(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
2014 年 1 月 23 日(23.01.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/014041 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 27/12 (2006.01) *C07C 51/25* (2006.01)
C07C 27/00 (2006.01) *C07C 57/05* (2006.01)
C07C 45/35 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
C07C 47/22 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/069465

(22) 国際出願日: 2013 年 7 月 18 日(18.07.2013)

(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 2012-161353 2012 年 7 月 20 日(20.07.2012) JP

(71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPONKAYAKU KABUSHIKIKAISHA) [JP/JP]; 〒1028172 東京都千代田区富士見１丁目１１番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 倉上　竜彦(KURAKAMI Tatsuhiko); 〒7578686 山口県山陽小野田市大字郡２３００ 日本化薬株式会社　厚狭工場内 Yamaguchi (JP). 松本　進(MATSUMOTO Susumu); 〒3701208 群馬県高崎市岩鼻町２３９　日本化薬株式会社内 Gunma (JP). 須藤　渥(SUDO Atsushi); 〒3701208 群馬県高崎市岩鼻町２３９　日本化薬株式会社内 Gunma (JP). 白石　一男(SHIRAISHI Kazuo); 〒3701208 群馬県高崎市岩鼻町２３９　日本化薬株式会社内 Gunma (JP). 橋場　正(HASHIBA Masashi); 〒3701208 群馬県高崎市岩鼻町２３９　日本化薬株式会社内 Gunma (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: PRODUCTION METHOD FOR UNSATURATED ALDEHYDE AND/OR UNSATURATED CARBOXYLIC ACID

(54) 発明の名称 : 不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸の製造方法

(57) **Abstract**: A method whereby a fixed bed multitubuler reaction vessel is used, propylene, etc., is gas-phase catalytic oxidized using molecular oxygen-containing gas, and acrolein, acrylic acid, etc. are produced, and for which catalyst and catalytic filler specifications are designed so as to fulfill the specific conditions of 0.5≦Cmax-Ccrs. Cmax: Starting-material conversion rate at which the yield of the target product is the greatest; Ccrs: Starting-material conversion rate when the magnitude relationship between Tin and Tout is inverted when the starting-material conversion rate is changed, when Tin is the maximum temperature for a catalyst layer (Zin) on the inlet side of the reaction vessel and Tout is the maximum temperature for a catalyst layer (Zout) on the outlet side.

(57) 要約: 固定床多管型反応器を用いて、プロピレン等を分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化して、アクロレイン、アクリル酸等を製造する方法であって、０．５≦Ｃｍａｘ－Ｃｃｒｓという特定の条件を満たすように触媒、触媒充填仕様を設計する。Ｃｍａｘ：目的生成物の収率が最大になる原料転化率、Ｃｃｒｓ：反応管の入口側の触媒層Ｚｉｎの最高温度をＴｉｎ、出口側の触媒層Ｚｏｕｔの最高温度をＴｏｕｔとし、原料転化率を変化させたときにＴｉｎとＴｏｕｔの大小関係が逆転するときの原料転化率。

WO 2014/014041 A1

明　細　書

発明の名称 ：

不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、プロピレンを分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化しアクロレインおよびアクリル酸を製造する方法、または、イソブチレン、ターシャリーブタノールを分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化してメタクロレインおよびメタクリル酸を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] プロピレン、イソブチレン、ターシャリーブタノールを原料にして対応する不飽和アルデヒド、不飽和カルボン酸を製造する方法は工業的に広く実施されているが、触媒層における局所的な高温部分（ホットスポット）の発生が大きな問題となっている。ホットスポットの発生は触媒寿命の短縮、過度の酸化反応による収率の低下、最悪の場合は暴走反応につながるため、ホットスポットを抑制する技術はいくつか提案されている。例えば特許文献１には担持量を変えて活性を調節した触媒を使用すること、触媒の焼成温度を変えて活性を調節した触媒を使用することでホットスポット温度を低下させる技術が開示されている。特許文献２には触媒の見かけ密度の比を変えることで活性を調節した触媒を使用する技術が開示されている。特許文献３には触媒成型体の不活性成分の含有量を変えるとともに、触媒成型体の占有容積、アルカリ金属の種類および／または量、触媒の焼成温度を変えることで活性を調節した触媒を使用する技術が開示されている。特許文献４には触媒成型体の占有容積を変えた反応帯を設け、すくなくとも一つの反応帯に不活性物質を混合する技術が開示されている。特許文献５には触媒の焼成温度を変えることで活性を調節した触媒を使用する技術が開示されている。特許文献６には触媒の占有容積と、焼成温度および／またはアルカリ金属の種類、量を

変えることで活性を調節した触媒を使用する技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特許第３７７５８７２号公報

特許文献2：日本国特開２００４－２２０９号公報

特許文献3：日本国特開２００１－３２８９５１号公報

特許文献4：日本国特開２００５－３２０３１５号公報

特許文献5：日本国特開平８－３０９３号公報

特許文献6：日本国特開２００１－２２６３０２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記手段をもってホットスポットの抑制をはかっても、未だ十分ではなかった。さらには工業プラントにおいて期待した触媒性能、寿命が必ずしも得られないことがあるという問題点があり改善が望まれていた。たとえば、

