(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
2019年10月17日(17.10.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/198401 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 23/887 (2006.01) *C07C 255/08* (2006.01)
C07C 253/26 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/009654

(22) 国際出願日： 2019年3月11日(11.03.2019)

(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 2018-077658 2018年4月13日(13.04.2018) JP

(71) 出願人: 旭 化 成 株 式 会 社 (**ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA**) [JP/JP]; 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 友 田 篤 志 (**TOMODA, Atsushi**); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 Tokyo (JP). 福澤 章喜 (**FUKUZAWA, Akiyoshi**); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外 (**INABA, Yoshiyuki** et al.); 〒1066123 東京都港区六本木６－１０－１ 六本木ヒルズ森タワー２３階 ＴＭＩ総合法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, 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, 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, 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)）

WO 2019/198401 A1

(54) **Title:** CATALYST, METHOD FOR PRODUCING CATALYST, AND METHOD FOR PRODUCING ACRYLONITRILE

(54) 発明の名称： 触媒、触媒の製造方法、アクリロニトリルの製造方法

(57) **Abstract:** Provided is a catalyst containing molybdenum, bismuth and iron, wherein the rate of reduction falls within the range of 0.20-5.00%, inclusive.

(57) 要約：本発明は、モリブデンと、ビスマスと、鉄とを含む触媒であって、還元率が、０．２０～５．００％の範囲である触媒を提供する。

明　細　書

発明の名称 ：

触媒、触媒の製造方法、アクリロニトリルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、触媒、触媒の製造方法、アクリロニトリルの製造方法に関する。

背景技術

[0002] アクリロニトリルを製造する方法として、プロピレンをアンモ酸化する方法が知られている。また、このアンモ酸化によって、アクリロニトリルと共にシアン化水素を得ることができる。

アンモ酸化用の触媒としては、モリブデン、ビスマス及び鉄を含む酸化物触媒や、アンチモン及び鉄を含む酸化物触媒が利用されており、これらの基本的な組成を有する触媒に対して、アンモ酸化反応の効率を向上させることを目的に様々な改良が加えられている。

[0003] 例えば、特許文献１に記載の、下記一般式（１）で表される、流動床アンモ酸化反応触媒は、プロピレンのアンモ酸化におけるアンモニアを過剰量使用する必要なく、アクリロニトリルを高収率、且つ、長期安定的に生産することができるとされている。

[0004] $Mo_{12}Bi_aFe_bNi_cCo_dCe_eCr_fX_gO_h/(SiO_2)_A$ ・・・（１）

（式（１）中、Ｍｏはモリブデンを表し、Ｂｉはビスマスを表し、Ｆｅは鉄を表し、Ｎｉはニッケルを表し、Ｃｏはコバルトを表し、Ｃｅはセリウムを表し、Ｃｒはクロムを表し、Ｘはカリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群より選ばれる少なくとも１つの元素を表し、SiO_2はシリカを表し、ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ、ｆ、ｇ及びｈは、それぞれの元素の原子比を表し、０．１≦ａ≦１、１≦ｂ≦３、１≦ｃ≦６．５、１≦ｄ≦６．５、０．２≦ｅ≦１．２、ｆ≦０．０５、及び０．０５≦ｇ≦１を満たし、ｈはシリカを除く

各構成元素の原子価を満足する酸素原子の原子比であり、Ａは前記複合体中のシリカの含有量（質量％）を表し、３５≦Ａ≦４８を満たし、各元素の原子比から下記式（２）、（３）及び（４）より算出されるα、β及びγの値が、０．０３≦α≦０．０８、０．２≦β≦０．４及び０．５≦γ≦２を満たす。）

$$\alpha = 1.5a / (1.5(b+f) + c + d) \quad \cdots (2)$$

$$\beta = 1.5(b+f) / (c+d) \quad \cdots (3)$$

$$\gamma = d / c \quad \cdots (4)$$

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開２０１７／１３０９０６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] プロピレンのアンモ酸化においては、アクリロニトリルと共にシアン化水素の生産性も上げることが求められており、アクリロニトリルの高い収率を維持しながらシアン化水素の収率も向上することが課題となっている。

[0007] また、アクリロニトリル及びシアン化水素の製造においては、長時間、連続して反応を行うことにより触媒の性能が低下すること等がある。そのため、アクリロニトリル及びシアン化水素の生産を継続できるよう、反応を停止することなく、反応系内に触媒の追加が行われることがある。したがって、反応系内に触媒の追加をする場合にアクリロニトリル及びシアン化水素の生産性を維持するため、アンモ酸化の触媒としての性能を有し且つプロピレン反応活性（以下、触媒活性ともいう）の高い触媒が求められている。

[0008] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、プロピレンのアンモ酸化においてアクリロニトリルの高い収率を維持しながらシアン化水素の収率も向上でき、プロピレン反応活性の高い触媒を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定の金属種を含み、還元率が特定の範囲である触媒は、プロピレンのアンモ酸化の生成物であるアクリロニトリルの高い収率を維持しながらシアン化水素の収率も向上させることができ、且つ触媒活性が高いことを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下のとおりである。

[0010] ［１］

モリブデンと、ビスマスと、鉄とを含む触媒であって、

還元率が、０．２０～５．００％の範囲である、触媒。

［２］

前記還元率が、０．７０～４．３０％の範囲である、［１］に記載の触媒。

［３］

下記式（１）で表される組成を有する複合金属酸化物を含む、［１］又は［２］に記載の触媒。

$Mo_{12}Bi_aFe_bX_cY_dZ_eO_f$ （１）

（式（１）中、Ｘは、ニッケル、コバルト、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム、バリウム及びタングステンからなる群より選ばれる１種以上の元素であり、

