

(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12月7日(07.12.2017)



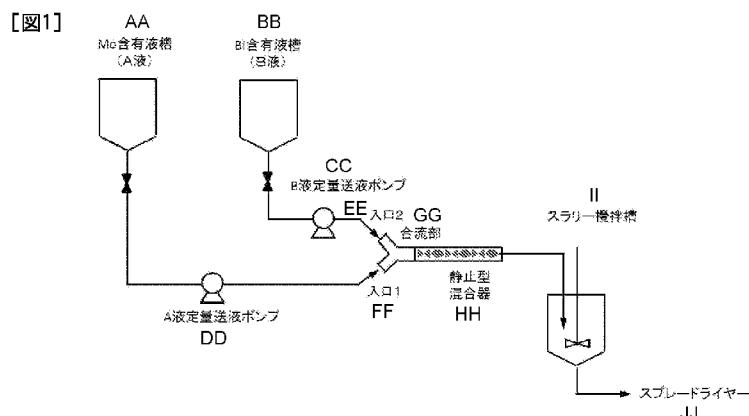
(10) 国際公開番号

WO 2017/208926 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/887 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01) C07C 5/48 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) C07C 11/167 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/019336
- (22) 国際出願日: 2017年5月24日(24.05.2017)
- (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 2016-107339 2016年5月30日(30.05.2016) JP
- (71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 成 富 美 帆 (NARITOMI, Miho); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 赤岸 賢治 (AKAGISHI, Kenji); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 柳 洋之 (YANAGI, Hiroyuki); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 矢野 浩之 (YANO, Hiroyuki); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 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-

(54) Title: METAL OXIDE CATALYST, AND MANUFACTURING METHOD AND MANUFACTURING DEVICE FOR SAME

(54) 発明の名称: 金属酸化物触媒およびその製造方法ならびにその製造装置



AA... LIQUID TANK CONTAINING Mo (LIQUID A)
BB... LIQUID TANK CONTAINING Bi (LIQUID B)
CC... PUMP FOR FEEDING A SPECIFIED AMOUNT OF LIQUID B
DD... PUMP FOR FEEDING A SPECIFIED AMOUNT OF LIQUID A
EE... INLET 2
FF... INLET 1
GG... JUNCTION
HH... STATIC TYPE MIXER
II... SLURRY AGITATOR
JJ... SPRAY DRYER

(57) Abstract: Provided is a metal oxide catalyst that has a bulk composition represented by formula (1) and that is for producing conjugated diolefins by oxidation-dehydrogenation reaction between mono-olefins including at least 4 carbon atoms and molecular oxygen, wherein the standard deviation of the quotient obtained by dividing the ratio of Bi molarity to Mo molarity of the surface of the catalyst particle by the ratio of Bi molarity to Mo molarity of the catalyst bulk is not more than 0.3. $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_p\text{Fe}_q\text{A}_a\text{B}_b\text{C}_d\text{E}_e\text{F}_f\text{O}_x$ (1) (In the formula: A is selected



1 六本木ヒルズ森タワー 23階 T M I
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, 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))

from Ni and C; B is an alkali metal element; C is any one of Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, or Mn; D is a rare earth element, E is any one of Cr, In, or Ga; F is any one of Si, Al, Ti, or Zr; O is oxygen; $0.1 \leq p \leq 5$; $0.5 \leq q \leq 8$; $0 \leq a \leq 10$; $0.02 \leq b \leq 2$; $0 \leq c \leq 5$; $0 \leq d \leq 5$; $0 \leq e \leq 5$; $0 \leq f \leq 200$; and x is the number of oxygen atoms that satisfies the overall valence requirement.)

(57) 要約: 下記式(1)で表されるバルク組成を有する、炭素数4以上のモノオレフィンと分子状酸素の酸化脱水素反応によって共役ジオレフィンを製造するための金属酸化物触媒であって、触媒粒子表面におけるM oモル濃度に対するB iモル濃度の比率を、触媒バルクのM oモル濃度に対するB iモル濃度の比率で除した値の標準偏差が0.3以下である、触媒。 $M o_{12} B i_p F e_q A_a B_b C_c D_d E_e F_f O_x$ (1) (式中、AはNi及びCoから選ばれ、Bはアルカリ金属元素から選ばれ、CはMg、Ca、Sr、Ba、Zn及びMnから選ばれ、Dは希土類元素から選ばれ、EはCr、In及びGaから選ばれ、FはSi、Al、Ti及びZrから選ばれ、Oは酸素であり、 $0.1 \leq p \leq 5$ 、 $0.5 \leq q \leq 8$ 、 $0 \leq a \leq 10$ 、 $0.02 \leq b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 5$ 、 $0 \leq d \leq 5$ 、 $0 \leq e \leq 5$ 、 $0 \leq f \leq 200$ であり、xは全体の原子価要求を満足する酸素の原子数である。

明 細 書

発明の名称：

金属酸化物触媒およびその製造方法ならびにその製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、金属酸化物触媒およびその製造方法ならびにその製造装置に関する。

背景技術

[0002] n-ブテンと酸素との酸化脱水素反応により、1, 3-ブタジエン（以下、単に「ブタジエン」ともいう。）を製造する方法はよく知られている。

例えば、特許文献1には、打錠成型したモリブデン含有触媒を固定床反応器に充填し、n-ブテンと酸素とを含む原料ガスを供給してブタジエンを製造する方法が開示されている。

また、特許文献2には、Mo、Bi、Fe等の金属酸化物をシリカ等の担体に担持した触媒粉体粒子を流動床反応器に充填し、n-ブテンと酸素とを含む原料ガスと接触させてブタジエンを製造する方法が開示されている。

[0003] 特許文献1に記載の固定床反応方式は、ガスの流動状態が押し出し流れに近いために、反応収率を高くできるという利点があり、工業的にも広く採用されている反応方式である。しかしながら、固定床反応方式は伝熱性が低く、除熱や加熱が必要な発熱反応や吸熱反応には不向きであるという問題がある。特にn-ブテンの酸化脱水素反応のように激しく発熱する反応では、温度が急激に上昇して制御困難に陥り、反応が暴走する恐れがある。さらに、こうした急激な温度上昇によって、触媒がダメージを受け、早期に劣化してしまうという問題もある。

これに対し、特許文献2に記載の流動床反応方式は、反応器内を触媒粒子が激しく流動することにより、（1）伝熱性が高く、大きな発熱や吸熱を伴う反応時も反応器内の温度をほぼ均一に保持し、過度の反応進行を抑制できる、（2）エネルギーの局所的な蓄積が抑制されるため、爆発範囲内の原料

ガスを反応させることが可能であり、原料濃度を高めて生産性を向上させることができる、という利点がある。したがって、流動床反応方式は、大きな発熱反応である *n*-ブテンの酸化脱水素反応に適した反応方式といえる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開 2013-146655 号公報

特許文献2：特許第 5371692 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、*n*-ブテン等のモノオレフィンからブタジエン等の共役ジオレフィンを製造する際に使用される Mo-Bi 含有金属酸化物触媒は数多く知られているものの、その触媒性能は十分とはいえない。

さらに、その製造方法に関しても、従来技術には課題がある。例えば、特許文献 1 では、一旦触媒前駆体を調製し、乾燥・焼成後、これを粉砕して、再度触媒調製を行なうという非常に煩雑な工程を必要とする。また、特許文献 2 にも触媒の製造方法が開示されているが、この方法でも十分に高い触媒性能を有する触媒は得られない。

[0006] そこで、本発明は、モノオレフィンから共役ジオレフィンを製造する Mo-Bi 含有金属酸化物触媒であって、より高い触媒性能を有する金属酸化物触媒、および、そのような触媒の製造方法ならびにその製造装置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

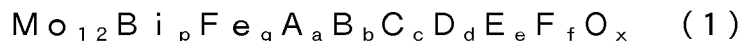
[0007] 本発明者らが上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、従来の Mo-Bi 含有金属酸化物触媒は、その表面における Mo と Bi の組成比が不均一であること、そして、これにより十分な触媒性能が発揮されていないことが判明した。

さらに、Mo-Bi 含有金属酸化物触媒は、一般に、Mo 含有液と Bi 含有

液とを混合して得られたスラリー状のMoBi含有液を用いて製造されるところ、このMo含有液とBi含有液の混合方法が該触媒の表面におけるMoとBiの組成比の均一性に大きな影響を与えていることを見出した。そして、前記スラリーの調製の際にMo含有液とBi含有液とを特定の方法で混合すれば触媒表面におけるMoとBiの組成比が均一なMoBi含有金属酸化物触媒を製造できることを見出し、本発明を完成させた。

