

(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
2017年1月19日(19.01.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/010159 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 27/14 (2006.01) *C07C 47/22* (2006.01)
B01J 23/887 (2006.01) *C07C 57/05* (2006.01)
B01J 35/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/064181
- (22) 国際出願日: 2016年5月12日(12.05.2016)
- (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 2015-138375 2015年7月10日(10.07.2015) 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: 杉山 元彦(SUGIYAMA Motohiko); 〒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). 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 厚狭工場内 Yamaguchi (JP). 河村 智志(KAWAMURA Satoshi); 〒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). 保田 将吾(YASUDA Shogo); 〒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).
- (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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING 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: Provided is a method for producing an unsaturated aldehyde and/or an unsaturated carboxylic acid, which enable stable operation for a long period of time while the effective yield is improved, even in a high-load reaction. In the method for producing an unsaturated aldehyde and/or an unsaturated carboxylic acid, multilayer loading of stacking, in a pipe axis direction under specific conditions, two or more layers of a catalyst layer containing a composite metal oxide catalyst is performed, and the catalyst layer closest to a gas outlet in the pipe axis contains a catalyst containing a compound represented by a specific composition formula.

(57) 要約: 不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸を高負荷な反応であっても有効収率を向上させつつ長期間安定して運転が可能である製造方法を提供する。複合金属酸化物触媒を含む触媒層を特定の条件で管軸方向に2層以上積み重ねて多層充填し、かつ管軸の最もガス出口側の触媒層が特定の組成式で表される化合物を含む触媒を含む、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である。



WO 2017/010159 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、アルケンを複合金属酸化物触媒の存在下に分子状酸素又は分子状酸素含有ガスにより気相接触部分酸化して対応する不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸を得る、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に関する。

背景技術

[0002] アルケンを分子状酸素により気相接触部分酸化して、不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸を工業的に製造する場合、種々の問題が生じる。その一つとして、複合金属酸化物触媒（以下、「触媒」とも表記）がさらされる温度が高くなるにつれて、過剰な酸化反応が促進されることによる目的生成物の収率低下や、触媒の劣化が促進され所望の触媒寿命を達成できないことが問題となっている。生産性を高めるべく原料濃度や空間速度を高くした場合、この問題はより顕著になる。これは、アルケンの気相接触部分酸化は発熱反応であるためであり、結果として触媒層に局所的な高温蓄熱部（ホットスポット）が発生する。ホットスポット発生の課題に対し、従来技術ではさまざまな提案がなされている。

例えば、特許文献１には、占有容積と焼成温度、および／またはアルカリ金属元素の種類および／または量とが異なる複数種の触媒を準備し多管式酸化反応器の管軸方向に原料ガス入口側から出口側に向かって活性が高くなるよう充填することでホットスポット温度を抑制する方法が記載されている。この方法は、高濃度の原料ガスを導入する入口側において活性を抑えた触媒を充填することで過剰な発熱を抑えることを目的としている。しかし、占有容積による活性調節では、反応管径によって触媒の占有容積の大きさが制限されるため十分な効果が得られない場合がある、もしくは触媒が均一に充填

されないことで設計した反応場が実現されず十分な触媒性能が発揮されない可能性がある。

また、特許文献2では、原料ガス入口側から出口側へ向かって触媒の担持量を多くして触媒活性に序列をつけることによって原料ガス入口側におけるホットスポット温度を抑制し、高活性な触媒が充填されている出口側においてはプロセス上必要とされる原料の転化率まで気相接触部分酸化反応を到達させるという方法が記載されている。しかしながら、低い担持量である原料ガス入口側の触媒は寿命が短く、一方で原料ガス出口側の触媒は活性成分量が多いため触媒活性成分の層が厚くなることで反応熱が触媒内に蓄熱され選択性が低下する課題がある。

また特許文献3によれば、リング形状触媒を使用することで、ホットスポット温度を抑制し、高負荷の状況下における反応に対応できる方法が記載されている。しかし、リング形状触媒は、多管式酸化反応器へ充填するときに形状の特性上、均一に充填することが困難であり、また成型方法の特性上、機械的強度が低いために触媒が崩れたり、粉化が発生したりして、反応管の閉塞が生じるだけでなく、触媒活性成分の崩落により触媒性能が十分に発揮されないことも大きな課題である。

さらに、特許文献4では、各反応管内の触媒層を管軸方向に2層以上に分割して設けた反応帯に、ビスマスおよび鉄を変更した触媒を、原料ガス入口側から出口側に向かってビスマスおよび鉄の総量が少なくなるように充填することで、モリブデン成分の昇華を抑制して、長期にわたり安定してアクリレンおよびアクリル酸を製造する技術が開示されている。

さらに、特許文献5では異なる組成の複合金属酸化物触媒を2種類以上用意し管軸方向に2層以上積み重ねて多層充填するときに、モリブデンに対しビスマスの成分量がガス入口側からガス出口側へ向かって小さくなるようにし、かつモリブデンに対し鉄の成分量がガス入口側からガス出口側へ向かって大きくなるように触媒を充填することで高負荷な状況下の反応においても反応浴温度を低く抑えることが記載されている。

このように従来の技術にはアルケンから対応する不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸を製造する工程において、不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸の合計収率（以下、「有効収率」と表記）そのものを向上させ、かつ高負荷な状況下の反応においても、反応浴温度を低く抑えながら、向上した有効収率を維持しつつ安定して製造する検討は見当たらない。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特開2001-226302号公報

特許文献2：日本国特開平6-192144号公報

特許文献3：日本国特表2007-511565号公報

特許文献4：日本国特開2001-048817号公報

特許文献5：国際公開第2015/008815号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、アルケンから対応する不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸を、高負荷な反応条件であっても反応浴温度を低く抑え、有効収率を向上させかつ維持しつつ安定して製造することが可能な技術を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、上記課題を解決するために、複合金属酸化物触媒を充填した多管式酸化反応器を用いてアルケンを分子状酸素にて気相接触部分酸化することで対応する不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸を製造する方法において、触媒の構成元素の中で重要であるビスマスの量に注目し鋭意検討を行った。その結果、複合金属酸化物触媒を含む触媒層を特定の条件で管軸方向に2層以上積み重ねて多層充填し、かつ管軸の最もガス出口側の触媒層が特定の組成式で表される化合物を含む触媒を含むことにより、高