Ｙは、セリウム、クロム、ランタン、ネオジム、イットリウム、プラセオジム、サマリウム、アルミニウム、ホウ素、ガリウム及びインジウムからなる群より選ばれる１種以上の元素であり、

Ｚは、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群より選ばれる１種以上の元素であり、

ａ、ｂ、ｃ、ｄ及びｅは、それぞれ、０．１≦ａ≦２．０、０．１≦ｂ≦２．８、０．１≦ｃ≦１０．０、０．１≦ｄ≦３．０、及び０．０１≦ｅ≦２．０を満たし、

ｆは、存在する他の元素の原子価要求を満足させるのに必要な酸素の原子数である。）

［４］

モリブデンと、ビスマスと、鉄とを含む焼成物を、プロピレン、空気、及びアンモニアと接触させる接触工程を含み、

前記接触工程が、

アンモニア／プロピレンのモル比を２．５０を超える状態（状態１）とする工程と、

アンモニア／プロピレンのモル比を２．５０以下の状態（状態２）とする工程と、

を含む、［１］～［３］のいずれかに記載の触媒の製造方法。

［５］

前記状態１におけるアンモニア／空気のモル比が０．１２を超え、

前記状態２におけるアンモニア／空気のモル比が０．１２以下である、

［４］に記載の触媒の製造方法。

［６］

［１］～［３］のいずれかに記載の触媒の存在下、プロピレンと、分子状酸素と、アンモニアと、を反応させる工程を含む、アクリロニトリルの製造方法。

［７］

流動床反応器により実施する、［６］に記載のアクリロニトリルの製造方法。

［８］

プロピレンに対するアンモニア及び空気のモル比（プロピレン／アンモニア／空気）が、１．０／（０．８～２．５）／（７．０～１２．０）の範囲である、［６］又は［７］に記載のアクリロニトリルの製造方法。

［９］

反応を３００～５００℃の温度範囲で実施する、［６］～［８］のいずれ

かに記載のアクリロニトリルの製造方法。

[0011] 本発明の触媒によれば、プロピレンのアンモ酸化の生成物であるアクリロニトリルの高い収率を維持しながらシアン化水素の収率も向上でき、反応系内のプロピレン反応活性を高めることができる。したがって、本発明の触媒の存在下、プロピレンをアンモ酸化する工程を含む製造方法は、アクリロニトリル及びシアン化水素の生産性を高め、アクリロニトリル及びシアン化水素を効率よく供給することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施の形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の本実施形態に制限されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。なお、本明細書において、「～」を用いてその前後に数値又は物性値を挟んで表現する場合、その前後の値を含むものとして用いる。例えば「１～１００」との数値範囲の表記は、その上限値「１００」及び下限値「１」の双方を包含するものとする。また、他の数値範囲の表記も同様である。

[0013] 本実施形態の触媒は、モリブデンと、ビスマスと、鉄とを含む。また、本実施形態の触媒の還元率は、０．２０～５．００％の範囲である。

本実施形態の触媒をプロピレンのアンモ酸化に用いることにより、生成物であるアクリロニトリルの高い収率を維持しながらシアン化水素の収率も向上できる。また、本実施形態の触媒は高い触媒活性を有するため、プロピレンのアンモ酸化反応系内に追加するときの触媒として用いると、長期運転により低下した反応器内触媒のプロピレン反応活性を上昇させることができる。

[0014] 本実施形態の触媒の還元率は、０．２０～５．００％であり、好ましくは０．７０～４．３０％であり、より好ましくは１．００～３．７０％である。

還元率が０．２０％以上５．００％以下であることにより、アクリロニトリルの高い収率を維持しながらシアン化水素の収率が向上し、且つ触媒活性

が高くなる。

還元率を０．２０～５．００％にする方法としては、例えば、後述する実施例に記載したように、触媒の調製の工程において、アンモニア／プロピレンのモル比を制御する方法等が挙げられる。

[0015] 還元率は、具体的には実施例に記載の方法によって測定することができる。

[0016] 本実施形態の触媒は、少なくともモリブデン（Ｍｏ）、ビスマス（Ｂｉ）、及び鉄（Ｆｅ）を含んでいれば特に制限されず、その他の元素を含んでいてもよい。

その他の元素としては、例えば、マグネシウム等やアルカリ金属等が挙げられる。

例えば、マグネシウムを含むことによって、結晶相を安定化させることができ、流動床反応に供した際の性能低下につながる結晶相のα化を抑える傾向にある。アルカリ金属を含むことによって、副生成物の生成を抑えたり、触媒の焼成温度を好ましい領域に保ったりする傾向にある。

[0017] 本実施形態の触媒は、式（１）で表される組成を有する複合金属酸化物を含むことが好ましい。

$Mo_{12}Bi_aFe_bX_cY_dZ_eO_f$ （１）

（式（１）中、Ｘは、ニッケル、コバルト、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム、バリウム及びタングステンからなる群より選ばれる１種以上の元素であり、

Ｙは、セリウム、クロム、ランタン、ネオジム、イットリウム、プラセオジム、サマリウム、アルミニウム、ホウ素、ガリウム及びインジウムからなる群より選ばれる１種以上の元素であり、