１）触媒の占有容積を変化させることで、活性を調節した触媒を使用する方法は、ホットスポットの抑制方法として有用な方法であるが、工業プラントには数万本の反応管が存在し、反応管内径が２０ｍｍ～３０ｍｍの場合、誤差がプラスマイナス０．２ｍｍ程度生じてしまうことがある。占有容積の小さい触媒であれば、これらの影響は無視できる程度であるが、占有容積の大きい触媒すなわち、触媒粒径が大きい触媒ではその影響は無視できなくなる場合があることが分かった。具体的には充填の際に反応管内でブリッジを形成してしまい、その修正に多大な労力を要すること、充填量、充填密度の変化により圧力損失の差が反応管ごとにばらつきやすくなり、原料ガス流量の偏在を引き起こすこと、その修正にも多大な労力を要することが挙げられる。触媒形状が球状でない場合、この問題がより顕著になることは容易に想像できる。

２）更には、工業プラントでは前述のような反応管径のばらつきのみならず

、反応器構造由来の除熱能力のばらつき、水平方向、垂直方向での熱媒温度分布、反応管ごとのガス流速分布が生じてしまうことがあり、全ての反応管内で同一の状態で触媒が使用されるということはほぼありえない。本発明者らが、工業プラントで使用された触媒を分析したところ、原料ガス入口部分の触媒が集中して劣化している反応管や、全体にわたって触媒が緩やかに劣化している反応管、さらに驚くべきことに原料ガス出口部分の触媒が入口部分の触媒よりも劣化している反応管が、見受けられた。これは、原料ガス出口側の触媒層のホットスポット温度が異常に高かった可能性を示唆しており、最悪の場合、暴走反応を引き起こす危険がある。これは、前述した工業プラントにおける反応管径のばらつき、反応器の構造由来の除熱能力のばらつき、水平方向、垂直方向での熱媒温度分布、反応管ごとのガス流速分布により、原料炭化水素の転化率が異なり、温度分布の形状が異なったことが原因と予想され、工業プラントにおいても安全に安定して長期にわたって高い収率を維持できる技術の開発が課題として挙げられた。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、工業プラントは触媒が最大収率を出す原料転化率で運転するのが好ましく、多くの反応管はその原料転化率で使用する触媒の使用上限温度を越えないように触媒が選定されるが、前述した工業プラントにおける反応条件の偏差が存在するため、全体の反応器の中にはプロピレン等の原料転化率が小さくなる反応管が存在し原料ガス出口側の触媒層Ｚｏｕｔの温度が触媒の使用上限温度を越えることがあり、結果として反応収率の不足、触媒寿命の不足、暴走反応の危険があるという事実を発見し、この解決をはかる方法として、原料ガス流れ方向に複数に形成された触媒層を設けた反応管を用いる方法において、目的生成物の収率が最大になる原料転化率と、最も反応ガス入口側にある触媒層と最も反応ガス出口側にある触媒層の各最高温度の大小関係が逆転する際の原料転化率との関係が、特定の条件を満たすように触媒、触媒充填仕様を設計することで上記課題を解決できることを見いだし、本発明を完成させるに至った。

[0006] すなわち本発明は、

（１）固定床多管型反応器を用いてプロピレン、または、イソブチレンおよびターシャリーブタノールから選ばれる少なくとも１種を、分子状酸素を含有するガスにより気相接触酸化してアクロレインおよびアクリル酸、または、メタクロレインおよびメタクリル酸を製造する方法であって、

Ａ）反応管の原料ガス流れ方向にＮ分割（Ｎは２以上の整数）して形成された複数の触媒層を設け、該触媒層のうち最も反応ガス入口側にある触媒層をＺｉｎ、最も反応ガス出口側にある触媒層をＺｏｕｔとし、

Ｂ）Ｚｏｕｔに充填する触媒の活性がＺｉｎに充填する触媒の活性より高くなるように触媒を充填し、以下の式（１）を満足させるようにするアクロレインおよびアクリル酸、または、メタクロレインおよびメタクリル酸の製造方法、

０．５≦Ｃｍａｘ－Ｃｃｒｓ　　式（１）

Ｃｍａｘ：目的生成物の収率が最大になる原料転化率

Ｃｃｒｓ：触媒層Ｚｉｎの最高温度をＴｉｎ、触媒層Ｚｏｕｔの最高温度をＴｏｕｔとし、原料転化率を変化させたときにＴｉｎとＴｏｕｔの大小関係が逆転するときの原料転化率、

（２）０．５≦Ｃｍａｘ－Ｃｃｒｓ≦１０　を満足する（１）記載のアクロレインおよびアクリル酸、または、メタクロレインおよびメタクリル酸の製造方法、

（３）０．５≦Ｃｍａｘ－Ｃｃｒｓ≦５　を満足する（１）記載のアクロレインおよびアクリル酸、または、メタクロレインおよびメタクリル酸の製造方法、

（４）Ｎが３以下で、かつＺｉｎに充填する触媒の焼成温度をＺｏｕｔに充填する触媒の焼成温度よりも高温にし、さらにＺｉｎに触媒と不活性物質成型体の混合物を充填する上記（１）～（３）のいずれか１項に記載のアクロレインおよびアクリル酸、または、メタクロレインおよびメタクリル酸の製造方法、

（５）触媒が不活性物質に活性粉末を担持してなる球状担持触媒である上記（１）～（４）のいずれか１項に記載のアクロレインおよびアクリル酸、または、メタクロレインおよびメタクリル酸の製造方法、

（６）各触媒層に充填される触媒の粒径が全層にわたり同一である上記（１）～（５）のいずれか１項に記載のアクロレインおよびアクリル酸、または、メタクロレインおよびメタクリル酸の製造方法、