[0008] すなわち、本発明は、下記の通りである。

[1] 下記式(1)で表されるバルク組成を有する、炭素数4以上のモノオレフィンと分子状酸素の酸化脱水素反応によって共役ジオレフィンを製造するための金属酸化物触媒であって、触媒粒子表面におけるMoモル濃度に対するBiモル濃度の比率を、触媒バルクにおけるMoモル濃度に対するBiモル濃度の比率で除した値の標準偏差が、0.3以下である、共役ジオレフィンを製造するための金属酸化物触媒。



(式中、AはNi及びCoなる群からから選ばれる少なくとも1種の元素、Bはアルカリ金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素、CはMg、Ca、Sr、Ba、Zn及びMnからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、Dは少なくとも1種の希土類元素、EはCr、In及びGaなる群からから選ばれる少なくとも1種の元素、FはSi、Al、Ti及びZrからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、Oは酸素であり、p、q、a、b、c、d、e、f及びxはそれぞれMo12原子に対するBi、Fe、A、B、C、D、E、F及び酸素の原子数を表し、 $0.1 \leq p \leq 5$ 、 $0.5 \leq q \leq 8$ 、 $0 \leq a \leq 10$ 、 $0.02 \leq b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 5$ 、 $0 \leq d \leq 5$ 、 $0 \leq e \leq 5$ 、 $0 \leq f \leq 200$ であり、x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。)

[2] 前記標準偏差が0.2以下でかつ、式(1)におけるpが $0.15 \leq p \leq 3$ である、[1]に記載の金属酸化物触媒。

[3] 前記モノオレフィンがn-ブテンである、[1]又は[2]に記載の金

属酸化物触媒。

〔４〕前記共役ジオレフィンが１，３－ブタジエンである、〔１〕から〔３〕のいずれかに記載の金属酸化物触媒。

〔５〕前記酸化脱水素反応を流動層反応で行う、〔１〕から〔４〕のいずれかに記載の金属酸化物触媒。

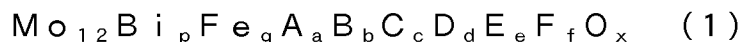
〔６〕式（１）で表されるバルク組成を有する、炭素数４以上のモノオレフィンと分子状酸素の酸化脱水素反応によって共役ジオレフィンを製造するための金属酸化物触媒の製造方法であって、

（ｉ）少なくともＭｏを含むＭｏ含有液と、少なくともＢｉを含むＢｉ含有液とを用意する工程、

（ｉｉ）前記Ｍｏ含有液を第一の流路に連続的に供給し、前記Ｂｉ含有液を第二の流路に連続的に供給し、かつ第一の流路と第二の流路とを前記Ｍｏ含有液及び前記Ｂｉ含有液それぞれの供給個所よりも下流で合流させることによって、前記Ｍｏ含有液と前記Ｂｉ含有液とを混合してＭｏＢｉ含有液を得る工程、及び

（ｉｉｉ）前記ＭｏＢｉ含有液を乾燥させる工程、

を含む、金属酸化物触媒の製造方法。



（式中、ＡはＮｉ及びＣｏからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素、Ｂはアルカリ金属元素から選ばれる少なくとも１種の元素、ＣはＭｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｚｎ及びＭｎからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素、Ｄは少なくとも１種の希土類元素、ＥはＣｒ、Ｉｎ及びＧａからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素、ＦはＳｉ、Ａｌ、Ｔｉ及びＺｒからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素、Ｏは酸素であり、 p, q, a, b, c, d, e, f 及び x はそれぞれ Mo_{12} 原子に対する $\text{Bi}, \text{Fe}, \text{A}, \text{B}, \text{C}, \text{D}, \text{E}, \text{F}$ 及び酸素の原子数を表し、 $0.1 \leq p \leq 5$ 、 $0.5 \leq q \leq 8$ 、 $0 \leq a \leq 10$ 、 $0.02 \leq b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 5$ 、 $0 \leq d \leq 5$ 、 $0 \leq e \leq 5$ 、 $0 \leq f \leq 200$ であり、 x 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。)

[7] 前記 (i i) 工程と前記 (i i i) 工程との間に、さらに、

(i v) 前記 M o B i 含有液をさらに混合する工程

を有する、[6] に記載の金属酸化物触媒の製造方法。

[8] 前記 (i i) 工程と前記 (i i i) 工程との間に、さらに、

(v) 前記 M o B i 含有液を貯留する工程

を有する、[6] 又は [7] に記載の金属酸化物触媒の製造方法。

[9] 前記 (i)、(i i) 及び (v) 工程の一連の処理がバッチ処理方式で行われ、(i i) 工程で得られた M o B i 含有液の一バッチ分全量が (v)

) 工程において貯留される、[8] に記載の金属触媒の製造方法であって、

前記 (i i) 工程において、前記 M o 含有液及び前記 B i 含有液の前記第一の流路又は前記第二の流路への質量供給速度を、各々、 $m A (g/min)$ 及び $m B (g/min)$ としたときに、前記 M o 含有液及び前記 B i 含有液の一バッチあたりの全供給量 $M A (g)$ 及び $M B (g)$ の合計量の 60 質量%以上が、式 (3) を満たすように供給される、金属酸化物触媒の製造方法。

$$(m B / m A) / (M B / M A) = 0.5 \sim 1.5 \quad (3)$$

[10] 前記 M o B i 含有液が、前記 (i i i) 工程へ連続的に供される、

[6] 又は [7] に記載の金属酸化物触媒の製造方法。

[11] 前記 (i i) 工程において、前記 M o 含有液及び前記 B i 含有液の前記第一の流路又は第二の流路へモル供給速度を、各々、 $m \alpha (mol/min)$ 及び $m \beta (mol/min)$ としたときに、

前記 M o 含有液及び前記 B i 含有液が、式 (4) を満たすように供給される、

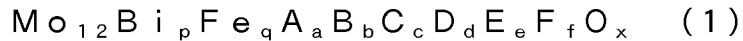
[6]、[7] 又は [10] に記載の金属酸化物触媒の製造方法。

$$(m \beta / m \alpha) / (p / 12) = 0.8 \sim 1.2 \quad (4)$$

[12] 式 (1) で表されるバルク組成を有する、炭素数 4 以上のモノオレフィンと分子状酸素の酸化脱水素反応によって共役ジオレフィンを製造する

ための金属酸化物触媒の製造装置であって、

少なくともMoを含むMo含有液を送液するための第一の流路、少なくともBiを含むBi含有液を送液するための第二の流路、及び、前記第一の流路と第二の流路が合流する合流部を含む、金属酸化物触媒の製造装置。



(式中、AはNi及びCoからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、Bはアルカリ金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素、CはMg、Ca、Sr、Ba、Zn及びMnからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、Dは少なくとも1種の希土類元素、EはCr、In及びGaからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、FはSi、Al、Ti及びZrからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、Oは酸素であり、p、q、a、b、c、d、e、f及びxはそれぞれMo12原子に対するBi、Fe、A、B、C、D、E、F及び酸素の原子数を表し、 $0.1 \leq p \leq 5$ 、 $0.5 \leq q \leq 8$ 、 $0 \leq a \leq 10$ 、 $0.02 \leq b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 5$ 、 $0 \leq d \leq 5$ 、 $0 \leq e \leq 5$ 、 $0 \leq f \leq 200$ であり、x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。)

[13] さらに、前記合流部の下流に位置する混合器を有する、[12]に記載の金属酸化物触媒の製造装置。

[14] 前記混合器が静止型混合器である、[12]又は[13]に記載の金属酸化物触媒の製造装置。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、優れた触媒性能を有するMoBi金属酸化物触媒を提供でき、また、そのような触媒を連続的に安定して製造する方法と製造装置とを提供できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明に係る金属酸化物触媒の製造装置の一例を示す概念図である。

[図2]静止型混合器の一例を示す概略図である。

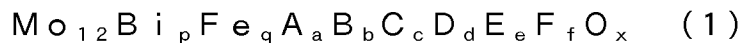
発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」ともいう。）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限定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。

[0012] <MoBi含有金属酸化物触媒>

本実施形態の金属酸化物触媒（以下、単に「触媒」ともいう）は、炭素数4以上のモノオレフィンと分子状酸素から共役ジオレフィンを生成する酸化脱水素反応を促進するものであり、そのバルク組成、すなわち触媒全体を構成する各元素の比率は、下記式（1）により表される。