Ｚは、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群より選ばれる１種以上の元素であり、

ａ、ｂ、ｃ、ｄ及びｅは、それぞれ、０．１≦ａ≦２．０、０．１≦ｂ≦２．８、０．１≦ｃ≦１０．０、０．１≦ｄ≦３．０、及び０．０１≦ｅ≦

２．０を満たし、

ｆは、存在する他の元素の原子価要求を満足させるのに必要な酸素の原子数である。）

[0018] モリブデン１２原子に対するビスマスの原子比ａは、０．１≦ａ≦２．０、好ましくは０．２≦ａ≦１．８である。

ａが０．１以上２．０以下であることにより、アクリロニトリル及びシアン化水素を製造する反応初期の収率が高くなり、反応の安定性も優れる傾向にある。

[0019] モリブデン１２原子に対する鉄の原子比ｂは、０．１≦ｂ≦２．８、好ましくは０．２≦ｂ≦２．６である。

モリブデン１２原子に対する元素Ｘの原子比ｃは、０．１≦ｃ≦１０．０であり、好ましくは０．２≦ｃ≦９．６である。元素Ｘは、ニッケル、コバルト、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム、バリウム及びタングステンからなる群より選ばれる１種以上である。

モリブデン１２原子に対する元素Ｙの原子比ｄは、０．１≦ｄ≦３．０であり、好ましくは０．２≦ｄ≦２．８である。元素Ｙは、セリウム、クロム、ランタン、ネオジム、イットリウム、プラセオジム、サマリウム、アルミニウム、ホウ素、ガリウム及びインジウムからなる群より選ばれる１種以上である。元素Ｙは、少なくともセリウムを含むことが好ましく、さらに、クロム、ランタン、ネオジム、イットリウム、プラセオジム、サマリウム、アルミニウム、ガリウム及びインジウムからなる群より選ばれる１種以上の元素を含んでいてもよい。

モリブデン１２原子に対する元素Ｚの原子比ｅは、０．０１≦ｅ≦２．０であり、好ましくは０．０３≦ｅ≦１．８である。元素Ｚは、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群より選ばれる１種以上である。

また、モリブデン１２原子に対する酸素の原子比ｆは、存在する他の元素の原子価要求を満足させるのに必要な酸素の原子数であればよい。

[0020] 本実施形態の触媒は、担体に担持されたものであってもよい。担体としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア等の酸化物が用いられるが、目的物の選択性の低下が小さく、形成した触媒粒子の耐摩耗性、粒子強度が良好となる観点から、シリカが好適である。すなわち、本実施形態の触媒の好ましい態様の一つは、さらにシリカを含む触媒である。

シリカ担体の量は、シリカ担体と複合金属酸化物との合計質量に対して２０質量％～８０質量％、好ましくは３０質量％～７０質量％、さらに好ましくは４０質量％～６０質量％の範囲で用いられる。

[0021] 本実施形態の触媒の形状及び粒子の大きさとしては、特に制限はないが、流動床触媒として使用する場合、流動性の観点から、球状が好ましく、１０～１８０μｍの粒子径を有することが好ましい。

[0022] ［触媒の製造方法］

本実施形態の触媒は、モリブデンと、ビスマスと、鉄とを含む焼成物を、プロピレン、空気、及びアンモニアと接触する工程を含み、前記工程が、下記状態１及び状態２とする工程を含む製造方法により製造される。

上記状態１は、アンモニア／プロピレンのモル比を２．５０を超える状態とする工程である。また、上記状態２は、アンモニア／プロピレンのモル比を、２．５０以下の状態とする工程である。

[0023] 上記状態１におけるアンモニア／プロピレンのモル比は、２．５０を超える値であり、好ましくは５．００を超える値である。状態１におけるアンモニア／プロピレンのモル比を２．５０を超える値とすることにより、プロピレンのアンモ酸化の生成物であるアクリロニトリルの高い収率を維持しながらシアン化水素の収率も向上でき、触媒活性が高い触媒を得られる傾向にある。上記状態１におけるアンモニア／プロピレンのモル比の上限値は、特に制限されないが、通常３０．００以下の値であり、２５．００以下の値であってもよく、２０．００以下の値であってもよい。

[0024] また、上記状態１におけるアンモニア／空気のモル比は、好ましくは０．１２を超える値であり、より好ましくは０．２１を超える値である。状態１

におけるアンモニア／空気のモル比を０．１２を超える値とすることにより、プロピレンのアンモ酸化の生成物であるアクリロニトリルの高い収率を維持しながらシアン化水素の収率も向上でき、触媒活性が高い触媒を得られる傾向にある。上記状態１におけるアンモニア／空気のモル比の上限値は、特に制限されないが、通常１．００以下の値であり、０．７０以下の値であってもよく、０．５０以下の値であってもよい。

[0025] 上記状態２におけるアンモニア／プロピレンのモル比は、２．５０以下の値であり、好ましくは２．００以下の値である。状態２におけるアンモニア／プロピレンのモル比を２．５０以下の値とすることにより、プロピレンのアンモ酸化の生成物であるアクリロニトリルの高い収率を維持しながらシアン化水素の収率も向上でき、触媒活性が高い触媒を得られる傾向にある。上記状態２におけるアンモニア／プロピレンのモル比の下限値は、特に制限されないが、通常０を超える値であり、０．１を超える値であってもよく、０．５を超える値であってもよい。

[0026] 上記状態２におけるアンモニア／空気のモル比は、好ましくは０．１２以下の値であり、より好ましくは０．１０以下の値である。状態２におけるアンモニア／空気のモル比を０．１２以下の値とすることにより、プロピレンのアンモ酸化の生成物であるアクリロニトリルの高い収率を維持しながらシアン化水素の収率も向上でき、触媒活性が高い触媒を得られる傾向にある。上記状態２におけるアンモニア／空気のモル比の下限値は、特に制限されないが、通常０を超える値であり、０．０１を超える値であってもよく、０．０５を超える値であってもよい。

[0027] 上記モリブデンと、ビスマスと、鉄とを含む焼成物は、公知の方法、例えば、国際公開第２０１８／２１１８５８号に記載の製造方法を参考に製造することができる。具体的には、上記モリブデンと、ビスマスと、鉄とを含む焼成物は、特に制限されないが、例えば、モリブデン、ビスマス、鉄を含むスラリーを噴霧乾燥し、乾燥粒子を得る工程と、上記乾燥粒子を空気中で焼成する工程とを含む方法によって製造することができる。上記モリブデンと