に関する。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、通常の工業プラントは特別な事情がない限り収率が最も高くなる原料転化率で運転され、多くの反応管に充填された触媒は所望の原料転化率で反応しており、結果として原料ガス入口部分の触媒層ホットスポット温度が原料ガス出口側の触媒のホットスポット温度よりも高い状態にあるものの、工業プラント特有の事象により、原料転化率が低くなる反応管が存在し、結果としてその反応管に充填された触媒の温度は原料ガス出口側のほうが原料ガス入口側よりも相当高くなることで異常反応が発生するという現象を回避することが可能で、安全安定的にアクロレインおよびアクリル酸、または、メタクロレインおよびメタクリル酸を高い収率で製造することが可能になる。

このような現象は、当然のことながら触媒の組成、形状、反応条件などによって生じやすさやその程度が異なる為一概には言えないが、使用する反応管の内径が２５ｍｍ以上の場合や、原料ガス中の炭化水素に対する水のモル比が３．０以下の場合により顕著な課題となる傾向にある。

発明を実施するための形態

[0008] 次に本発明を実施するに当たり、好ましい形態を記載する。

本発明の方法で使用される触媒自体は、公知の方法で調製することが出来、例えば下記の一般式で表される。

[0009] $Mo_aBi_bNi_cCo_dFe_fX_gY_hO_x$

[0010] （式中、Ｍｏ、Ｂｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｏは、それぞれモリブデン、ビス

マス、ニッケル、コバルト、鉄および酸素を表し、Ｘはタングステン、アンチモン、錫、亜鉛、クロム、マンガン、マグネシウム、シリカ、アルミニウム、セリウムおよびチタンから選ばれる少なくとも一種の元素、Ｙはカリウム、ルビジウム、タリウムおよびセシウムから選ばれる少なくとも一種の元素を意味するものであり、ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｆ、ｇ、ｈ、ｘはモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルト、鉄、Ｘ、Ｙおよび酸素の原子数を表し、ａ＝１２、ｂ＝０．１～７、好ましくはｂ＝０．５～４、ｃ＋ｄ＝０．５～２０、より好ましくはｃ＋ｄ＝１～１２、ｆ＝０．５～８、さらに好ましくはｆ＝０．５～５、ｇ＝０～２、特に好ましくはｇ＝０～１、ｈ＝０．００５～２、最も好ましくはｈ＝０．０１～０．５であり、ｘ＝各元素の酸化状態によって決まる値である。）

[0011] ここで、触媒活性成分を含有する粉末は共沈法、噴霧乾燥法など公知の方法で調製され、得られた粉末を好ましくは２００～６００℃、より好ましくは３００～５００℃で、好ましくは空気または窒素気流中にて焼成し触媒活性成分（以下、予備焼成粉末という）を得ることができる。

[0012] こうして得られた予備焼成粉末は、このままでも触媒として使用できるが、生産効率、作業性を考慮し成型して本発明の触媒とする。成型物の形状は球状、円柱状、リング状など特に限定されず、触媒の製造効率、機械的強度などを考慮して形状を選択すべきであるが、球状であることが好ましい。成型に際しては、単独の予備焼成粉末を使用し、成型するのが一般的であるが、別々に調製した鉄やコバルト、ニッケル、アルカリ金属などの成分組成が異なる顆粒の予備焼成粉末を任意の割合であらかじめ混合し成型してもよいし、不活性担体上に異種の予備焼成粉末の担持する操作を繰り返して、複層に予備焼成粉末が成型されるような手法を採用してもよい。尚、成型する際には結晶性セルロースなどの成型助剤および／またはセラミックウイスカーなどの強度向上剤を混合することが好ましい。成型助剤および／または強度向上剤の使用量は予備焼成粉末に対しそれぞれ３０重量％以下であることが好ましい。また、成型助剤および／または強度向上剤は上記予備焼成粉末と

成型前にあらかじめ混合してもよいし、成型機に予備焼成粉末を添加するのと同時または前後に添加してもよい。

[0013] 成型方法に特に制限はないが円柱状、リング状に成型する際には打錠成型機、押し出し成型機などを用いた方法が好ましい。

さらに好ましくは、球状に成型する場合であり、成型機で予備焼成粉末を球形に成型しても良いが、予備焼成粉体（必要により成型助剤、強度向上剤を含む）を不活性なセラミック等の担体に担持させる方法が好ましい。ここで担持方法としては転動造粒法、遠心流動コーティング装置を用いる方法、ウォッシュコート等予備焼成粉末が担体に均一に担持できる方法で有れば特に限定されないが、触媒の製造効率等を考慮した場合、固定円筒容器の底部に、平らな、あるいは凹凸のある円盤を有する装置で、円盤を高速で回転させることにより、容器内に仕込まれた担体を、担体自体の自転運動と公転運動の繰り返しにより激しく撹拌させ、ここに予備焼成粉体並びに必要により、成型助剤及び強度向上剤を添加することにより粉体成分を担体に担持させる方法が好ましい。尚、担持に際して、バインダーを使用するのが好ましい。用いうるバインダーの具体例としては、水やエタノール、メタノール、プロパノール、多価アルコール、高分子系バインダーのポリビニールアルコール、無機系バインダーのシリカゾル水溶液等が挙げられるが、エタノール、メタノール、プロパノール、多価アルコールが好ましく、エチレングリコール等のジオールやグリセリン等のトリオール等が好ましく、グリセリンの濃度５重量％以上の水溶液が好ましい。グリセリン水溶液を適量使用することにより成型性が良好となり、機械的強度の高い、高活性な高性能な触媒が得られる。