あるMoBi含有金属酸化物触媒のバルク組成が式（1）の組成を満たすかどうかは、周知の元素定量分析方法、たとえばICP発光分光分析法、原子吸光分析法、ICP質量分析法、蛍光X線分析法等で求めることができ、実施例においてはICP発光分光分析法で求めた組成を採用した。



（式中、AはNi及びCoからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、Bはアルカリ金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素、CはMg、Ca、Sr、Ba、Zn及びMnからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、Dは少なくとも1種の希土類元素、EはCr、In及びGaからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、FはSi、Al、Ti及びZrからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、Oは酸素であり、 p, q, a, b, c, d, e, f 及び x はそれぞれMo₁₂原子に対するBi、Fe、A、B、C、D、E、F及び酸素の原子比を表し、 $0.1 \leq p \leq 5$ 、 $0.5 \leq q \leq 8$ 、 $0 \leq a \leq 10$ 、 $0.02 \leq b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 5$ 、 $0 \leq d \leq 5$ 、 $0 \leq e \leq 5$ 、 $0 \leq f \leq 200$ であり、 x 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。）

式（1）で表されるバルク組成を有する金属酸化物触媒を用いることにより共役ジオレフィンを高収率で製造することができる。

[0013] 好ましくは、上記式（1）におけるAはNi又はNi及びCoであり、B

はK、Rb及びCsからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、CはMgであり、DはCeであり、EはCrであり、FはSiである。また、上記式(1)の組成については、好ましくは、 $0.15 \leq p \leq 3$ 、 $1.5 \leq q \leq 3.5$ 、 $1.7 \leq a \leq 9$ 、 $0.02 \leq b \leq 1$ 、 $0.5 \leq c \leq 4.5$ 、 $0.02 \leq d \leq 1.0$ 、 $0 \leq e \leq 4.5$ 、 $10 \leq f \leq 100$ である。

構成元素が上述のものであって、それらの原子比率が上述の範囲内であると、ブタジエンをより一層高収率で製造することができる。

特に、FがSiであり、かつ、 f が $20 \leq f \leq 100$ である場合には、適度なブタジエン製造反応活性を有する為、より好ましい。適度な活性を有することにより、反応による発熱に起因する局所的な蓄熱を防止でき触媒寿命を延ばすことができる。 $20 \leq f \leq 50$ であることが更に好ましい。

[0014] 本実施形態において、式(1)で表されるバルク組成を有する金属酸化物触媒は、触媒粒子表面におけるMoモル濃度に対するBiモル濃度の比率を、触媒バルクにおけるMoモル濃度に対するBiモル濃度の比率で除した値の標準偏差が0.3以下である。

ここで、触媒粒子表面におけるMoモル濃度及びBiモル濃度は、SEM-EDX (Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: 走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分光法) 組成分析により求めることができ、触媒バルクにおけるMoモル濃度及びBiモル濃度は、例えば、ICP発光分光分析法で求めることができる。

また、上記標準偏差は、以下の式(2)により求めることができる。

$$\text{標準偏差} = \{ ((S_1 - \mu)^2 + (S_2 - \mu)^2 + \dots + (S_{100} - \mu)^2) / 100 [\text{個数}] \}^{1/2} \quad (2)$$

式(2)中、 S_k ($k = 1 \sim 100$) は、任意に選ばれた100個の触媒粒子中のk個目の触媒粒子の表面におけるMoモル濃度に対するBiモル濃度の比率 $(Bi/Mo)_{surf}$ を、 $(Bi/Mo)_{bulk}$ で除した値である。 $(Bi/Mo)_{bulk}$ は、ICP発光分光分析法で求めた、触媒バルクにおけるM

○モル濃度に対するB iモル濃度の比率である。 μ は100個の S_k ($k = 1 \sim 100$)の平均値 ($= (S_1 + S_2 + \dots + S_{100}) / 100$) である。

標準偏差はばらつきの指標である。標準偏差が小さい程、平均値からのばらつきは小さい。従って、式(2)の値が小さい程、触媒粒子の表面組成がより均一であることを意味する。

本発明によれば、炭素数4以上のモノオレフィンと分子状酸素の酸化脱水素反応により共役ジオレフィンを製造するにあたり、式(2)の値が0.3以下である触媒を用いることによって、高収率で共役ジオレフィンを製造することが可能である。式(2)の値は、0.2以下であることが好ましく、0.15以下であることがより好ましく、0.1以下であることがさらに好ましい。

[0015] <金属酸化物触媒の製造方法>

上述の表面組成が均一で、かつ式(1)で表されるバルク組成を有する金属酸化物触媒は、例えば、本実施形態の製造方法(以下、「第一の製造方法」ということもある。)により製造することができる。

第一の製造方法は、(i)少なくともMoを含むMo含有液と、少なくともB iを含むB i含有液とを用意する工程と、(ii)該Mo含有液と該B i含有液とを混合してMo B i含有液を得る工程とを含み、さらに、(iii) Mo B i含有液を乾燥させる工程を含む。該(iii)工程の後に、さらに、焼成工程を含んでもよい。

[0016] さらに、第一の製造方法においては、Mo含有液とB i含有液を混合してMo B i含有液(スラリー)を生成させた後、該Mo B i含有液を乾燥させる工程の前(すなわち、(ii)工程と(iii)工程の間)に、Mo B i含有液をさらに混合する工程((iv)工程)を設けることができる。

また、(ii)工程と(iii)工程の間に、Mo B i含有液を一定量貯留する工程((v)工程)を設けることができる。

(ii)工程で調製したMo B i含有液は、そのまま連続的に(iii)工程に供給してもよいし、(iv)工程を経た後に(iii)工程に供給し

てもよいし、その一部又は全量を一旦貯留（（v）工程）してから（i i i）工程に供給してもよい。

（v）工程を設け、M o B i 含有液を一旦貯留する場合は、（i i）工程で調製したM o B i 液の全量、又は（i i）工程の後に（i v）工程を行って調製したM o B i 含有液の全量を貯留することが好ましい（バッチ処理方式）。バッチ処理方式の場合、（i i）工程においてM o 含有液とB i 含有液との供給比率にずれが生じた場合でも、（v）工程において原料の全量が混合されることになり、すなわち意図する触媒組成に均一化されたM o B i 含有液を（i i i）工程に送ることができる。

本実施形態において、連続供給方式とバッチ処理方式のいずれを選択するかは特に問わないが、短時間に触媒を製造したい場合は連続処理方式、供給比率のずれの許容幅を広げる場合はバッチ処理方式を選択することが好ましい。

[0017] 以下に第一の製造方法について詳細を説明する。

（i）工程及び（i i）工程は、触媒原料を含むスラリーを調製する工程である。

具体的には、（i）少なくともM o を含有するM o 含有液（触媒成分となるM o の原料を含む液であり、以下「A液」とも言う。）と、少なくともB i を含有するB i 含有液（触媒成分となるB i の原料を含む液であり、「B液」とも言う。）とを用意する工程と、（i i）両者を混合する工程を含む（以下、M o 含有液とB i 含有液のことを「2液」ということもある）。前記2液を混合することにより、スラリーであるM o B i 含有液が形成される。

このM o B i 含有液は、M o B i 含有金属酸化物触媒の前駆体であり、この前駆体の生成条件が、製造する触媒粒子の表面組成の均一性に大きく影響することが本発明者らの研究により分かった。

本実施形態においては、（i i）工程において、M o 含有液及びB i 含有液を、各々、第一及び第二の流路に連続的に供給し、第一の流路と第二の流

路とをMo含有液及びBi含有液それぞれの供給個所よりも下流で合流させてMoBi含有液を調製することによって、表面組成の均一性の高い触媒粒子を製造することを実現した。

[0018] ここで、本実施形態の触媒を構成する元素の原料について説明する。

Moの原料としては、水、硝酸などに可溶な塩が好ましく、例えば、アンモニウム塩であるモリブデン酸アンモニウムが挙げられる。

Bi、Fe、Ni、Co、アルカリ金属(Li、Na、K、Rb、Cs、Fr)、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Mn、希土類(Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)、Cr、In、Gaの原料としても、上記と同様に、水、硝酸などに可溶な塩が好ましく、例えば、硝酸塩、塩酸塩、硫酸塩、有機酸塩等が挙げられる。特に、水、硝酸などに溶解易い観点から、硝酸塩が好ましい。例えば、硝酸ビスマス、硝酸鉄、硝酸ニッケル、硝酸コバルト、硝酸カリウム、硝酸ルビジウム、硝酸マグネシウム、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸バリウム、硝酸亜鉛、硝酸マンガン、硝酸ランタン、硝酸セリウム、硝酸クロム、硝酸インジウム、硝酸ガリウム等が挙げられる。これらは一種を単独で用いても二種以上を併用してもよい。