活性かつ高収率な触媒の触媒性能が効果的に発揮され、原料ガス入口側の触媒は高選択性で長寿命となり、原料ガス出口側の触媒は著しく高活性になることで、高負荷な反応であっても反応浴温度を低く抑制でき、有効収率を向上させかつ長期に安定して得られる技術を見出し、本発明を完成させるに至った。

[0006] すなわち、本発明は、

(1) 複合金属酸化物触媒を充填した多管型反応器を用いてアルケンを分子状酸素にて気相接触部分酸化することで対応する不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸を得る、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であって、

複合金属酸化物触媒を含む触媒層を管軸方向に2層以上積み重ねて多層充填し、

一つの触媒層に含まれる複合金属酸化物触媒の組成が、その他の触媒層の少なくとも一つに含まれる複合金属酸化物触媒の組成と異なり、

管軸の最もガス入口側の触媒層のモリブデンの成分量に対するビスマスの成分量の比が、管軸の最もガス出口側の触媒層のモリブデンの成分量に対するビスマスの成分量の比より大きく、

隣り合う二つの触媒層のいずれにおいても、管軸のガス入口側の触媒層のモリブデンの成分量に対するビスマスの成分量の比が、管軸のガス出口側の触媒層のモリブデンの成分量に対するビスマスの成分量の比と同じ又はそれより大きく、

かつ管軸の最もガス出口側の触媒層が下記一般式(1)で表される化合物を含む触媒を含む、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、

一般式(1) $M o_{12} B i_a F e_b C o_c N i_d X_e Y_f Z_g O_h$

(式中、Xはマグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、マンガン(Mn)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、セリウム(Ce)及びサマリウム(Sm)からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、Yはホウ素(B)、

リン (P)、砒素 (As)、アンチモン (Sb)、タングステン (W)、ケイ素 (Si) 及びアルミニウム (Al) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、Z はナトリウム (Na)、カリウム (K)、ルビジウム (Rb) 及びセシウム (Cs) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、 $a \sim h$ は各元素の原子比率を表し、 $a = 0.40$ 以上 0.80 未満、 $b = 1.0 \sim 2.5$ 、 $c = 3.0 \sim 7.5$ 、 $d = 2.0 \sim 3.5$ 、 $e = 0 \sim 10$ 、 $f = 0 \sim 10$ 、 $g = 0.01 \sim 1.0$ 、 h は他の元素の酸化状態を満足させる数値で表記され、 d/a が 2.5 より大きく 8.8 以下であり、かつ d/g が 2.0 以上 350 以下であり、かつ a/g が 0.4 以上 80 未満である。)、

(2) 前記一般式 (1) で表される化合物を調合する工程において、モリブデン成分原料をモリブデン酸アンモニウムのみとし、溶解させる水の重量をモリブデン酸アンモニウム中に含まれるモリブデンの重量に対して 8.5 倍以下とし、かつビスマス成分原料を硝酸ビスマスのみとし、溶解させる硝酸水溶液の重量を硝酸ビスマス中に含まれるビスマスの重量に対して 2.3 倍以上とし、かつ硝酸ビスマスを溶解させる硝酸水溶液の硝酸濃度を 10 重量 % 以上とする (1) に記載の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、

(3) 前記複合金属酸化物触媒が不活性な担持体の表面に触媒活性成分を担持した球状のコーティング触媒である、(1) または (2) に記載の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、

(4) 前記多管型反応器に供給される原料ガス中のアルケン負荷が、1 時間あたり単位触媒体積に対し 100 倍以上 (標準状態換算) である、(1) ～ (3) のいずれか 1 項に記載の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、

(5) 前記多管型反応器に供給される原料ガス中のアルケン負荷が、1 時間あたり単位触媒体積に対し 150 倍以上 (標準状態換算) である、(1) ～ (4) のいずれか 1 項に記載の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、

(6) 前記多管型反応器に供給される原料ガス中に含まれるアルケン濃度が 8.5 容量%以下である、(1)～(5)のいずれか 1 項に記載の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、

(7) 前記多管型反応器に充填される全ての触媒層が、複合金属酸化物触媒と不活性物質の物理混合による希釈をされていない、(1)～(6)のいずれか 1 項に記載の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、

(8) (1)～(7)のいずれか 1 項に記載の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による、アクロレインおよび／またはアクリル酸、メタクロレインおよび／またはメタクリル酸の製造方法、に関する。

発明の効果

[0007] 高負荷の反応においても反応浴温度を低く抑えながら、有効収率を向上させつつかつ長期に安定してアルケンから対応する不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸を製造することができる。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明は、複合金属酸化物触媒を充填した多管型反応器を用いてアルケンを分子状酸素にて気相接触部分酸化することで対応する不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸を製造する方法であって、複合金属酸化物触媒を含む触媒層を管軸方向に 2 層以上積み重ねて多層充填し、一つの触媒層に含まれる複合金属酸化物触媒の組成が、その他の触媒層の少なくとも一つに含まれる複合金属酸化物触媒の組成と異なり、管軸の最もガス入口側の触媒層のモリブデンの成分量に対するビスマス成分量の比が、管軸の最もガス出口側の触媒層のモリブデンの成分量に対するビスマス成分量の比より大きく、隣り合う二つの触媒層のいずれにおいても、管軸のガス入口側の触媒層のモリブデンの成分量に対するビスマス成分量の比が、管軸のガス出口側の触媒層のモリブデンの成分量に対するビスマス成分量の比と同じ又