これらバインダーの使用量は、予備焼成粉末１００重量部に対して通常２～６０重量部であるが、グリセリン水溶液の場合は１０～３０重量部が好ましい。担持に際してバインダーは予備焼成粉末と予め混合してあっても、予備焼成粉末を転動造粒機に供給しながら添加してもよい。

不活性担体は、通常２～１５ｍｍ程度の径のものを使用し、これに予備焼

成粉末を担持させるが、その担持量は触媒使用条件、たとえば空間速度、原料炭化水素濃度を考慮して決定される。

成型した触媒は反応に使用する前に再度焼成する。再度焼成する際の焼成温度は通常４５０～６５０℃、焼成時間は通常３～３０時間、好ましくは４～１５時間であり、使用する反応条件に応じて適宜設定される。このとき原料ガス入口側に設置する触媒の焼成温度は、その組成によらず、ガス出口側の触媒よりも高い温度で焼成することで活性を抑制するのが好ましい。焼成の雰囲気は空気雰囲気、窒素雰囲気などいずれでもかまわないが、工業的には空気雰囲気が好ましい。

[0014] こうして得られた触媒は、プロピレンを分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化しアクロレインおよびアクリル酸を製造する工程、または、イソブチレン、ターシャリーブタノールを分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化しメタクロレインおよびメタクリル酸を製造する工程に使用できる。本発明の製造方法において原料ガスの流通方法は、通常の単流通法でもあるいはリサイクル法でもよく、一般に用いられている条件下で実施することができ特に限定されない。たとえば、出発原料物質としてのプロピレン、イソブチレン、ターシャリーブタノールが常温で好ましくは１～１０容量％、より好ましくは４～９容量％、分子状酸素が好ましくは３～２０容量％、より好ましくは４～１８容量％、水蒸気が好ましくは０～６０容量％、より好ましくは４～５０容量％、二酸化炭素、窒素等の不活性ガスが好ましくは２０～８０容量％、より好ましくは３０～６０容量％からなる混合ガスを反応管中に充填した本発明の触媒上に、２５０～４５０℃で、常圧～１０気圧の圧力下で、空間速度３００～５０００ｈ－１で導入し反応を行う。上記反応は触媒層に単独の一種類の触媒を使用して実施することも可能であるが、本発明の方法では、Ｎ（Ｎは２以上の整数）の分割した触媒層を設置することでホットスポット温度を低下させられる。

そして、本発明の方法においては、

反応管の原料ガス流れ方向に複数に分割して形成された触媒層のうち、最

も反応ガス入口側にある触媒層をＺｉｎ、最も反応ガス出口側にある触媒層をＺｏｕｔとし、

Ｚｏｕｔに充填する触媒の活性がＺｉｎに充填する触媒の活性より高くなるように触媒を充填し、以下の式（１）を満足させるようにする。

０．５≦Ｃｍａｘ－Ｃｃｒｓ　式（１）

Ｃｍａｘ：目的生成物の収率が最大になる原料転化率。

Ｃｃｒｓ：触媒層Ｚｉｎの最高温度をＴｉｎ、触媒層Ｚｏｕｔの最高温度をＴｏｕｔとし、原料転化率を変化させたときにＴｉｎとＴｏｕｔの大小関係が逆転するときの原料転化率。

式（１）は０．５≦Ｃｍａｘ－Ｃｃｒｓ≦１０であることが好ましく、より好ましくは０．５≦Ｃｍａｘ－Ｃｃｒｓ≦５である。

[0015] より詳細には、原料ガス入口側の触媒の組成、焼成温度、不活性物質との混合割合、充填長、原料ガス出口側の触媒の組成、焼成温度、充填長を、０．５≦Ｃｍａｘ－Ｃｃｒｓを満足するように決定する。なお、Ｃｍａｘ－Ｃｃｒｓは運転の経時時間でも変化するが、本発明の効果を発揮するには少なくとも触媒使用開始から１年間、好ましくは触媒を交換するまでの間０．５≦Ｃｍａｘ－Ｃｃｒｓを満たすことが好ましい。これは、使用開始直後の触媒は、原料転化率が小さくなることで特にＺｏｕｔの値が大きくなる傾向にあるためである。また、一般にＣｍａｘ－Ｃｃｒｓは経過時間に伴うＺｉｎに充填された触媒の劣化により小さくなる傾向がある。そのため、使用する触媒にもよるが反応開始時には０．５よりも大きな値、好ましくは１以上となるように充填仕様を設計することで長期間にわたって本発明の効果を維持することが出来る。上記検討は工業プラントで使用する前にそれと同一条件で試験可能な実験装置にて触媒の充填条件を決定することが好ましく、コンピューターによるシミュレーションを併用することも可能である。

コンピューターによるシミュレーションには、ＣＦＤ（Ｃｏｍｐｕｔａｔｉｏｎａｌ　Ｆｌｕｉｄ　Ｄｙｎａｍｉｃｓ）を使用するのが一般的である。市販のソフトウエアに使用する触媒の物性値、反応速度定数、反応熱など

のデータを入れて計算することで所望の反応条件における原料転化率、アクロレインおよびアクリル酸などの収率、触媒層内の温度分布を計算することが出来る。

工業プラントや、実験装置においてＣｍａｘやＣｃｒｓを求めるにあたっては、触媒層の温度分布を１０ｃｍ以下の測定幅で熱電対を用いて測定する。１０ｃｍよりも大きい測定幅で測定すると、ホットスポットの温度を正確にとらえることが出来なくなることがあり、好ましくない。また、原料ガスの転化率は反応浴温度を意図的に変化させて、各反応浴温度における原料転化率、各原料転化率における有効成分の収率、ホットスポット温度を測定し、グラフ化し、データを内挿することでＣｍａｘやＣｃｒｓを求める。反応浴温度は５℃より小さい測定幅で変化させることで、より正確なデータを得ることが出来る。