Si、Al、Ti、Zrの原料としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 等の酸化物が好ましい。ブタジエンを製造する反応の際に、副生物を増加させる酸点が少ないという観点から、 SiO_2 が特に好ましい。 SiO_2 の原料としては、シリカゾル(コロイダルシリカとも呼ばれる。)、粉末状シリカ等が挙げられる。取り扱いの容易さからシリカゾルが特に好ましい。例えば、スノーテックス(日産化学工業製)、Nalcoシリカゾル(ナルコジャパン製)等である。シリカゾルの場合、 SiO_2 の平均粒子径は、5～100nmの範囲であることが好ましく、10～50nmの範囲であることがより好ましい。また、異なる平均粒子径を有するシリカゾルを混ぜて用いることもできる。

なお、最終的に製造された触媒における各元素の原子比率は、酸素原子を

除いて、触媒製造時に用いた触媒原料の原子比率と基本的に変化はない。

[0019] 上記触媒原料の金属の前記M o 含有液やB i 含有液、両者を混合して得られるM o B i 含有液における分散性を高める観点からも、前記M o 含有液やB i 含有液、M o B i 含有液には、上述した触媒原料に加え、金属元素とキレートを形成し得る有機酸を添加することも好ましい。該有機酸としては、特に限定されないが、例えば、シュウ酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸等が好ましく、該有機酸はM o 含有液及びB i 含有液のいずれかに添加してもよく、両方に添加してもよい。また、該有機酸をS i、A l、T i、Z rの原料、例えばシリカゾルに添加することも好ましい形態の一つである。該有機酸はその粉末並びに固体として、または水溶液として添加することができる。

また、触媒原料の各金属塩の溶解性を増す目的で、硝酸、塩酸、硫酸等の無機酸を添加することも好ましい。後述する焼成工程時に揮発し触媒への残留が少ないことから、硝酸が特に好ましい。

さらに、M o 含有液にはM o の溶解性を増すためにアンモニア水を添加することも好ましい。

[0020] 第一の製造方法においては、まず、M o 含有液と、B i 含有液とを用意する（（i）工程）。

M o 含有液は、上記M o の原料を水等の水性媒体に溶解又は分散させて調製することが好ましい。この液にアンモニア水を加え、M o 原料の溶解度を増すことも好ましい。M o 含有液におけるM o 原子濃度は0.1～30wt %の範囲内であることが好ましい。

M o 含有液とは別にB i 含有液を調製する。B i 含有液は、上記B i の原料を水等の水性媒体に溶解又は分散させて調製することが好ましい。B i 含有液は酸性であることが好ましく、B i 含有液が硝酸を含むと、B i の原料の溶解度を増すためより好ましい。B i 含有液におけるB i 原子濃度は0.1～10wt %の範囲内であることが好ましい。

[0021] M o 原料とB i 原料以外の原料、すなわちF e、N i、C o、アルカリ金

属、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Mn、希土類、Cr、In、Ga、Si、Al、Ti、Zr等の原料は、沈殿物を生じない範囲で上記Mo含有液及びBi含有液のどちらに加えてもよいし、両方に加えてもよい。また、上記2液の混合後のMoBi含有液に加えてもよい。沈殿物が生じ難いという理由から、Mo以外の金属の原料は、Bi含有液の方に加えることが好ましく、特に、Si、Al、Ti、Zr以外の金属の原料は、Bi含有液の方に加えることが好ましい。

[0022] 次に、調製したMo含有液とBi含有液とを混合する((ii)工程)。この際、Mo含有液及びBi含有液を、各々、第一及び第二の流路に連続的に供給し、第一の流路と第二の流路とをMo含有液及びBi含有液それぞれの供給個所よりも下流で合流させることによって、Mo含有液とBi含有液とを混合する。

[0023] Mo含有液及びBi含有液の各流路への供給は、MoとBiの供給モル比率が、製造する金属酸化物触媒の組成式(1)におけるMoとBiの原子数比率、すなわち $p/12$ 、と概ね一致するように行うことが好ましく、例えば、供給モル比率が $(p/12) \times 0.8 \sim (p/12) \times 1.2$ の範囲であることが好ましい。

すなわち、(ii)工程において、Mo含有液及びBi含有液の第一の流路又は第二の流路へのモル供給速度(ただし、各々、Moのモル供給速度、Biのモル供給速度)を、各々、 $m\alpha$ (mol/min) 及び $m\beta$ (mol/min) としたときに、Mo含有液及びBi含有液が、以下の式(4)を満たすように供給されることが好ましい。

$$(m\beta/m\alpha) / (p/12) = 0.8 \sim 1.2 \quad (4)$$

[0024] なお、(i)工程、(ii)工程をバッチ毎に行い、(ii)工程で得られたMoBi含有液の一バッチ分の全量を(v)工程で貯留した後又は(iv)工程を経た後に(v)工程で貯留した後、(iii)工程へ送るバッチ処理方式を採用する場合には、Mo含有液の第一の流路への質量供給速度 m_A (g/min) に対するBi含有液の質量供給速度 m_B (g/min) の

比率（以下、「供給比率」とも言う。）が、Mo含有液の一バッチあたりの全供給量MA（g）に対するBi含有液の一バッチあたりの全供給量MB（g）の比率（以下、「質量比率」とも言う。）の0.5倍～1.5倍となるように供給することが好ましい。

すなわち、Mo含有液及びBi含有液が、以下の式（3）を満たすように供給されることが好ましい。

$$(mB/mA) / (MB/MA) = 0.5 \sim 1.5 \quad (3)$$

供給比率が質量比率の0.5倍～1.5倍の範囲であると、金属酸化物触媒の粒子表面の組成の均一性をより高めることができる。 $(mB/mA) / (MB/MA)$ は、0.8～1.2がより好ましく、1.0が特に好ましい。

[0025] 上記供給比率（ mB/mA ）及び質量比率（ MB/MA ）について、以下に、具体例を挙げて説明する。

製造する触媒の組成を、式（1）において $p=1$ であるもの（Mo12原子に対してBi1原子）とし、（i）工程で準備する一バッチ分のMo含有液は、Moの原料を必要量含みその全量（MA）が100質量部であり、（i）工程で準備する一バッチ分のBi含有液はBiの原料を必要量（Mo含有液中のMoのモル数の $1/12$ ）含み、その全量（MB）が50質量部とする。

この2液を、単位時間当たりの質量供給量（質量供給速度）（ g/min ）の比率で表して、Mo含有液：Bi含有液＝100：50で供給すると、質量比率、供給比率は、各々、次の通りである。

$$\begin{aligned} \text{質量比率 } (MB/MA) \\ &= 50 / 100 = 0.5 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{供給比率 } (mB/mA) \\ &= 50 / 100 = 0.5 \end{aligned}$$

したがって、その場合が、供給比率が質量比率の1.0倍であることに相当する。

同様に、M_o含有液：B_i含有液＝100：25（質量供給速度比）で供給する場合は、供給比率が質量比率（0.5）の0.5倍であることに相当する。M_o含有液：B_i含有液＝100：75（質量供給速度比）で供給する場合は（供給比率＝75／100＝0.75）、供給比率が質量比率（0.5）の1.5倍であることに相当する。

特に好ましい実施形態である、供給比率が質量比率の1.0倍である場合、（i i）工程においては、M_o含有液の一バッチ分全供給量に対するB_i含有液の一バッチ分全供給量の比率と同じ比率で2液を供給し、合流させることになり、それは、すなわち、M_oとB_iの供給モル比率が、製造する触媒の組成式（1）におけるM_oとB_iのモル比率、すなわちp／12、と一致することになる。

[0026] 従来の金属酸化物触媒の製造方法におけるスラリーの調製においては、M_o含有液とB_i含有液との混合は、どちらか一方の液に他方の液を添加することにより行われている。しかしながらこの方法では、混合開始直後には、加える側の成分の濃度が小さく、混合が進むに従って徐々に高くなる。この様に、2液を全て加え終わった時点では意図する原子比率が達成されるものの、添加する途中の段階では加えられる側の成分濃度と、加える側の成分濃度とに著しいアンバランスが生じやすい。本発明者らの研究によれば、このスラリー調製時における混合液中のB_iとM_o濃度のアンバランスが、後にこのようにして調製されたスラリーから製造される金属酸化物触媒の表面組成の均一性を低下させている原因の一つであることが分かった。