、ビスマスと、鉄とを含む焼成物は、モリブデンと、ビスマスと、鉄に加え、式（１）で表される組成に含まれる金属を含んでいてもよい。上記モリブデンと、ビスマスと、鉄とを含む焼成物は、式（１）で表される組成を有する複合金属酸化物であることが好ましい。

[0028] モリブデン、ビスマス、鉄を含むスラリーは、触媒の原料と、溶媒とを混合することにより得られる。溶媒は水であることが好ましく、上記スラリーは水性スラリーであることが好ましい。本実施形態の触媒をシリカに担持する場合、シリカを含んだ水溶液に対してモリブデンを含んだ水溶液を混合撹拌し、その後、ビスマス及び他の金属を含んだ溶液を混合撹拌する調製法が好ましく用いられる。

シリカの原料としてはシリカゾルが好ましい。その他の金属成分が混合されていない原料の状態におけるシリカゾルの好ましい濃度は、１０～５０質量％である。

[0029] スラリーを調製するためのモリブデン、ビスマス、セリウム、鉄、ニッケル、コバルト、マグネシウム、亜鉛、カリウム、ルビジウム、及びセシウム等の、触媒を構成する各元素の原料は、水又は硝酸に可溶な塩であればよく、各金属のアンモニウム塩、硝酸塩、塩酸塩、硫酸塩、有機酸塩等が挙げられる。

モリブデンを含む原料としてはアンモニウム塩が好適に用いられ、ビスマス、セリウム、鉄、ニッケル、マグネシウム、亜鉛、カリウム、ルビジウム、及びセシウムを含む原料としては硝酸塩が好適に用いられる。

[0030] モリブデン、ビスマス、鉄を含むスラリーは噴霧乾燥され、乾燥粒子が調製される。

噴霧乾燥では、上記スラリーを噴霧乾燥して球状の粒子が得られる。水性スラリーの噴霧は、工業的に通常用いられる遠心方式、二流体ノズル方式、高圧ノズル方式等の方法により行うことができ、遠心方式により行うことが好ましい。乾燥には加熱された空気を用いることが好ましく、乾燥のための熱源としてはスチーム、電気ヒーター等が挙げられる。乾燥機の入口温度は

、好ましくは１００℃～４００℃、より好ましくは１５０℃～３００℃である。乾燥機の出口温度は、好ましくは１００℃～１８０℃、より好ましくは１２０℃～１７０℃である。

[0031] 上述のように得られた乾燥粒子は、空気中で焼成され焼成物が得られる。

焼成は、通常のトンネル型あるいはロータリー型のキルンを用いて行われる。焼成温度は、好ましくは５００～７５０℃、より好ましくは５００～６８０℃の範囲である。焼成時間は、焼成温度によって適宜調整すればよく、好ましくは１～２０時間の範囲である。

本実施形態の焼成物の大きさとしては、特に制限はないが、球状が好ましく、１０～１８０μｍの粒子径を有することが好ましい。

[0032] 上述のように得られた焼成物は、プロピレン、アンモニア、及び空気と接触する状態に供され、接触には流動層反応器を好適に用いることができる。

流動層反応器としては、特に制限されず、好ましくは縦型円筒型であり、空気分散板、その上にプロピレン及びアンモニア供給用の原料ガス分散管、及び反応器出口等を備える反応器を好適に用いることができる。

[0033] 流動層反応器を用いたプロピレン、アンモニア、及び空気との接触は、具体的には以下のとおり行うことができる。

以下の工程Ａ～Ｂは、後述する状態１及び２となる前の処理工程であって、必要に応じて行われる。

工程Ａ：まず、モリブデン、ビスマス、鉄を含む焼成物を流動層反応器に充填し、空気分散板から空気を流量５００～１００００００Ｎｍ^3／ｈｒ、原料ガス分散管から窒素を５００～１００００Ｎｍ^3／ｈｒ供給し、反応器内の温度を３５０～５５０℃にする。

工程Ｂ：次に、空気の流量を５００～１００００００Ｎｍ^3／ｈｒの３０～７０％程度に低下させ、原料ガス分散管からアンモニアを供給し流量を５００～１００００Ｎｍ^3／ｈｒとする。

[0034] 次に状態１として、原料ガス分散管からプロピレンを供給する。このとき、アンモニア／プロピレンのモル比が２．５を超え、アンモニア／空気のモ

ル比が０．１２を超える流量とする。

その後、状態２として、アンモニア／プロピレンのモル比が２．５以下であり、アンモニア／空気のモル比が０．１２以下である流量とする。

続いて、窒素の供給を停止する。

これらの状態１及び２を経ることにより、本実施形態の触媒を得ることができる。

[0035] 状態１を継続する時間は、通常０．１～５．０時間であり、好ましくは０．５～３．０時間である。

状態２を継続する時間は、特に制限されず、適宜調整すればよく、通常０．１時間以上であり、好ましくは０．５時間以上である。状態２を継続する時間は、特に制限されず、適宜調整すればよい。また、状態２を経た後、そのままアクリロニトリル及びシアン化水素の製造を継続して行ってもよく、その時、アンモニア／プロピレンのモル比が２．５以下であり、アンモニア／空気のモル比が０．１２以下である流量とすること、すなわち、状態２を継続してもよい。状態２は、上述のとおりアクリロニトリル及びシアン化水素の製造と継続的に行うことができるが、状態２の時間を、通常２０時間以下としてもよく、１０時間以下としてもよい。