本発明により、０．５≦Ｃｍａｘ－Ｃｃｒｓとすることで工業プラントにおける反応器内部の反応温度の偏差、ガス流れ状態の偏差、反応管ごとの差圧偏差があっても、ほぼ全ての反応管において原料ガス出口側の触媒のホットスポット温度（すなわちＴｏｕｔ）が異常に高くなることを回避でき、安定安全に運転することが可能になる。またＣｍａｘ－Ｃｃｒｓ≦５とすることでＴｉｎを比較的低い温度に制御することが出来る傾向がある。

上述のように、運転条件によって触媒充填仕様の微妙な調整が求められるが、本発明のように原料ガス入り口側に使用する触媒の調製時の焼成温度をガス出口側に使用する触媒の調製時の焼成温度よりも高くし、不活性物質を用いて希釈することで、比較的容易に充填仕様を変更することが可能となる。

実施例

[0016] 以下、実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

なお、本発明における転化率、選択率および収率はそれぞれ次の通り定義される。

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

原料がプロピレンのかわりに、イソブチレンおよび／またはターシャリーブタノールの場合はアクロレインをメタクロレインに、アクリル酸をメタクリル酸に置き換えることができる。

[0017] 実施例１

（触媒の調製）

蒸留水３０００重量部を加熱攪拌しながらモリブデン酸アンモニウム４２３．８重量部と硝酸カリウム１．６４重量部を溶解して水溶液（Ａ１）を得た。別に、硝酸コバルト３０２．７重量部、硝酸ニッケル１６２．９重量部、硝酸第二鉄１４５．４重量部を蒸留水１０００重量部に溶解して水溶液（Ｂ１）を、また濃硝酸４２重量部を加えて酸性にした蒸留水２００重量部に硝酸ビスマス１６４．９重量部を溶解して水溶液（Ｃ１）をそれぞれ調製した。上記水溶液（Ａ１）に（Ｂ１）、（Ｃ１）を順次、激しく攪拌しながら混合し、生成した懸濁液をスプレードライヤーを用いて乾燥し４４０℃で６時間焼成し予備焼成粉末（Ｄ１）を得た。このときの触媒活性成分の酸素を除いた組成比は原子比でＭｏ＝１２、Ｂｉ＝１．７、Ｎｉ＝２．８、Ｆｅ＝１．８、Ｃｏ＝５．２、Ｋ＝０．１５であった。

その後予備焼成粉末１００重量部に結晶セルロース５重量部を混合した粉末を不活性担体（アルミナ、シリカを主成分とする直径４．５ｍｍの球状物質）に、担持量が、５０重量％を占める割合になるように、成型に使用する担体重量および予備焼成粉末重量を調整した。２０重量％グリセリン水溶液をバインダーとして使用し、直径５．２ｍｍの球状に担持成型して担持触媒

（Ｅ１）を得た。

担持触媒（Ｅ１）を、焼成温度５３０℃で４時間、空気雰囲気下で焼成することで触媒（Ｆ１）を得た。

次に、蒸留水３０００重量部を加熱攪拌しながらモリブデン酸アンモニウム４２３．８重量部と硝酸カリウム１．０８重量部を溶解して水溶液（Ａ２）を得た。別に、硝酸コバルト３０２．７重量部、硝酸ニッケル１６２．９重量部、硝酸第二鉄１４５．４重量部を蒸留水１０００重量部に溶解して水溶液（Ｂ２）を、また濃硝酸４２重量部を加えて酸性にした蒸留水２００重量部に硝酸ビスマス１６４．９重量部を溶解して水溶液（Ｃ２）をそれぞれ調製した。上記水溶液（Ａ２）に（Ｂ２）、（Ｃ２）を順次、激しく攪拌しながら混合し、生成した懸濁液をスプレードライヤーを用いて乾燥し４４０℃で６時間焼成し予備焼成粉末（Ｄ２）を得た。このときの触媒活性成分の酸素を除いた組成比は原子比でＭｏ＝１２、Ｂｉ＝１．７、Ｎｉ＝２．８、Ｆｅ＝１．８、Ｃｏ＝５．２、Ｋ＝０．１０であった。

その後予備焼成粉末１００重量部に結晶セルロース５重量部を混合した粉末を不活性担体（アルミナ、シリカを主成分とする直径４．５ｍｍの球状物質）に、担持量が、５０重量％を占める割合になるように、成型に使用する担体重量および予備焼成粉末重量を調整した。２０重量％グリセリン水溶液をバインダーとして使用し、直径５．２ｍｍの球状に担持成型して担持触媒（Ｅ２）を得た。

担持触媒（Ｅ２）を、５３０℃で４時間焼成して触媒（Ｆ２）を得た。担持触媒（Ｅ２）を５１０℃で４時間焼成して触媒（Ｆ３）を得た。

［0018］（酸化反応試験）

熱媒体として溶融塩を循環させるためのジャケット及び触媒層温度を測定するための熱電対を管軸に設置した、内径２５．４ｍｍのステンレス製反応器の原料ガス入口側から直径５．２ｍｍのシリカ－アルミナ球を２０ｃｍ、酸化触媒第一層（原料ガス入口側）として酸化触媒（Ｆ１）と直径５．２ｍｍのシリカ－アルミナ混合物不活性担体を重量比４：１で混合した希釈触媒