それに対して、第一の製造方法では、2液が合流部に同時に供給されるため、混合液中の成分濃度のアンバランスが小さい。

特に、M_o含有液とB_i含有液とを特定の比率の範囲内で供給する場合には、両者を混合する工程のどの段階においても、混合液中のM_oとB_iの原子比率が製造する触媒組成の原子比率に近い状態でスラリーを形成することになる。このような状態でスラリーを調製することによって、最終的に製造された触媒粒子の表面におけるM_oとB_iの組成比をより均一にすることが

できる。

[0027] 第一の製造方法において、(i) 工程、(i i) 工程をバッチ毎に行い、(i i) 工程で得られたM o B i 含有液の一バッチ分の全量を(v) 工程で貯留した後又は(i v) 工程を経た後に(v) 工程で貯留した後、前記(i i i) 工程へ送るバッチ処理方式を採用する場合においては、上述の様に供給比率($m B / m A$)は質量比率($M B / M A$)の0.5倍～1.5倍が好ましい。ただし、必ずしも2液の全量を0.5倍～1.5倍の範囲で接触させる必要はなく、M o 含有液とB i 含有液の一部の供給は上記の範囲以外であってもよい。

具体的には、M o 含有液とB i 含有液の一バッチあたりの全供給量の合計量の60質量%以上を、供給比率が質量比率の0.5倍～1.5倍となるように供給することが好ましく、80質量%以上を0.5倍～1.5倍となるように供給することがさらに好ましく、100質量%を(すなわち、(i i) 工程の全工程に亘って)0.5倍～1.5倍となるように供給することが特に好ましい。

このことを、上述の、M o 12原子分の原料を含むM o 含有液100質量部と、B i 1原子分の原料を含むB i 含有液50質量部の例で説明する。この場合、M o 含有液とB i 含有液の全供給量の合計量は150質量部であり、その60質量%以上とは90質量部以上に相当する。

すなわち、供給比率が質量比率の0.5倍～1.5倍となるように、2液の全供給量の合計量の60質量%以上を供給するとは、単位時間当たりの供給量(質量供給速度)の比率で表して、M o 含有液:B i 含有液=100:25～100:75の範囲内で2液の合計の90質量部以上を接触させることに相当する。

[0028] (i i) 工程において、2液を合流させる際の合流温度は、5℃～98℃が好ましい。35℃～98℃がより好ましく、35℃～80℃がさらに好ましく、35℃～60℃が特に好ましい。35℃～60℃で行うと、表面組成のより均一な触媒粒子を製造することができる。ここで、合流温度とは2液

が合流している部分の液温をいい、温度計により測定することができる。

[0029] (i i) 工程において2液を混合してM○B i 含有液(スラリー)を生成させた後、該M○B i 含有液を乾燥させる前に、M○B i 含有液をさらに混合する工程((i v) 工程)を設ける場合、生成したM○B i 含有液を更に混合する方法に限定はなく、例えば、静止型混合器を通過させたり、攪拌機を用いて攪拌したりすることが挙げられる。

攪拌温度は、2液を合流させる際の合流温度と同程度とすることが好ましく、具体的には35℃～80℃が好ましい。

[0030] 本実施形態において、金属酸化物触媒の製造において用いる装置の構成に限定はないが、例えば、M○含有液を送液するための第一の流路、B i 含有液を送液するための第二の流路、及び、第一の流路と第二の流路が合流する合流部を有するものであることが好ましい。

第一及び第二の流路へのM○含有液及びB i 含有液の供給手段に限定はなく、例えば、定量供給装置を使用することが好ましい。定量供給装置を使用することにより、より正確な比率で2液を供給することができる。該定量供給装置としては、特に限定されないが定量送液ポンプが好ましい。

2液が合流する合流部としては、2液の合流ができれば特に限定されないが、例えばY字状またはT字状等形状の、管でもよい。該管の断面形状は例えば円形(円筒)であってもよく、また内部にM○B i 含有液の混合を促す機構や内挿物を設けることも好ましい。2液を合流させる角度は並流であっても、垂直であっても、対向であってもよい。

[0031] 合流部の下流に生成したM○B i 含有液を更に混合するための混合器を設けることも好ましい。混合器の一例としては、攪拌機を有する攪拌槽が挙げられる。そのような装置構成の一例を図1に示す。なお、上述の各装置等は所望する温度にできるような温水ジャケット等の保温、加温構造を有することも好ましい。

また混合器の別の例としては、図2に示すような静止型混合器(配管とその中に固定されたねじられた板とを主要部材とし、配管内に供給された流体

は、ねじれ面に沿って流れ進んで行くことで混合される）が挙げられる。静止型混合器の一例としては、スタティックミキサー（ノリタケカンパニーリミテド製）等がある。

[0032] 以上のようにして生成したM○B i 含有液を乾燥させることにより（（i i i）工程）、式（1）で表されるバルク組成を有する金属酸化物触媒を形成することができる。

M○B i 含有液は乾燥前においてpHが3以下であることが好ましい。より好ましくは2以下であり、さらに好ましくは1以下である。pHの調節は、例えば、原料に加える酸性溶液の添加量によって調節できる。pHが3以下であればM○B i 含有液の粘度の増加を抑制でき、次工程の（i i i）乾燥工程へのM○B i 含有液の供給が安定的に行える。

[0033] 第一の方法によれば、触媒前駆体を形成するスラリー調製工程が全て液状で行えるため、触媒前駆体の形成に乾燥、焼成、粉碎操作等を必要とする方法に比べて極めて簡便と言える。

[0034] （i i i）工程において、乾燥方法に限定はないが、上記のM○B i 含有液を噴霧乾燥して乾燥粒子を得ることが好ましい。噴霧乾燥には、例えば工業的に行う場合などには、スプレードライヤーを用いることが好ましい。

噴霧乾燥工程においては、まず、M○B i 含有液を噴霧化する。この噴霧化の方法としては、特に限定されないが、例えば、遠心方式、二流体ノズル方式、及び高圧ノズル方式等が挙げられる。特にノズルの閉塞等を伴わない観点から遠心方式が好ましい。

噴霧化されたM○B i 含有液の液滴の乾燥方法に限定はないが、例えば、スプレードライヤー内の熱風によって乾燥されることが好ましい。その際、熱風入口温度は100℃～400℃、熱風出口温度は150℃～300℃とすることが好ましい。

なお、噴霧化の際には、噴霧粒子径が目的とする触媒の粒径に応じた所望の範囲となるよう、噴霧装置を調整することが好ましい。例えば、触媒を流動床反応に用いる場合には、触媒の平均粒子径は10～150 μm程度が好

ましいため、この範囲の平均粒子径になるように噴霧化装置（アトマイザー）の回転数を適宜選択する。一般にアトマイザー回転数が高いほど、平均粒子径は小さくなる。

[0035] 本実施形態においては、上記の乾燥工程で得られた乾燥物（乾燥粒子）を焼成することで金属酸化物触媒を得る焼成工程を含むことが好ましい。焼成方法としては、特に限定されないが、例えば、静置焼成、流動焼成、回転炉焼成等が挙げられる。均一に焼成できる観点からロータリーキルンを用いた回転炉焼成が好ましい。焼成温度は、400℃～800℃が好ましく、500℃～750℃がより好ましく、550～700℃がさらに好ましい。焼成時間は1hr～24hrが好ましく、2hr～8hrがより好ましい。所望する触媒物性、反応性能が得られるように、焼成温度、焼成時間等の条件を適宜選択する。250℃～420℃で予備焼成した後、上記の焼成を行うことも好ましい。

[0036] 本実施形態においては、上述のM○B i 含有液調製工程（（i）及び（ii）工程）、必要に応じて混合工程（（iv）工程）及び貯留工程（（v）工程）、並びに、乾燥工程（（iii）工程）、さらに必要に応じて焼成工程を、一連の処理として行うことにより、触媒物性、触媒性能の安定した触媒を速やかに連続的に製造することができる。

[0037] 本実施形態において、（ii）工程と（iii）工程の間に、（iv）工程及び（v）工程の両方を行う場合、（iv）工程の後に（v）工程を行うか、（iv）工程と（v）工程を同時に行う（すなわち、攪拌下でM○B i 含有液を貯留する）ことが好ましい。

また、（i）、（ii）及び（v）工程又は（i）、（ii）、（iv）及び（v）工程の一連の処理がバッチ処理方式で行われる場合には、（v）工程における貯留量は、（ii）工程で得られたM○B i 含有液の全量とすることが好ましい。（ii）工程で調製されるM○B i 含有液の全量をいったん貯留してから乾燥工程（（iii）工程）に供給することにより、（ii）工程においてM○含有液及びB○含有液の供給量の変動する場合におい