はそれより大きく、かつ管軸の最もガス出口側の触媒層が一般式（１）で表される化合物を含む触媒を含む。

[0009] ここで、一般式（１）で表される化合物の構成元素比としては、触媒主成分の一つであるビスマスと、活性に大きく影響を及ぼすニッケルおよびアルカリ金属の比率が重要であり、ビスマスに対するニッケルの比率である d/a が 2.5 より大きく 8.8 以下であり、かつアルカリ金属に対するニッケルの比率である d/g が 2.0 以上 3.5 以下であり、かつアルカリ金属に対するビスマスの比率である a/g が 0.4 以上 8.0 未満であることにより、目的生成物の選択性と収率が高い優れた触媒となる。また、ビスマスの量を 0.40 以上 0.80 未満、好ましくは 0.40 以上 0.75 未満にすることにより高い収率が得られる。

管軸の最もガスの出口側の触媒層に本発明の触媒を充填し、例えば二層充填の場合には一般式（１）で表記される化合物を含む触媒を管軸のガス出口側の触媒層に充填し、ガス入口側の触媒層には任意の触媒を充填してもよい。ガス入口側の触媒層に含まれる任意の触媒は、モリブデンとビスマスを含む触媒であり、例えば以下に示す一般式（２）で表される化合物を含む触媒を使用することができる。

一般式（２） $M o_{12} B i_a F e_b C o_c N i_d X_e Y_f Z_g O_h$

（式中、Xはマグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、マンガン（Mn）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）、セリウム（Ce）及びサマリウム（Sm）からなる群より選ばれる少なくとも１種の元素であり、Yはホウ素（B）、リン（P）、砒素（As）、アンチモン（Sb）、タングステン（W）、ケイ素（Si）及びアルミニウム（Al）からなる群より選ばれる少なくとも１種の元素であり、Zはナトリウム（Na）、カリウム（K）、ルビジウム（Rb）及びセシウム（Cs）からなる群より選ばれる少なくとも１種の元素であり、 $a \sim h$ は各元素の原子比率を表し、 $a = 0.80$ 以上 2.0 以下、 $b = 1.0 \sim 2.5$ 、 $c = 3.0 \sim 7.5$ 、 $d = 2.0 \sim 3.5$ 、 $e = 0 \sim 10$ 、 $f = 0 \sim 10$ 、 $g = 0.01 \sim 1.0$ 、 h は他の元素の酸化状態を

満足させる数値で表記され、 d/a が2.5より大きく8.8以下であり、かつ d/g が2.0以上350以下であり、かつ a/g が0.4以上80未満である。)

この場合、ガス入口側の触媒層のモリブデンの成分量に対するビスマスの成分量の比が、ガス出口側の触媒層のモリブデンの成分量に対するビスマスの成分量の比より大きくなるように触媒を管軸に充填する。

また、例えば三層充填の場合には一般式(1)で表記される化合物を含む触媒を管軸の最もガス出口側の触媒層に充填し、管軸の最もガス入口側の触媒層およびガス入口側から二番目の触媒層には任意の触媒を充填してもよい。管軸の最もガス入口側の触媒層およびガス入口側から二番目の触媒層に含まれる任意の触媒は、モリブデンとビスマスを含む触媒であり、例えば一般式(2)で表される化合物を含む触媒を使用することができる。この場合、管軸の最もガス入口側の触媒層のモリブデンの成分量に対するビスマスの成分量の比が、管軸の最もガス出口側の触媒層のモリブデンの成分量に対するビスマスの成分量の比より大きくなるように、及び隣り合う二つの触媒層のいずれにおいても、管軸のガス入口側の触媒層のモリブデンの成分量に対するビスマスの成分量の比が、管軸のガス出口側の触媒層のモリブデンの成分量に対するビスマスの成分量の比と同じ又はそれより大きくなるように触媒を管軸に充填する。

また、多層充填のいずれかまたはすべての層において必要があれば不活性物質と混合および/または粒径を調製することで対応することもできる。

[0010] 本発明で使用する触媒(以下、本発明の触媒という)は以下の工程を経ることで調製することが出来る。

工程a) 調合

一般に触媒を構成する各元素の出発原料は特に制限されるものではない。モリブデン成分原料としては三酸化モリブデンのようなモリブデン酸化物、モリブデン酸、モリブデン酸アンモニウムのようなモリブデン酸又はその塩、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸のようなモリブデンを含むヘテロポ

リ酸又はその塩などを用いることができるが、より好ましくはモリブデン酸アンモニウムを使用した場合に高性能な触媒が得られる傾向がある。特にモリブデン酸アンモニウムには、ジモリブデン酸アンモニウム、テトラモリブデン酸アンモニウム、ヘプタモリブデン酸アンモニウム等、複数種類の化合物が存在するが、その中でもヘプタモリブデン酸アンモニウムを使用した場合が最も好ましい。ビスマス成分原料としては硝酸ビスマス、次炭酸ビスマス、硫酸ビスマス、酢酸ビスマスなどのビスマス塩、三酸化ビスマス、金属ビスマスなどを用いることができるが、より好ましくは硝酸ビスマスを使用した場合に高性能な触媒が得られる傾向がある。鉄、コバルト、ニッケル及びその他の元素の原料としては通常は酸化物あるいは熱によって酸化物になり得る硝酸塩、炭酸塩、有機酸塩、水酸化物等又はそれらの混合物を用いることができる。例えば、鉄成分原料とコバルト成分原料及び／又はニッケル成分原料を所望の比率で10～80℃の条件下にて水に溶解混合し、20～90℃の条件下にて別途調合されたモリブデン成分原料およびZ成分原料水溶液もしくはスラリーと混合し、20～90℃の条件下にて1時間程度加熱攪拌した後、ビスマス成分原料を溶解した水溶液と、必要に応じX成分原料、Y成分原料とを添加して触媒成分を含有する水溶液またはスラリーを得る。X成分、Y成分を添加する場合、原料としては酸化物あるいは強熱することにより酸化物になり得る硝酸塩、炭酸塩、有機酸塩、水酸化物等又はそれらの混合物を用いることが好ましく、添加量としてはモリブデンを12としたときの原子比率で0.05～10の範囲となるように、調合工程で添加するのが好ましい。以降、これら水溶液またはスラリーをまとめ、調合液（A）と称する。ここで、調合液（A）は必ずしもすべての触媒構成元素を含有する必要はなく、その一部の元素または一部の量を後の工程で添加してもよい。また、調合液（A）を調合する際に各成分原料を溶解する水の量や、溶解のために硫酸や硝酸、塩酸、酒石酸、酢酸などの酸を加える場合には、原料が溶解するのに十分な水溶液中の酸濃度が例えば5重量%～99重量%の範囲の中で適していないと調合液（A）の形態が粘土状の塊となる場合があ