１００ｃｍ、酸化触媒第二層（ガス出口側）として酸化触媒（Ｆ３）を２５０ｃｍの順で充填し、反応浴温度を３３０℃にした。ここに原料モル比がプロピレン：酸素：窒素：水＝１：１．７：８．８：１となるようにプロピレン、空気、窒素、水の供給量を設定したガスを空間速度１５００ｈ$^{-1}$で酸化反応器内へ導入し、反応器出口圧力を７０ｋＰａＧとして反応開始後２００時間経過したとき、反応浴温度２℃刻みで変化させて、原料転化率、アクロレイン、アクリル酸収率、ホットスポット温度を測定する試験（以降反応温度変化試験という）を実施したところ、原料転化率９７．８％で、アクロレインとアクリル酸の収率の合計が最大９１．８％となった。このときの反応浴温度は３３０℃でガス入口側の触媒層のホットスポット温度は４３４℃で、ガス出口側の触媒層のホットスポット温度は３７８℃であった。また、これら二つのホットスポット温度の大小関係は原料転化率９５．５％のときに逆転した。すなわち、Ｃｍａｘ－Ｃｃｒｓ＝２．３であった。反応浴温度３２０℃ではプロピレン転化率９３％となったが、ガス入口側の触媒層のホットスポット温度は３５２℃、ガス出口側の触媒層のホットスポット温度は４０１℃であった。このように、プロピレン転化率が大きく低下した場合でもガス出口側の触媒層のホットスポット温度が極端に高くなることが無く、長期にわたって安定した運転が可能であることが示唆された。

[0019] 実施例２

実施例１の酸化反応条件において原料ガス入口部分に充填する触媒をＦ２と直径５．２ｍｍのシリカーアルミナ混合物不活性担体を重量比４：１で混合した希釈触媒１２０ｃｍとし、原料ガス出口部分に充填する触媒をＦ３触媒２３０ｃｍとしたこと以外は実施例１と同様の方法でプロピレンの酸化反応を実施した。

反応温度変化試験を実施したところ、原料転化率９７．２％で、アクロレインとアクリル酸の収率の合計が最大９２．１％となった。このときの反応浴温度は３３２℃でガス入口側の触媒層のホットスポット温度は４３１℃で、ガス出口側の触媒層のホットスポット温度は３７２℃であった。また、こ

れら二つのホットスポット温度の大小関係は原料転化率９５．１％のときに逆転した。すなわち、Ｃｍａｘ－Ｃｃｒｓ＝２．１であった。反応浴温度３２２℃ではプロピレン転化率９３％となったが、ガス入口側の触媒層のホットスポット温度は３５３℃、ガス出口側の触媒層のホットスポット温度は３９８℃であった。このように、プロピレン転化率が大きく低下した場合でもガス出口側の触媒層のホットスポット温度が極端に高くなることが無く、長期にわたって安定した運転が可能であることが示唆された。

[0020] 実施例３

実施例２において、原料モル比がプロピレン：酸素：窒素：水＝１：１．８：１０：１．５となるようにプロピレン、空気、窒素、水の供給量を設定したガスを空間速度１５００ｈ$^{-1}$で酸化反応器内へ導入し、反応器出口圧力を５５ｋＰａＧとしたこと以外は実施例２と同様に試験したところ、原料転化率９７．９％で、アクロレインとアクリル酸の収率の合計が最大９２．３％となった。このときの反応浴温度は３３０℃でガス入口側の触媒層のホットスポット温度は４２４℃で、ガス出口側の触媒層のホットスポット温度は３７０℃であった。また、これら二つのホットスポット温度の大小関係は原料転化率９６．２％のときに逆転した。すなわち、Ｃｍａｘ－Ｃｃｒｓ＝１．７であった。反応浴温度３１８℃ではプロピレン転化率９５％となったが、ガス入口側の触媒層のホットスポット温度は３４８℃、ガス出口側の触媒層のホットスポット温度は４１０℃であった。このように、プロピレン転化率が大きく低下した場合でもガス出口側の触媒層のホットスポット温度が極端に高くなることが無く、長期にわたって安定した運転が可能であることが示唆された。

[0021] 実施例４

実施例３において、空間速度を１７１５ｈ$^{-1}$で酸化反応器内へ導入し、反応器出口圧力を７０ｋＰａＧとしたこと以外は実施例３と同様に試験したところ、原料転化率９７．８％で、アクロレインとアクリル酸の収率の合計が最大９１．６％となった。このときの反応浴温度は３３２℃でガス入口側の

触媒層のホットスポット温度は４２９℃で、ガス出口側の触媒層のホットスポット温度は３７１℃であった。また、これら二つのホットスポット温度の大小関係は原料転化率９６．１％のときに逆転した。すなわち、Ｃｍａｘ－Ｃｃｒｓ＝１．７であった。反応浴温度３１９℃ではプロピレン転化率９５％となったが、ガス入口側の触媒層のホットスポット温度は３５０℃、ガス出口側の触媒層のホットスポット温度は４１４℃であった。このように、プロピレン転化率が大きく低下した場合でもガス出口側の触媒層のホットスポット温度が極端に高くなることが無く、長期にわたって安定した運転が可能であることが示唆された。