ても、(i i i) 工程に供給されるMo/Bi含有液中のMoとBiの原子数比を式(1)における両者の原子数比と等しくすることができ、得られる触媒粒子の組成をより目的に近いものとすることができる。

貯留容器に限定はなく、例えば、貯留容器として攪拌機能を有するものを用い、(v) 工程と(i v) 工程を同時に行うこともできる。

[0038] なお、本実施形態の金属酸化物触媒を得るに当たって、本実施形態の製造方法(第一の製造方法)を使用することは、製造触媒のスケールに左右されないため好ましいが、本実施形態の金属酸化触媒は、第一の製造方法以外の方法によって製造してもよい。

例えば後述する実施例9にて示すように、原料スラリー調製において、攪拌混合槽を使い、どちらか一方の液に他方の液を投入するMo含有液とBi含有液とのバッチ混合を採用する場合であっても、1バッチで50kg以上の金属酸化物触媒を製造するようにすると共に、投入する液の投入に掛かる時間を8分以内、好ましくは4分以内とすることで、2液の均一混合を促進し、本実施形態の金属酸化物触媒を得ることができる(第二の製造方法)。

これは、投入するMo/Bi含有液の量を大きくすることで、投入液の質量を増し、投入される側の液との衝突エネルギーが大きくなることと短時間に処理することの相乗効果によりスラリーの均一混合が達成され则认为られる。

[0039] <n-ブテンからブタジエンを製造する方法>

本実施形態の金属酸化物触媒は、炭素数が4以上のモノオレフィン(例えば、n-ブテン)と分子状酸素の酸化脱水素反応によって共役ジオレフィン(例えば、1,3-ブタジエン)を生成する際に利用することができる。

共役ジオレフィンは、金属酸化物触媒の存在下、モノオレフィンを酸化脱水素する反応により製造することができ、この反応方式は、流動床方式であっても固定床方式であってもよい。反応熱による局所的な蓄熱が起こり難く、原料ガス中のn-ブテン濃度を高めることができ、生産性を高めることができるという点で、反応は流動床方式で行うことが好ましい。

[0040] 本実施形態の金属酸化物触媒を用いた共役ジオレフィンの製造方法においては、原料として、炭素数4以上のモノオレフィンと分子状酸素とを用いる。

モノオレフィンとは、炭素-炭素二重結合を分子内に一つのみ有するもので、通常は官能基を有しない有機化合物であって、直鎖及び／又は分岐鎖の炭化水素である。炭素数の上限は特に限定されないが、反応性の観点で6以下が好ましい。炭素数4以上のモノオレフィンの例としては、*n*-ブテン（1-ブテン、2-ブテン）、1-ペンテン、2-ペンテン、イソペンテン（2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン）、1-ヘキセン、2-ヘキセン、2,3-ジメチルブテンが挙げられる。上記した中でも、生成物の汎用性の観点から、*n*-ブテン又はイソペンテンをモノオレフィンとして用いることが好ましい。一種のモノオレフィンを原料としてもよいし、二種以上のモノオレフィンを原料としてもよい。

モノオレフィンは必ずしも高純度である必要はなく、任意の混合物や、工業グレードを使用することができる。例えば*n*-ブテンの場合、ナフサ熱分解で副生するC4留分からブタジエンを回収した後の残留成分（ラフィネート1）やこの残留成分から更にイソブチレンを回収した後の残留成分（ラフィネート2）、*n*-ブタンの脱水素反応もしくは酸化脱水素反応により得られるブテン留分、又はエタン熱分解やバイオマスエタノールの脱水反応により得られるエチレンの接触転化反応から副生するC4留分、エチレンの二量化によって得られる*n*-ブテンなどを使用することができる。バイオマスエタノールとは、植物資源から得られるエタノールであり、具体的にはサトウキビやトウモロコシ等の発酵により得られるエタノールや廃材、間伐材、稲わら、農作物等の木質資源から得られるエタノールが挙げられる。

モノオレフィンには、モノオレフィンと空気の酸化脱水素反応に不活性なパラフィンが含まれていてもよい。パラフィンの例として、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナンなどを挙げることができる。また、モノオレフィンと空気の酸化脱水素反応の

反応生成ガスから目的物であるブタジエン、イソプレンなどを分離した後、未反応のブテン、イソペンテンなどのモノオレフィンの少なくとも一部を、反応器に供給されるモノオレフィンに混合して再度反応させることもできる。

[0041] 分子状酸素は、酸素含有ガスとして反応器へ供給することが好ましく、酸素含有ガスには酸素の他に、窒素、ヘリウム、水蒸気、 CO_2 、 CO 等が含まれてもよい。酸素含有ガスとして空気をを用いることが好ましい。

また、モノオレフィン、モノオレフィン含有ガスとして反応器へ供給することが好ましく、 $5^\circ\text{C} \sim 35^\circ\text{C}$ 程度の常温下で気体でないモノオレフィンは、スチームや伝熱コイルなどの加熱部を有するガス化装置を用いてガス化した後、反応器に供給することが好ましい。

反応器に供給するモノオレフィンの濃度は、共役ジオレフィンの生産性の観点から、全原料ガス（モノオレフィン含有ガスと酸素含有ガスの合計）中のモノオレフィン濃度は、2体積％～30体積％が好ましく、3体積％～25体積％がより好ましい。

モノオレフィン含有ガスと酸素含有ガスの供給方法に限定はなく、予め両ガスを混合した後、反応器に供給してもよいし、別々に反応器に供給してもよい。

反応温度は $300^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ が好ましく、 $300^\circ\text{C} \sim 420^\circ\text{C}$ がより好ましい。

反応圧力は -0.1 MPa （ゲージ圧力）～ 0.5 MPa （ゲージ圧力）が好ましく、常圧～ 0.1 MPa （ゲージ圧力）がより好ましい。

共役ジオレフィンの製造において、次式で定義する触媒と全原料ガスとの接触時間は、 $0.5\text{ (g} \cdot \text{sec/cc)} \sim 5.0\text{ (g} \cdot \text{sec/cc)}$ が好ましく、 $0.7\text{ (g} \cdot \text{sec/cc)} \sim 3.5\text{ (g} \cdot \text{sec/cc)}$ がより好ましい。

接触時間（ $\text{g} \cdot \text{sec/cc}$ ）

$$= W/F \times 60 \times 273.15 / (273.15 + T) \times (P \times 1000)$$

$$+ 101.325) / 101.325$$

〔式中、Wは触媒充填量（g）、Fは全原料ガス量（cc/min）、Tは反応温度（℃）、Pは反応圧力（MPa（ゲージ圧力））〕。

反応器出口での生成ガス中の酸素濃度は、0.02体積%～3体積%が好ましく、0.2体積%～2体積%がより好ましく、0.9体積%～1.5体積%がさらに好ましい。

[0042] 使用できる工業的な反応器の一態様としては、流動床反応の場合、反応器内に原料ガス分散器、内挿物、サイクロンを主要構成要素として有し、反応器内部で金属酸化物触媒を流動させつつ原料ガスと接触させる気泡流動床方式の反応器が挙げられる。固定床反応の場合には、多数の反応管と外部熱媒循環装置とを有し、原料ガスを反応管内に上向き又は下向きに流し成型した金属酸化物触媒と接触させる多管型固定床反応器が挙げられる。

実施例

[0043] 以下に実施例を示して、本実施形態をより詳細に説明するが、本実施形態は以下に記載の実施例によって限定されるものではない。

[0044] <n-ブテン転化率及びブタジエン収率>

実施例及び比較例において、反応成績（触媒性能）を示すために用いたn-ブテン転化率及びブタジエン収率は次式で定義される。

n-ブテン転化率（%）

$$= (\text{反応した n-ブテンのモル数}) / (\text{供給した n-ブテンのモル数}) \times 100$$

ブタジエン収率（%）

$$= (\text{生成した ブタジエンのモル数}) / (\text{供給した n-ブテンのモル数}) \times 100$$

なお、反応したn-ブテンのモル数は、供給したn-ブテンのモル数から反応生成ガス中に残存する未反応n-ブテンのモル数を差し引くことにより算出し、また、反応生成ガス中のブタジエンや未反応n-ブテンのモル数はガスクロマトグラフィー（島津製作所製、型式：GC2010プラス、検出