状態１の反応器内温度は、通常３５０～５５０℃であり、状態２の際の反応器内温度は、通常３００～５００℃である。状態１及び２の反応器内圧力は、反応器トップにおいて通常０．０１～１．００ＭＰａである。

[0036] ［アクリロニトリル及びシアン化水素の製造方法］

本実施形態のアクリロニトリルの製造方法は、本実施形態の触媒を用いるものである。すなわち、本実施形態のアクリロニトリルの製造方法は、本実施形態の触媒の存在下、プロピレンと、分子状酸素と、アンモニアと、を反応させる工程を含む。本実施形態の製造方法は、流動床アンモ酸化反応により行うことが好ましい。また、本実施形態のアクリロニトリルの製造は、上述した触媒の製造に用いた流動層反応器と同じ反応器にて行うことができる。

本実施形態の製造方法によって、アクリロニトリル及びシアン化水素を製造することができる。

本実施形態のアクリロニトリルの製造方法は、例えば、通常用いられる流動層反応器内で行われてもよい。原料のプロピレン及びアンモニアは、必ずしも高純度である必要はなく、工業グレードのものを使用することができる。また、分子状酸素源としては、通常空気を用いるのが好ましいが、酸素を空気と混合する等して酸素濃度を高めたガスを用いることもできる。

[0037] 本実施形態のアクリロニトリルの製造方法における分子状酸素源が空気である場合、原料ガスの組成（プロピレンに対するアンモニア及び空気のモル比；プロピレン／アンモニア／空気）は、好ましくは１／（０．８～２．５）／（７．０～１２．０）の範囲であり、より好ましくは１／（０．９～１．３）／（８．０～１１．０）の範囲である。

[0038] 本実施形態のアクリロニトリルの製造方法における反応温度は、好ましくは３００～５００℃の範囲であり、より好ましくは４００～４８０℃の範囲である。反応圧力は、好ましくは常圧～０．３ＭＰａの範囲である。原料ガスと触媒との接触時間は、好ましくは０．５～２０（ｓｅｃ・ｇ／ｃｃ）、より好ましくは１～１０（ｓｅｃ・ｇ／ｃｃ）である。

実施例

[0039] 以下に実施例を挙げて本実施形態をより具体的に説明するが、本実施形態はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。また、各種物性の評価方法は下記に示すとおりである。

[0040] ［還元率測定］

還元率の測定は、下記手法で行った。

まず、３００ｍＬのビーカーに、５ｍＬの精製水と、各実施例、各比較例で製造した触媒のそれぞれを１．４ｇ加え、硫酸水溶液（水体積：硫酸体積＝１：１）を５ｍＬ加えた。

次に、０．００５ｍｏｌ／Ｌ過マンガン酸カリウム水溶液を２４ｍＬ加え、さらに硫酸水溶液（水体積：硫酸体積＝１：１）を１０ｍＬ加えた。さら

に、全液量が１５０ｍＬとなるまで精製水を加え、７３℃の湯浴で１時間加熱し、その後ろ紙を用いて混合物をろ別して、ろ液を回収した。

上記ろ液に０．０１２５ｍｏｌ／Ｌシュウ酸ナトリウム溶液を１５ｍＬ加えた後、７３℃の湯浴で１０分加熱し、硫酸水溶液（水体積：硫酸体積＝１：１）を２ｍＬ加えた。

その後、ろ液を、０．００５ｍｏｌ／Ｌ過マンガン酸カリウム溶液で滴定し、ろ液が茶褐色になった状態を終点として、過マンガン酸カリウム滴定量（ｍＬ）を記録した。

還元率は、過マンガン酸カリウムの添加量（２４ｍＬ）、シュウ酸ナトリウムの添加量（１５ｍＬ）、１電子あたりの酸素の物質量８、単位を合わせるための数値４０に基づき、下記式により算出した。

[0041] [数1]

$$還元率(\%)=\frac{((24+過マンガン酸カリウム滴定量)-15)\times 8\times 100}{40\times 1000\times(1.4\times A\times(1-(シリカゾル濃度/100)))}$$

[0042] 還元率を算出するための式中のＡは、金属酸化物分子中の酸素物質量の割合である。また、下記式中の$M_{金属Of}$は、各金属原子比に応じた金属酸化物の物質量であり、$M_{金属}$は、各金属の物質量である。

[0043] [数2]

$$A=\frac{((M_{Mo12Of}+M_{BiaOf}+M_{FebOf}+M_{XcOf}+M_{YdOf}+M_{ZeOf})-(M_{Mo12}+M_{Bia}+M_{Feb}+M_{Xc}+M_{Ydf}+M_{ze}))}{(M_{Mo12Of}+M_{BiaOf}+M_{FebOf}+M_{XcOf}+M_{YdOf}+M_{ZeOf})}$$

[0044] ［プロピレン転化率、アクリロニトリル収率、シアン化水素収率］

実施例及び比較例で得られた触媒を用いて、プロピレンのアンモ酸化反応によりアクリロニトリル及びシアン化水素を製造した。その際に使用する反応管としては、１０メッシュの金網を１ｃｍ間隔で１６枚内蔵した内径２５ｍｍのパイレックス（登録商標）ガラス管を使用した。

触媒量５０ｃｃ、反応温度４３０℃、反応圧力０．１７ＭＰａに設定し、プロピレン／アンモニア／空気の混合ガスを全ガス流量として２５０～４５０ｃｃ／ｓｅｃ（ＮＴＰ換算）で供給して反応を実施した。その際、混合ガ