り、これは優れた触媒にはならない。調合液（A）の形態としては水溶液またはスラリーが優れた触媒として好ましい。

[0011] 前記一般式（1）で表される化合物を調合する工程において、モリブデン成分原料をモリブデン酸アンモニウムのみとし、溶解させる水の重量をモリブデン酸アンモニウム中に含まれるモリブデンの重量に対して8.5倍以下とし、かつビスマス成分原料を硝酸ビスマスのみとし、溶解させる硝酸水溶液の重量を硝酸ビスマス中に含まれるビスマスの重量に対して2.3倍以上とし、かつ硝酸ビスマスを溶解させる硝酸水溶液の硝酸濃度を10重量%以上として得られた触媒を管軸の最もガス出口側の触媒層に充填することが好ましい。反応効率や温度分布のバランス等を考慮するために本発明の触媒を多層充填することや、多層では他の組成の触媒と組み合わせて充填してもよい。

[0012] 工程b) 乾燥

次いで上記で得られた調合液（A）を乾燥し、乾燥粉体とする。乾燥方法は、調合液（A）を完全に乾燥できる方法であれば特に制限はないが、例えばドラム乾燥、凍結乾燥、噴霧乾燥、蒸発乾固等が挙げられる。これらのうち本発明においては、スラリーから短時間に粉体又は顆粒に乾燥することができる噴霧乾燥が特に好ましい。噴霧乾燥の乾燥温度はスラリーの濃度、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。また、この際得られる乾燥粉体の平均粒径が10～700μmとなるよう乾燥するのが好ましい。こうして乾燥粉体（B）を得る。

[0013] 工程c) 予備焼成

得られた乾燥粉体（B）は空気流通下で200～600℃で、好ましくは300～600℃で焼成することで触媒の成型性、機械的強度、触媒性能が向上する傾向がある。焼成時間は1～12時間が好ましい。こうして予備焼成粉体（C）を得る。

[0014] 工程d) 成型

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体（C）を球形に成型しても良いが、予備焼成粉体（C）（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、ウォッシュコート方法等が広く知られており、予備焼成粉体（C）を担体に均一に担持できる方法であれば特に限定されないが、触媒の製造効率や調製される触媒の性能を考慮した場合、より好ましくは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、容器内にチャージされた担体を、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攪拌させ、ここに予備焼成粉体（C）並びに必要により、成型助剤及び／または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より好ましい。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、高性能な触媒が得られ、具体的にはグリセリンの濃度5重量%以上の水溶液を使用した場合に特に高性能な触媒が得られる傾向がある。これらバインダーの使用量は、予備焼成粉体（C）100重量部に対して通常2～80重量部である。不活性担体は、通常2～8mm程度のものを使用し、これに予備焼成粉体（C）を担持させるが、その担持率は触媒使用条件、たとえば反応原料の空間速度、原料濃度などの反応条件を考慮して決定されるものであるが、通常20～80重量%である。ここで担持率は以下の式（3）で表記される。

式（3）担持率（重量%）＝100×成型に使用した予備焼成粉体（C）の

重量／（成型に使用した予備焼成粉体（C）の重量＋成型に使用した不活性担体の重量）

こうして成型体（D）を得る。

[0015] 工程 e) 「焼成」

成型体（D）は200～600℃の温度で1～12時間程度焼成することで触媒活性、選択性が向上する傾向にある。焼成温度は400℃以上600℃以下が好ましく、500℃以上600℃以下がより好ましい。原子比率が異なる触媒の最適な焼成温度は異なるため、触媒の原子比率を変更した場合には、その原子比率において最適な温度で焼成すると優れた性能の触媒が得られる傾向がある。流通させるガスとしては空気が簡便で好ましいが、その他に不活性ガスとして窒素、二酸化炭素、還元雰囲気にするための窒素酸化物含有ガス、アンモニア含有ガス、水素ガスおよびそれらの混合物を使用することも可能である。こうして触媒（E）を得る。触媒（E）の機械的強度は、触媒組成の原子比率によっても大きく影響され、すなわち原子比率を調節することにより生成される化合物の種類や同じ化合物でも結晶構造の相形態が異なることに影響を受ける。また調合工程や乾燥工程で生成される複合金属酸化物粒子の直径や粒子の幾何学的構造、その凝集形態が変化するため、複合金属酸化物中の化合物結晶の強度のようなミクロな物性や例えば予備焼成粉体の粒度分布のようなマクロな物性の変化によっても影響を受ける。各工程の調製方法だけでなく原子比率の影響も含めて総括された物性が最終的に調製される触媒の機械的強度を決定する。

[0016] この方法によって得られた前記一般式（1）で表される化合物を含む触媒を管軸の最もガスの出口側の触媒層に充填し、原料ガスである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部分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原料ガスであるイソブチレン、ターシャール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部分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。たとえば原料ガス組成として1～10容量%のアルケン、5～18容量%