器：TCD、FID）によって分析した。

[0045] <金属酸化物触媒の粒子表面の組成の均一性の評価>

実施例及び比較例における金属酸化物触媒の粒子表面の組成の均一性の評価は次のようにして行い、粒子表面組成の標準偏差として表した。

SEM-EDX (Scanning Electron Microscopes-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: エネルギー分散型X線分光法) 組成分析装置 (SEM…日立製作所製、型式: SU-70、EDX…堀場製作所製、型式: EMAX・X-max) の試料台に、触媒粉末 (焼成粉末) を少量採取し、無作為に選択した粒子画像における真円相当径 (面積が等しい真円の直径) が、粒度分布計 (日機装製、型式: Microtrac MT300) で決定される平均粒子径 $\pm 10 \mu\text{m}$ (ここでは、 $40 \mu\text{m}$ 以上 $60 \mu\text{m}$ 以下) である触媒粒子 100 個について、それぞれの粒子表面の $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ の面範囲の Mo モル濃度と Bi モル濃度とを測定し (倍率 1500 倍、加速電圧 20 kV)、触媒粒子表面の Mo 濃度に対する Bi 濃度の比率 $(\text{Bi} / \text{Mo})_{\text{surf}}$ を求めた。

次に、同じ触媒粉末から 20 mg を量り取り、これを 210°C の熱王水で溶解し、さらに超純水で測定範囲に薄め、ICP 発光分光分析 (セイコーインスツル株式会社製、SPS3500DD) で、各構成原子の濃度を測定し、そのバルク組成を算出すると共に、触媒バルクの Mo 濃度に対する Bi 濃度の比率 $(\text{Bi} / \text{Mo})_{\text{bulk}}$ を求めた。なお、後述の触媒 1 ~ 13 においては、バルク組成、すなわち触媒を構成する各元素のモリブデンに対する比率 (触媒バルクの Mo モル濃度及び Bi モル濃度を含む) は、いずれも、原料仕込質量から計算される理論値と一致していた ($\text{Mo}_{1.2}$ 基準で表記したモル組成において、上位 2 桁まで仕込質量比と同一であった)。

この $(\text{Bi} / \text{Mo})_{\text{bulk}}$ で前述の 100 個それぞれの粒子の $(\text{Bi} / \text{Mo})_{\text{surf}}$ を除した値を S_k ($k = 1 \sim 100$) とし、100 個の S_k の平均値 μ を算出し、式 (2) から標準偏差を求めた。

$$\text{標準偏差} = \{ ((S_1 - \mu)^2 + (S_2 - \mu)^2 + \dots + (S_{100} - \mu)^2) / 100 [\text{個数}] \}^{1/2} \quad (2)$$

[0046] <実施例 1>

[触媒 1 の製造]

金属酸化物触媒を、その組成が $\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{0.8}\text{Fe}_{2.5}\text{Ni}_{4.6}\text{K}_{0.12}\text{Rb}_{0.05}\text{Mg}_{1.1}\text{Ce}_{1.5}\text{Si}_{45.9}\text{O}_x$ となるよう原料仕込質量を調整し、次のようにして製造した。

モリブデン酸アンモニウム・4水和物 1032 g を純水 1841 g に溶解した。この液に 34 質量%の平均粒子径 12 nm の SiO_2 を含むシリカゾルを 3922 g と純水 523 g を加えた。さらに純水 533 g にシュウ酸 80 g を溶解した液を加えた。その全量は 7931 g であった (Mo 含有液。以降、「A1 液」と称す)。

硝酸ビスマス・5水和物 190 g、硝酸セリウム・6水和物 317 g、硝酸第二鉄・9水和物 489 g、硝酸ニッケル・6水和物 659 g、硝酸マグネシウム・6水和物 139 g、硝酸カリウム 5.9 g、硝酸ルビジウム 3.6 g を、16.6 質量%の硝酸液 1041 g に溶解した。その全量は 2845 g であった (Bi 含有液。以降、「B1 液」と称す)。

[0047] A1 液の入った容器を、A1 液定量送液ポンプを介して、空の Y 字型ステンレス製円筒管 (内径 15 mm、長さ 30 mm) (合流部) の一方の入口 1 に配管 (第一の流路) によってつないだ。また、B1 液の入った容器を、B1 液定量送液ポンプを介して、上記 Y 字管の他方の入口 2 に配管 (第二の流路) によってつないだ。その Y 字管の出口を、スクリー型内装物を有する静止型混合器 (スタティックミキサー) につなぎ、更にその静止型混合器の出口を、攪拌機を有するスラリー攪拌槽に配管によってつないだ。その装置の概略図を図 1 に示す。

上記 Y 字管に、50℃に保持した A1 液を A1 液定量ポンプを用いて 793 (g/min) の流量、50℃に保持した B1 液を B1 液定量ポンプを用いて 285 (g/min) の流量で同時に供給し、Y 字管と静止型混合器内

において2液を並行方向（並流）に接触させた。この操作を10分間行い、スラリーであるMoBi含有液を調製した。この間のA1液〔Mo含有液〕に対するB1液〔Bi含有液〕の供給比率は $285 \text{ (g/min)} / 793 \text{ (g/min)} = 0.36$ であり、Mo含有液全量に対するBi含有液全量の質量比率 $2845 \text{ (g)} / 7931 \text{ (g)} = 0.36$ の1.0倍であった。この供給比率でA1液とB1液の全部（100質量%）を合流させた。その間の合流温度は50℃であった。

このMoBi含有液を、静止型混合器の下流に設けたスラリー攪拌槽に全量貯留し、2液の供給終了から更に50℃で1時間攪拌を続けた。このMoBi含有液は噴霧乾燥前においてpHが1以下であり、スラリー状であった。

次いで、スプレードライヤー（大川原化工機製、型式：OC-16）を用いてこのMoBi含有液を噴霧乾燥し、乾燥粉末を得た。なお、熱風入口温度は250℃、熱風出口温度140℃とした。

得られた乾燥粉末をロータリーキルン（ニッカトー製、型式：RK125140、焼成管内径80mm、焼成管長さ：1500mm、堰数：8枚、堰高さ：10mm）を用いて、空気雰囲気下に590℃で2時間焼成し触媒を得た（触媒1）。

[0048] 得られた触媒1の平均粒子径は $51 \mu\text{m}$ であった。平均粒子径は粒度分布計を用いて測定した。なお、以降の実施例及び比較例における触媒1～13の平均粒子径は $45 \mu\text{m} \sim 55 \mu\text{m}$ であった。

次に、この触媒1の粒子100個の表面Mo濃度とBi濃度をSEM-EDXで測定し、Moモル濃度に対するBiモル濃度の比率 $(\text{Bi}/\text{Mo})_{\text{surf}}$ を求めた。また、上記で求めた触媒バルク組成より、 $(\text{Bi}/\text{Mo})_{\text{bulk}}$ を求め、 $(\text{Bi}/\text{Mo})_{\text{bulk}}$ で100個の粒子それぞれの $(\text{Bi}/\text{Mo})_{\text{surf}}$ を除した値 $S_1 \cdots S_{100}$ を求めた。そして、それらの平均値 $(S_1 \cdots S_{100})$ の平均値 μ を求め、式（2）を用いて標準偏差を求めた。結果を表1に示す。

[0049] [触媒 1 を用いたブタジエンの製造（流動床反応）]

触媒 1 の 27 g を、内径 25.4 mm のパイレックス（登録商標）ガラス製流動床反応管に充填した。この反応管に、*n*-ブテン含有ガスとして 1-ブテンを、分子状酸素含有ガスとして酸素と窒素とを、1 対 8 ～ 1 対 11 の流量比で流しブタジエン製造反応を行った。反応温度は 360℃、反応圧力は 0.05 MPa（ゲージ圧）であった。1-ブテン濃度は全原料ガスを基準として 10 体積%、触媒 1 と原料ガスとの接触時間は 0.8 ～ 1.0（g・sec/cc）であった。反応器出口の酸素濃度は 0.8 ～ 1.2 体積%であった。この反応条件で 24 時間反応した時の反応成績（1-ブテン転化率とブタジエン収率）を表 1 に示す。

[0050] <実施例 2>

[触媒 2 の製造]

実施例 1 と同様にして、Mo 含有液（A 1 液と同じもの。ただし、以降、「A 2 液」と称す。）と Bi 含有液（B 1 液と同じもの。ただし、以降、「B 2 液」と称す。）を調製した。A 2 液、B 2 液の供給全量は実施例 1 と同様とし、したがって、この場合の質量比率は、実施例 1 と同様に 0.36 であった。

