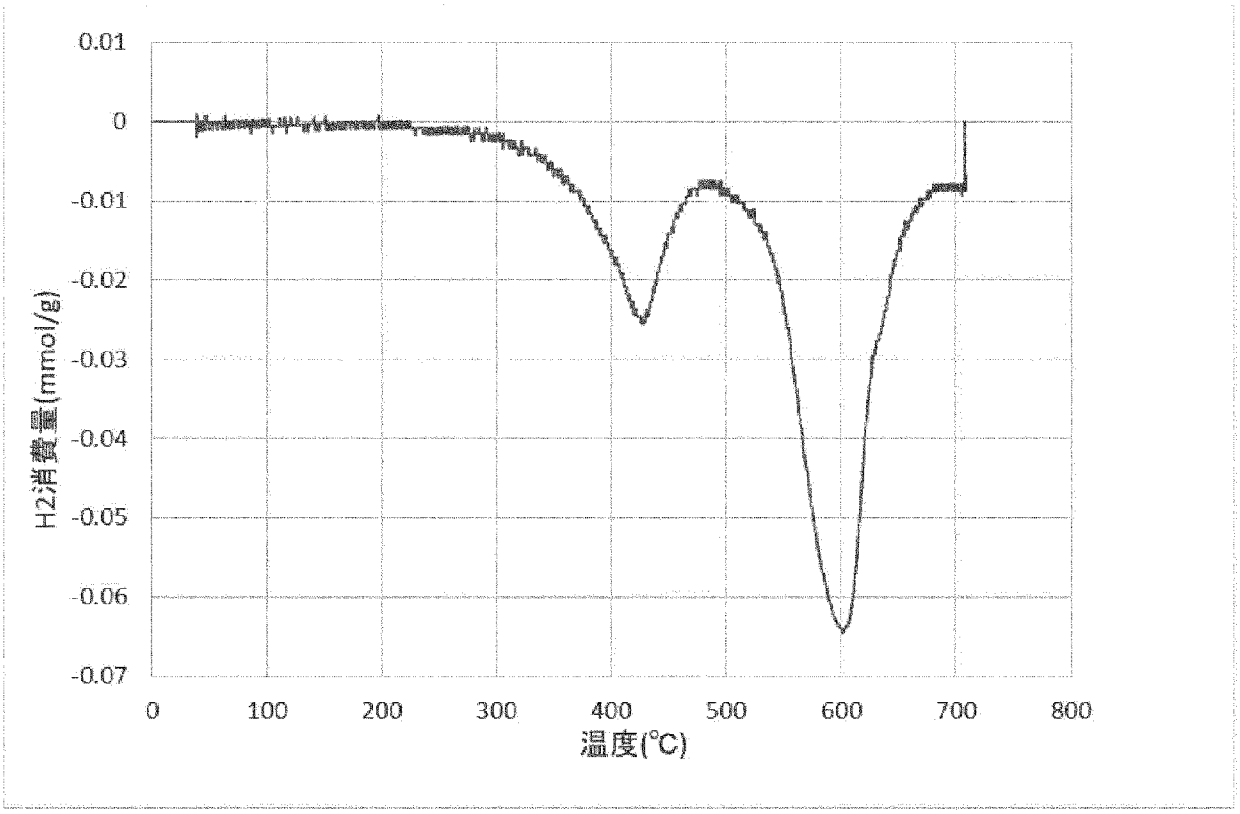
[請求項11] 前記不活性担体がシリカ及び／又はアルミナである、請求項１０に記載の触媒。