の分子状酸素、0～60容量%の水蒸気及び20～70容量%の不活性ガス、例えば窒素、炭酸ガスなどからなる混合ガスを前記のようにして調製された触媒上に250～450℃の温度範囲及び常圧～10気圧の圧力下、アルケンの供給負荷を60～200 h r⁻¹の空間速度で導入することによって遂行されるが、本発明記載の有効収率の向上効果はアルケン供給負荷が高くなるほど著しくなり、混合ガス中のアルケンを8.5容量%以下、アルケンの供給負荷を100 h r⁻¹以上の空間速度とするのが好ましく、さらには150 h r⁻¹以上の空間速度で実行するのがより好ましい。ここで、アルケン空間速度（S V₀）とは原料負荷を意味し、例えばアルケン空間速度（S V₀）100 h r⁻¹で導入するとは、1時間あたり単位触媒体積の100倍（標準状態換算）のアルケンを供給し気相接触部分酸化反応を実行することである。本発明において、アルケンとは、その分子内脱水反応においてアルケンを生じるアルコール類、例えばターシャリーブタノールも含めたものとする。

実施例

[0017] 以下、具体例を挙げて実施例を示したが、本発明はその趣旨を逸脱しない限り実施例に限定されるものではない。

[0018] 触媒 1

ヘプタモリブデン酸アンモニウム2000重量部を60℃に加温した純水7600重量部に完全溶解させた。次に、硝酸カリウム9.2重量部を純水104.1重量部に溶解させて、上記溶液に加えた。次に、硝酸第二鉄686.4重量部、硝酸コバルト1428.8重量部及び硝酸ニッケル768.6重量部を60℃に加温した純水1528.4 mlに溶解させた。これらの溶液を、攪拌しながら徐々に混合した。続いて純水825.2 mlに硝酸（60重量%）198.2重量部を加えて硝酸ビスマス778.4重量部を加え完全溶解させた溶液を上記溶液に加え、攪拌混合した。このスラリーをスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体を最高温度440℃で6時間予備焼成した。予備焼成粉体に対して5重量%分の結晶性セルロースを添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして30重量%グリセリ

ン溶液を用い、シリカ、アルミナを主成分とした直径4.5 mmの不活性な球状担体に、担持率が50重量%となるように球状に担持成型した。次に560℃で4時間焼成を行って、平均粒径5.2 mmの球状の触媒1を得た。仕込み原料から計算される触媒は、次の原子比率を有する複合金属酸化物であった。

$$d/a = 1.6, d/g = 2.8, a/g = 1.7,$$

$$Mo : Bi : Fe : Co : Ni : K = 1.2 : 1.7 : 1.8 : 5.2 : 2.8 : 0.10$$

[0019] 触媒2

ヘプタモリブデン酸アンモニウム2000重量部を60℃に加温した純水7600重量部（モリブデンの重量に対し7.0倍の重量）に完全溶解させた。次に、硝酸カリウム4.4重量部を純水50.1重量部に溶解させて、上記溶液に加えた。次に、硝酸第二鉄762.7重量部、硝酸コバルト1786.0重量部及び硝酸ニッケル823.5重量部を60℃に加温した純水1787.3 mlに溶解させた。これらの溶液を、攪拌しながら徐々に混合した。続いて純水339.8 mlに硝酸（60重量%）81.6重量部を加えて硝酸濃度を12重量%とした硝酸水溶液（溶解させる硝酸ビスマス中のビスマスの重量に対し2.3倍以上の重量）に硝酸ビスマス320.5重量部を加え完全溶解させた溶液を上記溶液に加え、攪拌混合した。このスラリーをスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体を最高温度440℃で4時間保持するよう予備焼成した。予備焼成粉体に対して5重量%分の結晶性セルロースを添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして30重量%グリセリン溶液を用い、不活性の球状担体に、担持率が50重量%となるように球状に担持成型した。次に最高温度520℃で4時間保持されるよう焼成を行って、平均粒径5.2 mmの球状の触媒2を得た。仕込み原料から計算される触媒は、次の原子比率を有する複合金属酸化物であった。

$$d/a = 4.3, d/g = 6.0, a/g = 1.4,$$

Mo : Bi : Fe : Co : Ni : K = 12 : 0.7 : 2.0 : 6.5 : 3.0 : 0.05

[0020] 触媒3

ヘプタモリブデン酸アンモニウム2000重量部を60℃に加温した純水7600重量部に完全溶解させた。次に、硝酸セシウム5.5重量部を純水62.2重量部に溶解させて、上記溶液に加えた。次に、硝酸第二鉄762.7重量部、硝酸コバルト1786.0重量部及び硝酸ニッケル823.5重量部を60℃に加温した純水1787.3mlに溶解させた。これらの溶液を、攪拌しながら徐々に混合した。続いて純水485.5mlに硝酸（60重量%）116.6重量部を加えて硝酸ビスマス457.9重量部を加え完全溶解させた溶液を上記溶液に加え、攪拌混合した。このスラリーをスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体を最高温度440℃で6時間予備焼成した。予備焼成粉体に対して5重量%分の結晶性セルロースを添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして30重量%グリセリン溶液を用い、シリカ、アルミナを主成分とした直径4.5mmの不活性な球状担体に、担持率が50重量%となるように球状に担持成型した。次に540℃で4時間焼成を行って、平均粒径5.2mmの球状の触媒3を得た。仕込み原料から計算される触媒は、次の原子比率を有する複合金属酸化物であった。