ス中のプロピレンの含有量は９容積％とし、プロピレン／アンモニア／空気のモル比は１／（０．７～２．５）／（８．０～１３．５）として、その範囲内で、下記式で定義される硫酸原単位が２０±２ｋｇ／Ｔ－ＡＮとなるようにアンモニア流量を、また、反応器出口ガスの酸素濃度が０．２±０．０２容積％になるように空気流量を、適宜変更した。また、混合ガス全体の流速を変更することにより、下記式で定義される接触時間を変更し、下記式で定義されるプロピレン転化率が９９．３±０．２％となるように設定した。

反応によって生成するアクリロニトリル収率及びシアン化水素の収率は、下記式のように定義される値とした。

[0045] [数3]

$$\text{硫酸原単位（ｋｇ／Ｔ－ＡＮ）} = \frac{\text{未反応のアンモニアを中和するのに必要な硫酸の重量（ｋｇ）}}{\text{アクリロニトリルの生産重量（Ｔ）}}$$

$$\text{接触時間（ｓｅｃ．）} = \frac{\text{触媒量（ｃｃ）}}{\text{混合ガス流量（ｃｃ－ＮＴＰ／ｓｅｃ．）}} \times \frac{２７３}{２７３+\text{反応温度（℃）}} \times \frac{\text{反応圧力（ＭＰａ）}}{０．１０}$$

$$\text{プロピレン転化率（％）} = \frac{\text{消費されたプロピレン（ｍｏｌ）}}{\text{供給されたプロピレン（ｍｏｌ）}} \times １００$$

$$\text{アクリロニトリル収率（％）} = \frac{\text{生成したアクリロニトリル（ｍｏｌ）}}{\text{供給されたプロピレン（ｍｏｌ）}} \times １００$$

$$\text{シアン化水素収率（％）} = \frac{\text{生成したシアン化水素（ｍｏｌ）}}{\text{供給されたプロピレン（ｍｏｌ）}} \times １００$$

[0046] ［触媒活性］

触媒活性は、触媒の活性の高さを表し、前述した方法によって求められたプロピレンの転化率から算出される反応速度によって表される。

実施例及び比較例で得られた各触媒を用いて、プロピレンのアンモ酸化反応によりアクリロニトリル及びシアン化水素を製造した。その際に使用する

反応管としては、内径１０ｍｍのＳＵＳ３１６製反応管を使用した。

触媒量１ｃｃ、反応温度４４０℃、反応圧力は成行き圧とし、プロピレン／アンモニア／酸素／ヘリウムの混合ガスを全ガス流量として４０ｃｃ／ｓｅｃ（ＮＴＰ換算）で供給して反応を実施した。その際、混合ガス中のプロピレンの含有量は５．４容積％とし、プロピレン／アンモニア／酸素のモル比は１／１．２／１．８９とし、ヘリウムは全ガス流量が４０ｃｃ／ｓｅｃ（ＮＴＰ換算）となる流量とした。混合ガスの流速から、前述した式で定義される接触時間、並びに、供給及び消費されたプロピレンの値より、前述した式で定義されるプロピレン転化率を算出した。

これらの接触時間、プロピレン転化率より、触媒活性は下記式で求められる。

触媒活性Ｋ（Hr^{-1}）＝－３６００／（接触時間）×ｌｎ（（１００－プロピレン転化率）／１００）

（式中、ｌｎは自然対数を表す。）

[0047] ［実施例１］

金属成分の組成が$Mo_{12.00}Bi_{0.37}Fe_{1.42}Co_{4.47}Ni_{3.30}Ce_{0.91}Rb_{0.14}$で表される６０質量％複合金属酸化物を４０質量％のシリカからなる担体に担持した複合金属酸化物粒子、すなわち、焼成体を用い、プロピレン、アンモニア及び空気の接触処理を行った。なお、焼成体は、モリブデン、ビスマス、鉄、コバルト、ニッケル、セリウム、ルビジウムを含むスラリーを噴霧乾燥し、乾燥粒子を得て、上記乾燥粒子を空気中で焼成することにより調製した。

接触処理に用いた流動層反応器は、内径８ｍ、長さ２０ｍの縦型円筒型で、下から２ｍの位置に空気分散板、その上にプロピレン及びアンモニア供給用の原料ガス分散管を有しており、反応器下から５ｍの高さの断面に８個、６ｍの高さの断面に４個ある温度計１２個の平均値を反応温度とし、管理を行った。

具体的には以下のとおりの操作を行った。

まず、上記焼成体を静止層高で２．７ｍとなる分だけ反応器に充填した。

充填後、上述した、工程Ａ、工程Ｂを行った。

次に、状態１として、アンモニア／プロピレンのモル比（Ｎ／Ｃ）が１５．００、アンモニア／空気のモル比（Ｎ／Ａ）が０．２０となるよう流量を調節した。

上記の状態１を０．６時間継続した後、状態２として、アンモニア／プロピレンのモル比（Ｎ／Ｃ）が１．２０であり、アンモニア／空気のモル比（Ｎ／Ａ）が０．１０である流量とし、３．０時間経過させることにより、実施例１の触媒を得た。

このとき、実施例１の触媒の還元率は、０．６５％であり、触媒活性は７．７であった。

また、この実施例１の触媒を用いて、アンモ酸化反応によりアクリロニトリル及びシアン化水素を製造した。反応器出口のガスを分析した結果、ＡＮ収率は８４．１％、ＨＣＮ収率は３．４％であった。