[0022] 実施例５

実施例２において、原料モル比がプロピレン：酸素：窒素：水＝１：１．９：１２：１となるようにプロピレン、空気、窒素、水の供給量を設定したガスを空間速度２０００h^{-1}で酸化反応器内へ導入し、反応器出口圧力を６５ｋＰａＧとし、アクロレインを目的生成物としたこと以外は実施例２と同様に試験したところ、原料転化率９６．５％で、アクロレイン収率が最大８５．２％となった。このときの反応浴温度は３３４℃でガス入口側の触媒層のホットスポット温度は４２０℃で、ガス出口側の触媒層のホットスポット温度は３８５℃であった。また、これら二つのホットスポット温度の大小関係は原料転化率９５．５％のときに逆転した。すなわち、Ｃｍａｘ－Ｃｃｒｓ＝１．０であった。反応浴温度３２６℃ではプロピレン転化率９４％となったが、ガス入口側の触媒層のホットスポット温度は３４７℃、ガス出口側の触媒層のホットスポット温度は４１５℃であった。このように、プロピレン転化率が大きく低下した場合でもガス出口側の触媒層のホットスポット温度が極端に高くなることが無く、長期にわたって安定した運転が可能であることが示唆された。

[0023] 実施例６

熱媒体として溶融塩を循環させるためのジャケット及び触媒層温度を測定するための熱電対を管軸に設置した、内径２７．２ｍｍのステンレス製反応

器の原料ガス入口側から直径５．２ｍｍのシリカーアルミナ球を２０ｃｍ、酸化触媒第一層（原料ガス入口側）として酸化触媒（Ｆ１）と直径５．２ｍｍのシリカーアルミナ混合物不活性担体を重量比３：１で混合した希釈触媒１００ｃｍ、酸化触媒第二層（ガス出口側）として酸化触媒（Ｆ３）を２１０ｃｍの順で充填し、反応浴温度を３２５℃にした。ここに原料モル比がプロピレン：酸素：窒素：水＝１：１．７：８．８：１となるようにプロピレン、空気、窒素、水の供給量を設定したガスを空間速度１２５０h^{-1}で酸化反応器内へ導入し、反応器出口圧力を５０ｋＰａＧとして反応開始後２００時間経過したとき、反応浴温度を２℃刻みで変化させて反応温度変化試験を実施したところ、原料転化率９７．８％で、アクロレインとアクリル酸の収率の合計が最大９１．５％となった。このときの反応浴温度は３２２℃でガス入口側の触媒層のホットスポット温度は４２４℃で、ガス出口側の触媒層のホットスポット温度は３７３℃であった。また、これら二つのホットスポット温度の大小関係は原料転化率９６．６％のときに逆転した。すなわち、Ｃｍａｘ－Ｃｃｒｓ＝１．２であった。反応浴温度３１０℃ではプロピレン転化率９２％となったが、ガス入口側の触媒層のホットスポット温度は３３０℃、ガス出口側の触媒層のホットスポット温度は４００℃であった。このように、プロピレン転化率が大きく低下した場合でもガス出口側の触媒層のホットスポット温度が極端に高くなることが無く、長期にわたって安定した運転が可能であることが示唆された。

[0024] 比較例１

実施例１の酸化反応条件において、原料ガス入口部分に充填する触媒をＦ３と直径５．２ｍｍのシリカーアルミナ混合物不活性担体を重量比２：１で混合した希釈触媒１００ｃｍとし、原料ガス出口部分に充填する触媒をＦ３触媒２５０ｃｍとしたこと以外は実施例１と同様の方法でプロピレンの酸化反応を実施した。反応温度変化試験を実施したところ、原料転化率９８．５％で、アクロレインとアクリル酸の収率の合計が最大９１．９％となった。このときの反応浴温度は３３５℃でガス入口側の触媒層のホットスポット温

度は４１８℃で、ガス出口側の触媒層のホットスポット温度は３８０℃であった。また、これら二つのホットスポット温度の大小関係は原料転化率９８．２％のときに逆転した。すなわち、Ｃｍａｘ－Ｃｃｒｓ＝０．３であった。反応浴温度３２６℃ではプロピレン転化率９５．５％となり、ガス入口側の触媒層のホットスポット温度は３５８℃、ガス出口側の触媒層のホットスポット温度は４４５℃であった。実施例に比べ、プロピレン転化率が大きく低下した場合においてガス出口側の触媒層のホットスポット温度が極端に高くなった。

[0025] 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、本出願は、２０１２年７月２０日付で出願された日本国特許出願（特願２０１２－１６１３５３）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

[0026] 本発明によれば、安全安定的にアクロレインおよびアクリル酸、または、メタクロレインおよびメタクリル酸を高い収率で製造することが可能になる。

請求の範囲

[請求項1] 固定床多管型反応器を用いて、プロピレン、または、イソブチレンおよびターシャリーブタノールから選ばれる少なくとも１種を、分子状酸素を含有するガスにより気相接触酸化して、アクロレインおよびアクリル酸、または、メタクロレインおよびメタクリル酸を製造する方法であって、

Ａ）反応管の原料ガス流れ方向にＮ分割（Ｎは２以上の整数）して形成された複数の触媒層を設け、該触媒層のうち最も反応ガス入口側にある触媒層をＺｉｎ、最も反応ガス出口側にある触媒層をＺｏｕｔとし、

Ｂ）Ｚｏｕｔに充填する触媒の活性がＺｉｎに充填する触媒の活性より高くなるように触媒を充填し、以下の式（１）を満足させるようにするアクロレインおよびアクリル酸、または、メタクロレインおよびメタクリル酸の製造方法。