[請求項12] 触媒が不飽和カルボン酸化合物の製造用である、請求項１から１１のいずれか一項に記載の触媒。

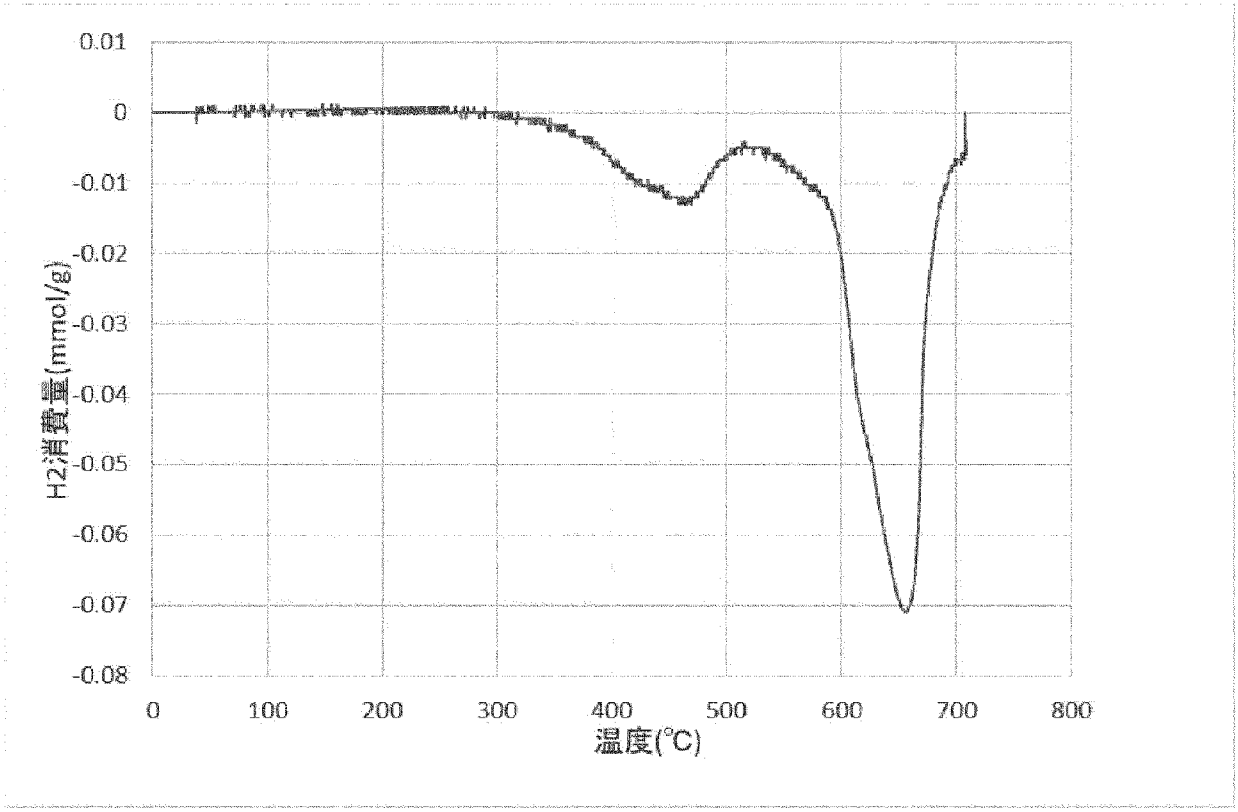
[請求項13] 請求項１から１２のいずれか一項に記載の触媒を用いた不飽和カルボン酸化合物の製造方法。

[請求項14] 不飽和カルボン酸化合物がメタクリル酸である、請求項１３に記載の製造方法。

[図1]


0.01
0
-0.01
-0.02
-0.03
-0.04
-0.05
-0.06
-0.07
H2消費量(mmol/g)
0
100
200
300
400
500
600
700
800
温度(℃)

[図2]


0.01
0
-0.01
-0.02
-0.03
-0.04
-0.05
-0.06
-0.07
-0.08
H2消費量(mmol/g)
0
100
200
300
400
500
600
700
800
温度(℃)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/002964

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 27/199(2006.01)i; ***C07C 51/235***(2006.01)i; ***C07C 57/055***(2006.01)i; *C07B 61/00*(2006.01)n
FI: B01J27/199 Z; C07C51/235; C07C57/055 B; C07B61/00 300

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)

B01J21/00-38/74; C07B61/00; C07C51/21-51/265; C07C57/055

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)