$d/a = 3.0$ 、 $d/g = 100$ 、 $a/g = 33$ 、

Mo : Bi : Fe : Co : Ni : Cs = 12 : 1.0 : 2.0 : 6.5 : 3.0 : 0.03

[0021] 触媒4

触媒2における成型後の焼成工程温度のみを540℃と変更することで触媒4を得た。

[0022] 触媒5

ヘプタモリブデン酸アンモニウム2000重量部を60℃に加温した純水7600重量部に完全溶解させた。次に、硝酸カリウム4.4重量部を純水

50.1重量部に溶解させて、上記溶液に加えた。次に、硝酸第二鉄762.7重量部、硝酸コバルト1786.0重量部及び硝酸ニッケル823.5重量部を60℃に加温した純水1787.3mlに溶解させた。これらの溶液を、攪拌しながら徐々に混合した。続いて純水485.5mlに硝酸（60重量%）116.6gを加えて硝酸ビスマス457.9重量部を加え完全溶解させた溶液を上記溶液に加え、攪拌混合した。このスラリーをスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体を最高温度440℃で6時間予備焼成した。予備焼成粉体に対して5重量%分の結晶性セルロースを添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして30重量%グリセリン溶液を用い、シリカ、アルミナを主成分とした直径4.5mmの不活性な球状担体に、担持率が50重量%となるように球状に担持成型した。次に550℃で4時間焼成を行って、平均粒径5.2mmの球状の触媒5を得た。仕込み原料から計算される触媒は、次の原子比率を有する複合金属酸化物であった。

$d/a = 3.0$ 、 $d/g = 60$ 、 $a/g = 20$ 、

$Mo : Bi : Fe : Co : Ni : K = 12 : 1.0 : 2.0 : 6.5 : 3.0 : 0.05$

[0023] 触媒6

ヘプタモリブデン酸アンモニウム2000重量部を60℃に加温した純水7600重量部に完全溶解させた。次に、硝酸カリウム9.2重量部を純水104.1重量部に溶解させて、上記溶液に加えた。次に、硝酸第二鉄877.1重量部、硝酸コバルト1373.9重量部及び硝酸ニッケル768.6重量部を60℃に加温した純水1600.4mlに溶解させた。これらの溶液を、攪拌しながら徐々に混合した。続いて純水631.1mlに硝酸（60重量%）151.6gを加えて硝酸ビスマス595.3重量部を加え完全溶解させた溶液を上記溶液に加え、攪拌混合した。このスラリーをスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体を最高温度440℃で6時間予備焼成した。予備焼成粉体に対して5重量%分の結晶性セルロースを添加し、

十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして30重量%グリセリン溶液を用い、シリカ、アルミナを主成分とした直径4.5mmの不活性な球状担体に、担持率が50重量%となるように球状に担持成型した。次に530℃で4時間焼成を行って、平均粒径5.2mmの球状の触媒6を得た。仕込み原料から計算される触媒は、次の原子比率を有する複合金属酸化物であった。

$$d/a = 2.2, d/g = 2.9, a/g = 1.3,$$

$$Mo : Bi : Fe : Co : Ni : K = 1.2 : 1.3 : 2.3 : 5.0 : 2.8 : 0.10$$

[0024] 実施例1

触媒1および触媒2を使用して、プロピレンの気相接触酸化反応を実施し、プロピレン転化率、アクロレイン収率(A)、アクリル酸収率(B)、有効収率(A+B)に代表される触媒性能を求めた。外径3.2mmの熱電対保護管を設置した直径25.2mmのステンレス製反応管の原料ガス入口側に触媒1を充填長が1500mmとなるよう充填し、原料ガス出口側に上記触媒2を充填長が2000mmとなるよう充填した。原料ガスは反応管入口よりプロピレン7.4容量%、空気63.2容量%、水蒸気7.4容量%、窒素22.1容量%の混合ガスをプロピレン空間速度(SV₀)165hr⁻¹で導入し、ガス出口側圧力を95kPaGに調節しプロピレンの気相接触部分酸化反応を実施した。反応開始から300時間程度経過した時のプロピレン転化率が98%となるときの結果を表1に示した。

[0025] 実施例2

触媒3および触媒4を使用して、プロピレンの気相接触酸化反応を実施し、プロピレン転化率、アクロレイン収率(A)、アクリル酸収率(B)、有効収率(A+B)に代表される触媒性能を求めた。外径6.0mmの熱電対保護管を設置した直径27.2mmのステンレス製反応管の原料ガス入口側に触媒3を充填長が1200mmとなるよう充填し、原料ガス出口側に上記触媒4を充填長が1700mmとなるよう充填した。原料ガスは反応管入口

よりプロピレン 8.2 容量%、空気 64.0 容量%、水蒸気 24.4 容量%、窒素 3.4 容量%の混合ガスをプロピレン空間速度 (SV_0) 140 h^{-1} で導入し、ガス出口側圧力を 80 kPa に調節しプロピレンの気相接触部分酸化反応を実施した。反応開始から 300 時間程度経過した時のプロピレン転化率が 98% となるときの結果を表 1 に示した。

[0026] 実施例 3

実施例 2 において触媒 3 と触媒 4 の希釈三層充填へ変更した以外は同様にプロピレンの酸化反応を実施した。希釈三層充填は、ガス入口側からガス出口側へ上層、中層、下層へと触媒濃度が高くなるように充填された。上層は触媒 3 の重量が 90 重量%となるようシリカ、アルミナを主成分とした、平均粒径 5.2 mm の不活性物質で希釈されたあと充填長 650 mm となるように充填され、次に中層は触媒 3 の重量を 100% 重量とし充填長が 650 mm となるように充填され、最後に下層は触媒 4 の重量を 100% とし充填長は 1600 mm となるように充填された。反応開始から 300 時間程度経過した時のプロピレン転化率が 98% となるときの結果を表 1 に示した。

[0027] 比較例 1

実施例 1 において触媒 2 を触媒 5 へ変更した以外は同様にプロピレンの酸化反応を実施した。反応開始から 300 時間程度経過した時のプロピレン転化率が 98% となるときの結果を表 1 に示した。

[0028] 比較例 2

実施例 2 において触媒 4 を触媒 5 へ変更した以外は同様にプロピレンの酸化反応を実施した。反応開始から 300 時間程度経過した時のプロピレン転化率が 98% となるときの結果を表 1 に示した。