[0048] ［実施例２］

状態２におけるアンモニア／プロピレンのモル比を１．００となる流量としたこと以外は、実施例１と同様の操作を行い、実施例２の触媒を得た。

このとき、実施例２の触媒の還元率は、０．３６％であり、触媒活性は７．６であった。

また、このとき反応器出口のガスを分析した結果、ＡＮ収率は８４．２％、ＨＣＮ収率は３．３％であった。

[0049] ［実施例３］

状態２におけるアンモニア／プロピレンのモル比を０．８５となる流量としたこと以外は、実施例１と同様の操作を行い、実施例３の触媒を得た。

このとき、実施例３の触媒の還元率は、０．２７％であり、触媒活性は７．４であった。

また、このとき反応器出口のガスを分析した結果、ＡＮ収率は８４．２％、ＨＣＮ収率は３．３％であった。

[0050] ［実施例４］

状態１におけるアンモニア／プロピレンのモル比を１０．００となる流量としたこと以外は、実施例１と同様の操作を行い、実施例４の触媒を得た。

このとき、実施例４の触媒の還元率は、０．４８％であり、触媒活性は７．６であった。

また、このとき反応器出口のガスを分析した結果、ＡＮ収率は８４．１％、ＨＣＮ収率は３．４％であった。

[0051] ［実施例５］

状態１におけるアンモニア／プロピレンのモル比を３．００となる流量としたこと以外は、実施例１と同様の操作を行い、実施例５の触媒を得た。

このとき、実施例５の触媒の還元率は、０．２２％であり、触媒活性は７．５であった。

また、このとき反応器出口のガスを分析した結果、ＡＮ収率は８４．２％、ＨＣＮ収率は３．３％であった。

[0052] ［実施例６］

状態１におけるアンモニア／空気のモル比を０．１０となる流量としたこと以外は、実施例１と同様の操作を行い、実施例６の触媒を得た。

このとき、実施例６の触媒の還元率は０．２１％であり、触媒活性は７．４であった。

また、このとき反応器出口のガスを分析した結果、ＡＮ収率は８４．２％、ＨＣＮ収率は３．２％であった。

[0053] ［実施例７］

状態１におけるアンモニア／空気のモル比を０．２２となる流量としたこと以外は、実施例１と同様の操作を行い、実施例７の触媒を得た。

このとき、実施例７の触媒の還元率は０．８２％であり、触媒活性は８．０であった。

また、このとき反応器出口のガスを分析した結果、ＡＮ収率は８４．１％、ＨＣＮ収率は３．５％であった。

[0054] ［実施例８］

状態１におけるアンモニア／空気のモル比を０．２４となる流量としたこと以外は、実施例１と同様の操作を行い、実施例８の触媒を得た。

このとき、実施例８の触媒の還元率は１．０９％であり、触媒活性は７．９であった。

また、このとき反応器出口のガスを分析した結果、ＡＮ収率は８３．８％、ＨＣＮ収率は３．８％であった。

[0055] ［実施例９］

状態１におけるアンモニア／空気のモル比を０．２７となる流量としたこと以外は、実施例１と同様の操作を行い、実施例９の触媒を得た。

このとき、実施例９の触媒の還元率は３．６０％であり、触媒活性は８．０であった。

また、このとき反応器出口のガスを分析した結果、ＡＮ収率は８３．４％、ＨＣＮ収率は４．１％であった。

[0056] ［実施例１０］

状態１におけるアンモニア／空気のモル比を０．３０となる流量としたこと以外は、実施例１と同様の操作を行い、実施例１０の触媒を得た。

このとき、実施例１０の触媒の還元率は４．２０％であり、触媒活性は７．８であった。

また、このとき反応器出口のガスを分析した結果、ＡＮ収率は８３．２％、ＨＣＮ収率は４．３％であった。

[0057] ［比較例１］

状態１におけるアンモニア／プロピレンのモル比を２．００となる流量、アンモニア／空気のモル比を０．１０となる流量としたこと以外は、実施例１と同様の操作を行い、比較例１の触媒を得た。

このとき、比較例１の触媒の還元率は、０．０５％であり、触媒活性は６．８であった。

また、このとき反応器出口のガスを分析した結果、ＡＮ収率は８４．２％

、ＨＣＮ収率は２．９％であった。

[0058] ［比較例２］

状態１におけるアンモニア／プロピレンのモル比を２．００となる流量としたこと以外は、実施例１と同様の操作を行い、比較例２の触媒を得た。

このとき、比較例２の触媒の還元率は０．１５％であり、触媒活性は７．０であった。

また、このとき反応器出口のガスを分析した結果、ＡＮ収率は８４．２％、ＨＣＮ収率は３．０％であった。

[0059] ［比較例３］

状態２におけるアンモニア／プロピレンのモル比を８．５０となる流量としたこと以外は、実施例１と同様の操作を行い、比較例３の触媒を得た。

このとき、比較例３の触媒の還元率は５．３０％であり、触媒活性は６．３であった。

また、このとき反応器出口のガスを分析した結果、ＡＮ収率は８２．３％、ＨＣＮ収率は４．１％であった。

[0060] ［比較例４］

状態２におけるアンモニア／プロピレンのモル比が１５．００となる流量としたこと以外は、実施例１と同様の操作を行い、比較例４の触媒を得た。

このとき、比較例４の触媒の還元率は８．３０％であり、触媒活性は５．１であった。

また、このとき反応器出口のガスを分析した結果、ＡＮ収率は７１．０％、ＨＣＮ収率は６．３％であった。

[0061]

[表1]