０．５≦Ｃｍａｘ－Ｃｃｒｓ　式（１）

Ｃｍａｘ：目的生成物の収率が最大になる原料転化率。

Ｃｃｒｓ：触媒層Ｚｉｎの最高温度をＴｉｎ、触媒層Ｚｏｕｔの最高温度をＴｏｕｔとし、原料転化率を変化させたときにＴｉｎとＴｏｕｔの大小関係が逆転するときの原料転化率。

[請求項2] ０．５≦Ｃｍａｘ－Ｃｃｒｓ≦１０　を満足する請求項１記載のアクロレインおよびアクリル酸、または、メタクロレインおよびメタクリル酸の製造方法。

[請求項3] ０．５≦Ｃｍａｘ－Ｃｃｒｓ≦５　を満足する請求項１記載のアクロレインおよびアクリル酸、または、メタクロレインおよびメタクリル酸の製造方法。

[請求項4] Ｎが３以下で、かつＺｉｎに充填する触媒の焼成温度をＺｏｕｔに充填する触媒の焼成温度よりも高温にし、さらにＺｉｎに触媒と不活性物質成型体の混合物を充填する上記請求項１～３のいずれか１項に

記載のアクロレインおよびアクリル酸、または、メタクロレインおよびメタクリル酸の製造方法。

[請求項5] 触媒が不活性物質に活性粉末を担持してなる球状担持触媒である上記請求項１～４のいずれか１項に記載のアクロレインおよびアクリル酸、または、メタクロレインおよびメタクリル酸の製造方法。

[請求項6] 各触媒層に充填される触媒の粒径が全層にわたり同一である上記請求項１～５のいずれか１項に記載のアクロレインおよびアクリル酸、または、メタクロレインおよびメタクリル酸の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/069465

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C27/12(2006.01)i, *C07C27/00*(2006.01)i, *C07C45/35*(2006.01)i, *C07C47/22*(2006.01)i, *C07C51/25*(2006.01)i, *C07C57/05*(2006.01)i, *C07B61/00*(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C27/12, C07C27/00, C07C45/35, C07C47/22, C07C51/25, C07C57/05, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 2012/105304 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 09 August 2012 (09.08.2012), claims; examples & JP 2012-176938 A & CN 102627537 A & TW 201233667 A	1-6
A	JP 8-3093 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 09 January 1996 (09.01.1996), comparative example 2; table 3 (Family: none)	1-6
A	JP 2011-246384 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 08 December 2011 (08.12.2011), entire text (Family: none)	1-6

☒ 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
11 October, 2013 (11.10.13)	22 October, 2013 (22.10.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/069465

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-535784 A (LG Chem, Ltd.), 04 September 2008 (04.09.2008), entire text & US 2006/0211885 A1 & US 2009/0247787 A1 & EP 1851185 A1 & WO 2006/091005 A1 & KR 10-0714606 B1 & CN 101128415 A & TWB 00I344459 & KR 10-2006-0094874 A	1-6
A	JP 2007-326787 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 20 December 2007 (20.12.2007), entire text & KR 10-2007-0116724 A & SG 137814 A	1-6
A	JP 2005-170909 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 30 June 2005 (30.06.2005), entire text & US 2007/0043238 A1 & EP 1695954 A1 & WO 2005/058785 A1 & CN 1697813 A & BRA PI0417591 & ZA 200604662 A & RU 2006121130 A & AU 2004299367 A	1-6
A	JP 2001-226302 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 21 August 2001 (21.08.2001), entire text & US 2001/0021789 A1 & EP 1125911 A2 & DE 60107987 D & KR 10-2001-0080871 A & CN 1314331 A	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０６９４６５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C27/12(2006.01)i, C07C27/00(2006.01)i, C07C45/35(2006.01)i, C07C47/22(2006.01)i, C07C51/25(2006.01)i, C07C57/05(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C27/12, C07C27/00, C07C45/35, C07C47/22, C07C51/25, C07C57/05, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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）

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
P,X	WO 2012/105304 A1（日本化薬株式会社）2012.08.09, 請求の範囲, 実施例 & JP 2012-176938 A & CN 102627537 A & TW 201233667 A	1-6
A	JP 8-3093 A（住友化学工業株式会社）1996.01.09, 比較例２, 表３（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2011-246384 A（三菱レイヨン株式会社）2011.12.08, 全文（ファミリーなし）	1-6

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１１．１０．２０１３	２２．１０．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｈ　３８３９
土橋　敬介
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2008-535784 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2008.09.04, 全文 & US 2006/0211885 A1 & US 2009/0247787 A1 & EP 1851185 A1 & WO 2006/091005 A1 & KR 10-0714606 B1 & CN 101128415 A & TWB 00I344459 & KR 10-2006-0094874 A	1-6
A	JP 2007-326787 A (住友化学株式会社) 2007.12.20, 全文 & KR 10-2007-0116724 A & SG 137814 A	1-6
A	JP 2005-170909 A (三菱化学株式会社) 2005.06.30, 全文 & US 2007/0043238 A1 & EP 1695954 A1 & WO 2005/058785 A1 & CN 1697813 A & BRA PI0417591 & ZA 200604662 A & RU 2006121130 A & AU 2004299367 A	1-6
A	JP 2001-226302 A (株式会社日本触媒) 2001.08.21, 全文 & US 2001/0021789 A1 & EP 1125911 A2 & DE 60107987 D & KR 10-2001-0080871 A & CN 1314331 A	1-6