[0029] 比較例 3

実施例 2 において触媒 6 の希釈三層充填へ変更した以外は同様にプロピレンの酸化反応を実施した。希釈三層充填は、ガス入口側からガス出口側へ上層、中層、下層へと触媒濃度が高くなるように充填された。上層は触媒重量が 70 重量%となるようシリカ、アルミナを主成分とした、平均粒径 5.2

mmの不活性物質で希釈されたあと充填長700mmとなるように充填され、次に中層は触媒重量が80%重量となるよう上記不活性物質で希釈されたあと充填長が700mmとなるように充填され、最後に下層は触媒重量を100%とし充填長は1500mmとなるように充填された。反応開始から300時間程度経過した時の有効収率が最大となるときの結果を表1に示した。なお、比較例3においてプロピレン転化率が98%となるよう反応した場合はホットスポット温度が高くなりすぎてしまい、安定した反応状態の維持が困難であった。

[0030] [表1]

表 1

	触媒	反応浴温度℃	最大反応温度℃	有効収率(A+B)%
実施例1	触媒1, 触媒2	326	421	90.7
実施例2	触媒3, 触媒4	328	425	90.3
実施例3	触媒3, 触媒4	327	393	90.4
比較例1	触媒1, 触媒5	331	420	90.2
比較例2	触媒3, 触媒5	326	406	90.0
比較例3	触媒6	330	439	89.5

有効収率＝アクロレイン収率 A%＋アクリル酸収率 B%

[0031] このように、本発明の技術を用いることによって高負荷な反応であっても、反応浴温度を低く抑制しつつ、かつ有効収率を向上させながら長期間安定して目的生成物を得ることができる。

[0032] 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、2015年7月10日付で出願された日本国特許出願（2015-138375）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

[0033] 本発明は、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に有用である。

請求の範囲

[請求項1]

複合金属酸化物触媒を充填した多管型反応器を用いてアルケンを分子状酸素にて気相接触部分酸化することで対応する不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸を得る、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であって、

複合金属酸化物触媒を含む触媒層を管軸方向に2層以上積み重ねて多層充填し、

一つの触媒層に含まれる複合金属酸化物触媒の組成が、その他の触媒層の少なくとも一つに含まれる複合金属酸化物触媒の組成と異なり、

管軸の最もガス入口側の触媒層のモリブデンの成分量に対するビスマスの成分量の比が、管軸の最もガス出口側の触媒層のモリブデンの成分量に対するビスマスの成分量の比より大きく、

隣り合う二つの触媒層のいずれにおいても、管軸のガス入口側の触媒層のモリブデンの成分量に対するビスマスの成分量の比が、管軸のガス出口側の触媒層のモリブデンの成分量に対するビスマスの成分量の比と同じ又はそれより大きく、

かつ管軸の最もガス出口側の触媒層が下記一般式(1)で表される化合物を含む触媒を含む、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。

一般式(1) $\text{Mo}_{12} \text{Bi}_a \text{Fe}_b \text{Co}_c \text{Ni}_d \text{X}_e \text{Y}_f \text{Z}_g \text{O}_h$

(式中、Xはマグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、マンガン(Mn)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、セリウム(Ce)及びサマリウム(Sm)からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、Yはホウ素(B)、リン(P)、砒素(As)、アンチモン(Sb)、タングステン(W)、ケイ素(Si)及びアルミニウム(Al)からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、Zはナトリウム

(N a)、カリウム(K)、ルビジウム(R b)及びセシウム(C s)からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、a~hは各元素の原子比率を表し、 $a = 0.40$ 以上 0.80 未満、 $b = 1.0 \sim 2.5$ 、 $c = 3.0 \sim 7.5$ 、 $d = 2.0 \sim 3.5$ 、 $e = 0 \sim 10$ 、 $f = 0 \sim 10$ 、 $g = 0.01 \sim 1.0$ 、hは他の元素の酸化状態を満足させる数値で表記され、 d/a が 2.5 より大きく 8.8 以下であり、かつ d/g が 2.0 以上 350 以下であり、かつ a/g が 0.4 以上 80 未満である。)

[請求項2] 前記一般式(1)で表される化合物を調合する工程において、モリブデン成分原料をモリブデン酸アンモニウムのみとし、溶解させる水の重量をモリブデン酸アンモニウム中に含まれるモリブデンの重量に対して 8.5 倍以下とし、かつビスマス成分原料を硝酸ビスマスのみとし、溶解させる硝酸水溶液の重量を硝酸ビスマス中に含まれるビスマスの重量に対して 2.3 倍以上とし、かつ硝酸ビスマスを溶解させる硝酸水溶液の硝酸濃度を 10 重量%以上とする、請求項1に記載の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。

[請求項3] 前記複合金属酸化物触媒が不活性な担持体の表面に触媒活性成分を担持した球状のコーティング触媒である、請求項1または2に記載の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。

[請求項4] 前記多管型反応器に供給される原料ガス中のアルケン負荷が、1時間あたり単位触媒体積に対し 100 倍以上(標準状態換算)である、請求項1~3のいずれか1項に記載の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。

[請求項5] 前記多管型反応器に供給される原料ガス中のアルケン負荷が、1時間あたり単位触媒体積に対し 150 倍以上(標準状態換算)である、請求項1~4のいずれか1項に記載の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。

[請求項6] 前記多管型反応器に供給される原料ガス中に含まれるアルケン濃度

が8. 5容量%以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載の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。

[請求項7] 前記多管型反応器に充填される全ての触媒層が、複合金属酸化物触媒と不活性物質の物理混合による希釈をされていない、請求項1～6のいずれか1項に記載の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。

[請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の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による、アクロレインおよび／またはアクリル酸、メタクロレインおよび／またはメタクリル酸の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/064181

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C27/14(2006.01)i, B01J23/887(2006.01)i, B01J35/08(2006.01)i, C07C47/22(2006.01)i, C07C57/05(2006.01)i

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)

C07C27/14, B01J23/887, B01J35/08, C07C47/22, C07C57/05

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/008815 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 22 January 2015 (22.01.2015), claims; examples & CN 105555745 A & TW 201512163 A & KR 10-2016-0032037 A	1-8
A	JP 9-202741 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 05 August 1997 (05.08.1997), examples (Family: none)	1-8