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.
X Y	WO 2019/188955 A1 (NIPPON KAYAKU KK) 03 October 2019 (2019-10-03) examples 1-7, claims, paragraphs [0010]-[0029]	1-7, 10-14 8-9
X	JP 2002-233760 A (NIPPON KAYAKU KK) 20 August 2002 (2002-08-20) comparative example 1	1-14
Y	ZHOU, L. et al. Molecular Catalysis. 29 May 2017, vol. 438, pp. 47-54, <DOI:10.1016/j.mcat.2017.04.031> p. 47, left column, second paragraph to p. 48, left column, first paragraph, p. 52, left column, second paragraph to p. 54, left column, second paragraph	8-9
A	WO 2012/102411 A2 (NIPPON KAYAKU KK) 02 August 2012 (2012-08-02) entire text	1-14
A	JP 2014-511363 A (ARKEMA FRANCE) 15 May 2014 (2014-05-15) entire text	1-14

☐ 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	Date of mailing of the international search report
14 March 2022	**29 March 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/JP2022/002964

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2019/188955 A1	03 October 2019	US 2021/0053039 A1 examples 1-7, claims, paragraphs [0012]-[0039] KR 10-2020-0138201 A	
JP 2002-233760 A	20 August 2002	US 2004/0029724 A1 comparative example 1 WO 2002/024328 A1 EP 1325780 A1 CZ 2003731 A TW 587072 B CN 1461236 A KR 10-0841594 B1 MX PA03002374 A MY 129301 A	
WO 2012/102411 A2	02 August 2012	US 2014/0024861 A1 entire text EP 2669008 A2 CN 103648641 A	
JP 2014-511363 A	15 May 2014	US 2013/0324758 A1 entire text WO 2012/101526 A1 EP 2673252 A1 CN 103328428 A SG 192141 A KR 10-2014-0015349 A BR 112013018284 B	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/002964

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B01J 27/199(2006.01)i; C07C 51/235(2006.01)i; C07C 57/055(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)n
FI: B01J27/199 Z; C07C51/235; C07C57/055 B; C07B61/00 300

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））

B01J21/00-38/74; C07B61/00; C07C51/21-51/265; C07C57/055

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	１９７１－２０２２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

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
X	WO 2019/188955 A1 (日本化薬株式会社) 03.10.2019 (2019-10-03) 実施例1-7, 特許請求の範囲, 段落0010-0029	1-7, 10-14
Y		8-9
X	JP 2002-233760 A (日本化薬株式会社) 20.08.2002 (2002-08-20) 比較例1	1-14
Y	ZHOU, L. et al., Molecular Catalysis, 2017.05.29, Vol.438, pp.47-54, <DOI:10.1016/j.mcat.2017.04.031> 第47頁左欄第2段落-第48頁左欄第1段落, 第52頁左欄第2段落-第54頁左欄第2段落	8-9
A	WO 2012/102411 A2 (日本化薬株式会社) 02.08.2012 (2012-08-02) 全文	1-14
A	JP 2014-511363 A (アルケマ フランス) 15.05.2014 (2014-05-15) 全文	1-14

☐ 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
"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	国際調査報告の発送日
14.03.2022	29.03.2022

名称及びあて先
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

権限のある職員（特許庁審査官）
佐藤　慶明 4G 1189
電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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/JP2022/002964

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2019/188955 A1	03.10.2019	US 2021/0053039 A1 実施例1-7，特許請求の範囲，段落0012-0039 KR 10-2020-0138201 A	
JP 2002-233760 A	20.08.2002	US 2004/0029724 A1 比較例1 WO 2002/024328 A1 EP 1325780 A1 CZ 2003731 A TW 587072 B CN 1461236 A KR 10-0841594 B1 MX PA03002374 A MY 129301 A	
WO 2012/102411 A2	02.08.2012	US 2014/0024861 A1 全文 EP 2669008 A2 CN 103648641 A	
JP 2014-511363 A	15.05.2014	US 2013/0324758 A1 全文 WO 2012/101526 A1 EP 2673252 A1 CN 103328428 A SG 192141 A KR 10-2014-0015349 A BR 112013018284 B	