	アンモニア／プロピレン (N/C)		アンモニア／空気 (N/A)		還元率(%)	AN収率(%)	HCN収率(%)	触媒活性
	状態1	状態2	状態1	状態2				
実施例1	15.00	1.20	0.20	0.10	0.65	84.1	3.4	7.7
実施例2	15.00	1.00	0.20	0.10	0.36	84.2	3.3	7.6
実施例3	15.00	0.85	0.20	0.10	0.27	84.2	3.3	7.4
実施例4	10.00	1.20	0.20	0.10	0.48	84.1	3.4	7.6
実施例5	3.00	1.20	0.20	0.10	0.22	84.2	3.3	7.5
実施例6	15.00	1.20	0.10	0.10	0.21	84.2	3.2	7.4
実施例7	15.00	1.20	0.22	0.10	0.82	84.1	3.5	8.0
実施例8	15.00	1.20	0.24	0.10	1.09	83.8	3.8	7.9
実施例9	15.00	1.20	0.27	0.10	3.60	83.4	4.1	8.0
実施例10	15.00	1.20	0.30	0.10	4.20	83.2	4.3	7.8
比較例1	2.00	1.20	0.10	0.10	0.05	84.2	2.9	6.8
比較例2	2.00	1.20	0.20	0.10	0.15	84.2	3.0	7.0
比較例3	15.00	8.50	0.20	0.10	5.30	82.3	4.1	6.3
比較例4	15.00	15.00	0.20	0.10	8.30	71.0	6.3	5.1

[0062] 本出願は、２０１８年　４月１３日出願の日本特許出願（特願２０１８－０７７６５８号）に基づくものであり、それらの内容はここに参照として取

り込まれる。

産業上の利用可能性

[0063] 本発明の触媒は、プロピレンをアンモ酸化する工程を含むアクリロニトリル及びシアン化水素の製造において産業上の利用可能性を有する。

請求の範囲

[請求項1] モリブデンと、ビスマスと、鉄とを含む触媒であって、

還元率が、０．２０～５．００％の範囲である、触媒。

[請求項2] 前記還元率が、０．７０～４．３０％の範囲である、請求項１に記載の触媒。

[請求項3] 下記式（１）で表される組成を有する複合金属酸化物を含む、請求項１又は２に記載の触媒。

$Mo_{12}Bi_aFe_bX_cY_dZ_eO_f$ （１）

（式（１）中、Ｘは、ニッケル、コバルト、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム、バリウム及びタングステンからなる群より選ばれる１種以上の元素であり、

Ｙは、セリウム、クロム、ランタン、ネオジム、イットリウム、プラセオジム、サマリウム、アルミニウム、ホウ素、ガリウム及びインジウムからなる群より選ばれる１種以上の元素であり、

Ｚは、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群より選ばれる１種以上の元素であり、

ａ、ｂ、ｃ、ｄ及びｅは、それぞれ、０．１≦ａ≦２．０、０．１≦ｂ≦２．８、０．１≦ｃ≦１０．０、０．１≦ｄ≦３．０、及び０．０１≦ｅ≦２．０を満たし、

ｆは、存在する他の元素の原子価要求を満足させるのに必要な酸素の原子数である。）

[請求項4] モリブデンと、ビスマスと、鉄とを含む焼成物を、プロピレン、空気、及びアンモニアと接触させる接触工程を含み、

前記接触工程が、

アンモニア／プロピレンのモル比を２．５０を超える状態（状態１）とする工程と、

アンモニア／プロピレンのモル比を２．５０以下の状態（状態２）とする工程と、

を含む、請求項１～３のいずれか一項に記載の触媒の製造方法。

[請求項5] 前記状態１におけるアンモニア／空気のモル比が０．１２を超え、

前記状態２におけるアンモニア／空気のモル比が０．１２以下である、

請求項４に記載の触媒の製造方法。

[請求項6] 請求項１～３のいずれか一項に記載の触媒の存在下、プロピレンと、分子状酸素と、アンモニアと、を反応させる工程を含む、アクリロニトリルの製造方法。

[請求項7] 流動床反応器により実施する、請求項６に記載のアクリロニトリルの製造方法。

[請求項8] プロピレンに対するアンモニア及び空気のモル比（プロピレン／アンモニア／空気）が、１．０／（０．８～２．５）／（７．０～１２．０）の範囲である、請求項６又は７に記載のアクリロニトリルの製造方法。

[請求項9] 反応を３００～５００℃の温度範囲で実施する、請求項６～８のいずれか一項に記載のアクリロニトリルの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/009654

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. B01J23/887(2006.01)i, C07C253/26(2006.01)i, C07C255/08(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)
Int. Cl. B01J23/887, C07C253/26, C07C255/08, C07B61/00

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 1971-2019
Registered utility model specifications of Japan 1996-2019
Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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.
A	JP 2014-161776 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 08 September 2014 (Family: none)	1-9
A	JP 2005-538173 A (ARKEMA) 15 December 2005 & JP 2005-538172 A & US 2006/0128989 A1 & US 2006/0183941 A1 & WO 2004/024666 A1 & WO 2004/024665 A1 & EP 1539669 A1 & EP 1539670 A1 & KR 10-2005-0053643 A & KR 10-2005-0053644 A & CN 1681766 A & CN 1694862 A	1-9
A	JP 2003-64043 A (ASAHI KASEI CORP.) 05 March 2003 (Family: none)	1-9

☐ 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
17.05.2019	28.05.2019
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／００９６５４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J23/887(2006.01)i, C07C253/26(2006.01)i, C07C255/08(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J23/887, C07C253/26, C07C255/08, 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　　１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報　　１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報　　１９９４－２０１９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
A	JP 2014-161776 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2014.09.08 (ファミリーなし)	1－9
A	JP 2005-538173 A (アルケマ) 2005.12.15 & JP 2005-538172 A & US 2006/0128989 A1 & US 2006/0183941 A1 & WO 2004/024666 A1 & WO 2004/024665 A1 & EP 1539669 A1 & EP 1539670 A1 & KR 10-2005-0053643 A & KR 10-2005-0053644 A & CN 1681766 A & CN 1694862 A	1－9

☑　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
１７．０５．２０１９	２８．０５．２０１９

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）　４Ｇ　３１２９
西山　義之
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2003-64043 A (旭化成株式会社) 2003.03.05 (ファミリーなし)	1－9