☒ 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
22 July 2016 (22.07.16)

Date of mailing of the international search report
02 August 2016 (02.08.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/064181

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 2001-048817 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 20 February 2001 (20.02.2001), example 1 & US 6632965 B1 & EP 1074538 A2 & DE 60002793 D & BR 3343 A & TW 572884 B & KR 10-2001-0049998 A & CN 1283604 A	1-8
A	WO 2015/008814 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 22 January 2015 (22.01.2015), claims; examples & CN 105392761 A & TW 201512164 A & KR 10-2016-0014666 A	1-8
A	WO 2014/181839 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 13 November 2014 (13.11.2014), claims; examples & US 2016/0059218 A claims; examples & EP 2995375 A1 & CN 105209168 A & TW 201500341 A & KR 10-2015-0131119 A	1-8
A	JP 2005-162744 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 23 June 2005 (23.06.2005), claims; examples & WO 2005/049536 A1 & CN 1697795 A	1-8
A	JP 2003-306457 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 28 October 2003 (28.10.2003), claims; examples & US 2004/0249203 A1 claims; examples & US 2005/0131254 A1 & WO 2003/059857 A1 & EP 1471046 A1 & EP 2361899 A2 & BR 306797 A & CN 1597080 A & CN 1597081 A	1-8
A	JP 2003-146920 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 May 2003 (21.05.2003), claims; examples (Family: none)	1-8
A	JP 3-294239 A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 25 December 1991 (25.12.1991), claims; examples (Family: none)	1-8
A	JP 3-294238 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 25 December 1991 (25.12.1991), claims; examples & US 4837360 A claims; examples & GB 2044764 A & DE 3006894 A	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/064181

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 3-215441 A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 20 September 1991 (20.09.1991), claims; examples & US 5276178 A claims; examples & WO 1991/008185 A1 & EP 456837 A1 & EP 608917 A1	1-8
A	JP 3-200733 A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 02 September 1991 (02.09.1991), claims; examples & US 5276178 A claims; examples & WO 1991/008185 A1 & EP 456837 A1 & EP 608917 A1	1-8
A	JP 3-176440 A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 31 July 1991 (31.07.1991), claims; examples & US 5276178 A claims; examples & WO 1991/008185 A1 & EP 456837 A1 & EP 608917 A1 & KR 10-1995-0006522 B	1-8
A	JP 55-113730 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 02 September 1980 (02.09.1980), claims; examples & US 4837360 A claims; examples & GB 2044764 A & DE 3006894 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C27/14(2006.01)i, B01J23/887(2006.01)i, B01J35/08(2006.01)i, C07C47/22(2006.01)i, C07C57/05(2006.01)i

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. C07C27/14, B01J23/887, B01J35/08, C07C47/22, C07C57/05

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 (STN), 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
A	WO 2015/008815 A1 (日本化薬株式会社) 2015.01.22, 請求の範囲、 実施例 & CN 105555745 A & TW 201512163 A & KR 10-2016-0032037 A	1-8
A	JP 9-202741 A (株式会社日本触媒) 1997.08.05, 実施例 (ファミリー なし)	1-8

☑ 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

22.07.2016

国際調査報告の発送日

02.08.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

水島 英一郎

4H

3968

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 2001-048817 A (株式会社日本触媒) 2001.02.20, 実施例 1 & US 6632965 B1 & EP 1074538 A2 & DE 60002793 D & BR 3343 A & TW 572884 B & KR 10-2001-0049998 A & CN 1283604 A	1-8
A	WO 2015/008814 A1 (日本化薬株式会社) 2015.01.22, 請求の範囲、実施例 & CN 105392761 A & TW 201512164 A & KR 10-2016-0014666 A	1-8
A	WO 2014/181839 A1 (日本化薬株式会社) 2014.11.13, 請求の範囲、実施例 & US 2016/0059218 A, Claims, Examples & EP 2995375 A1 & CN 105209168 A & TW 201500341 A & KR 10-2015-0131119 A	1-8
A	JP 2005-162744 A (三菱化学株式会社) 2005.06.23, 特許請求の範囲、実施例 & WO 2005/049536 A1 & CN 1697795 A	1-8
A	JP 2003-306457 A (三菱化学株式会社) 2003.10.28, 特許請求の範囲、実施例 & US 2004/0249203 A1, Claims, Examples & US 2005/0131254 A1 & WO 2003/059857 A1 & EP 1471046 A1 & EP 2361899 A2 & BR 306797 A & CN 1597080 A & CN 1597081 A	1-8
A	JP 2003-146920 A (三菱化学株式会社) 2003.05.21, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 3-294239 A (日本触媒化学工業株式会社) 1991.12.25, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 3-294238 A (株式会社日本触媒) 1991.12.25, 特許請求の範囲、実施例 & US 4837360 A, Claims, Examples & GB 2044764 A & DE 3006894 A	1-8
A	JP 3-215441 A (日本触媒化学工業株式会社) 1991.09.20, 特許請求の範囲、実施例 & US 5276178 A, Claims, Examples & WO 1991/008185 A1 & EP 456837 A1 & EP 608917 A1	1-8
A	JP 3-200733 A (日本触媒化学工業株式会社) 1991.09.02, 特許請求の範囲、実施例 & US 5276178 A, Claims, Examples & WO 1991/008185 A1 & EP 456837 A1 & EP 608917 A1	1-8

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 3-176440 A (日本触媒化学工業株式会社) 1991.07.31, 特許請求の範囲、実施例 & US 5276178 A, Claims, Examples & W0 1991/008185 A1 & EP 456837 A1 & EP 608917 A1 & KR 10-1995-0006522 B	1-8
A	JP 55-113730 A (三菱油化株式会社) 1980.09.02, 特許請求の範囲、実施例 & US 4837360 A, Claims, Examples & GB 2044764 A & DE 3006894 A	1-8