A 2 液に対する B 2 液の供給比率を、上記の質量比率 0.36 の 0.8 倍から 1.2 倍の間で変動させた以外は、実施例 1 と同様にして触媒を得た（触媒 2）。この範囲の供給比率で A 2 液と B 2 液の全部（100 質量%）を合流させた。

具体的には次のように行った。上記 Y 字管に A 2 液を第一の流路を通じて 837（g/min）の流量、B 2 液を第二の流路を通じて 241（g/min）の流量で 3 分間同時に供給した。この供給比率は、 $241 \text{ (g/min)} / 837 \text{ (g/min)} = 0.29$ であり、上記の質量比率 0.36 の 0.8 倍であった。

次に、A 2 液、B 2 液の供給流量を変更し、A 2 液を 792（g/min）の流量、B 2 液を 285（g/min）の流量で 4 分間同時に供給した。

このときの供給比率は、 $285 \text{ (g/min)} / 792 \text{ (g/min)} = 0.36$ であり、上記の質量比率0.36の1.0倍であった。

さらに、A2液、B2液の供給流量を変更し、A2液を753 (g/min)の流量、B2液を325 (g/min)の流量で3分間同時に供給した。このときの供給比率は、 $325 \text{ (g/min)} / 753 \text{ (g/min)} = 0.43$ であり、上記の質量比率0.36の1.2倍であった。

なお、いずれの段階においても、A2液とB2液の合流温度は50℃であった。生成したMoBi含有液は噴霧乾燥前においてpHが1以下であり、スラリー状であった。

[触媒2を用いたブタジエンの製造（流動床反応）]

触媒1の代わりに触媒2を用いた以外は実施例1と同様にしてブタジエンを製造した。

触媒2の標準偏差及び反応成績を表1に示す。

[0051] <実施例3>

[触媒3の製造]

実施例1と同様にして、Mo含有液（A1液と同じもの。ただし、以降、「A3液」と称す。）とBi含有液（B1液と同じもの。ただし、以降、「B3液」と称す。）を調製した。A3液、B3液の供給全量は実施例1と同様とし、したがって、この場合の質量比率は、実施例1と同様に0.36であった。

A3液に対するB3液の供給比率を、上記の質量比率0.36の0.5倍から1.5倍の間で変動させた以外は、実施例1と同様にして触媒を得た（触媒3）。この範囲の供給比率でA3液とB3液の全部（100質量%）を接触させた。

具体的には次のように行った。上記Y字管にA3液を913 (g/min)、B2液を164 (g/min)で3分間同時に供給した。この供給比率は、 $164 \text{ (g/min)} / 913 \text{ (g/min)} = 0.18$ であり、上記の質量比率0.36の0.5倍であった。

次にA3液、B3液の供給流量を変更し、A3液を792 (g/min)、B3液を285 (g/min)で5分間同時に供給した。この供給比率は、 $285 \text{ (g/min)} / 792 \text{ (g/min)} = 0.36$ であり、上記の質量比率0.36の1.0倍であった。

さらに、A3液、B3液の供給流量を変更し、A3液を700 (g/min)、B3液を378 (g/min)で2分間同時に供給した。この供給比率は、 $378 \text{ (g/min)} / 700 \text{ (g/min)} = 0.54$ であり、上記の質量比率0.36の1.5倍であった。なお、いずれの段階においても、A3液とB3液の合流温度は50℃であった。生成したMoBi含有液は噴霧乾燥前においてpHが1以下であり、液状であった。

[触媒3を用いたブタジエンの製造(流動床反応)]

触媒1の代わりに触媒3を用いた以外は実施例1と同様にしてブタジエンを製造した。

触媒3の標準偏差及び反応成績を表1に示す。

[0052] <実施例4>

[触媒4の製造]

実施例1のスケールの600倍で、MoBi含有液の貯留以降の工程を連続して行った以外は実施例1と同様にして金属酸化物触媒を製造した。

具体的には次に行った。実施例1の10倍のスケールで、Mo含有液(以降、「A4液」と称す。)とBi含有液(以降、「B4液」と称す。)を調製した。上記Y字管に、50℃に保持したA4液をA4液定量ポンプを用いて793 (g/min)の流量、50℃に保持したB4液をB4液定量ポンプを用いて285 (g/min)の流量で同時に供給し、Y字管と静止型混合器内において2液を並行方向(並流)に接触させた。このときのモル供給速度は、

Moについては $7 \times 10320 \text{ (g)} / 1235.85 \text{ (g/mol)} \times 793 \text{ (g/min)} / 79310 \text{ (g)} = 0.58 \text{ (mol/min)}$ 、

Biについては $1900 \text{ (g)} / 485.07 \text{ (g/mol)} \times 285 \text{ (g/min)} / 79310 \text{ (g)} = 0.14 \text{ (mol/min)}$

$$g/min) / 28450 (g) = 0.039 (mol/min)$$

であり、Mo原子に対するBi原子の供給モル比率は $0.039 (mol/min) / 0.58 (mol/min) = 0.067$ であった。これは、組成式中のモル比率 $0.8 / 12 = 0.067$ の1.0倍である。

なお、A4液とB4液の合流温度は50℃であった。

以上のMoBi含有液の調製を、間隔をあげずに60回繰り返して行い、生成したMoBi含有液を、順次、静止型混合器出口側の下流に設けたスラリー攪拌槽（液温50℃、300rpm）に貯留し、貯留開始から1時間後にMoBi含有液を連続的にスプレードライヤーに送液し、噴霧した。このスラリーは噴霧乾燥前においてpHが1以下であり、スラリー状であった。

噴霧乾燥と焼成の条件については、噴霧乾燥時のスプレードライヤーの熱風入口温度を320℃、熱風出口温度230℃、ロータリーキルンの焼成温度を600℃に変更した以外は、実施例1と同様にした。触媒製造開始から100時間後の触媒を採取し、これを触媒4とした。

[触媒4を用いたブタジエンの製造（流動床反応）]

触媒1の代わりに触媒4を用いた以外は実施例1と同様にしてブタジエンを製造した。

触媒4の標準偏差及び反応成績を表1に示す。

[0053] <実施例5>

[触媒5の製造]

Mo含有液とBi含有液とを上記Y字管および静止型混合器で混合した後、スラリー攪拌槽にいったん貯留せずスプレードライヤーに直接送液した以外は、実施例1と同様にして触媒を得た（触媒5）。なお、合流温度は50℃であった。生成したMoBi含有液は噴霧乾燥前においてpHが1以下であり、スラリー状であった。

[触媒5を用いたブタジエンの製造（流動床反応）]

触媒1の代わりに触媒5を用いた以外は実施例1と同様にしてブタジエンを製造した。

触媒 5 の標準偏差及び反応成績を表 1 に示す。

[0054] <実施例 6>

[触媒 6 の製造]

金属酸化物触媒を、その組成が $\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{1.6}\text{Ni}_{2.0}\text{Co}_{3.0}\text{Rb}_{0.21}\text{Mg}_{1.3}\text{Ce}_{2.0}\text{Si}_{20.4}\text{O}_x$ となるよう原料仕込質量を調整し、次のようにして製造した。

モリブデン酸アンモニウム・4水和物 1391 g を純水 2484 g に溶解した。この液に 34 質量%の平均粒子径 12 nm の SiO_2 を含むシリカゾルを 2353 g と純水 314 g を加えた。さらに硝酸ルビジウム 20 g を加えた。その全量は 6562 g であった (Mo 含有液。以降、「A 6 液」と称す)。

硝酸ビスマス・5水和物 320 g、硝酸セリウム・6水和物 570 g、硝酸第二鉄・9水和物 422 g、硝酸ニッケル・6水和物 386 g、硝酸コバルト・6水和物 581 g、硝酸マグネシウム・6水和物 221 g を、16.6 質量%の硝酸液 600 g に溶解した。さらに純水 1034 g を加えた。その全量は 4134 g であった (Bi 含有液。以降、「B 6 液」と称す)。

この場合の質量比率は、 $4134 \text{ (g)} / 6562 \text{ (g)} = 0.63$ であった。

[0055] 98℃に保持した A 6 液と、98℃に保持した B 6 液とを、定量ポンプを用いて T 字型ステンレス製円筒管 (内挿物なし、内径 15 mm、長さ 300 mm) (合流部) の入口 1 と入口 2 とにそれぞれ供給し、2 液を 90° の角度で垂直に合流させた。生成した Mo Bi 含有液を T 字管出口よりスラリー攪拌槽に送液した。この操作を 10 分間行った。この間の供給比率は、上記の質量比率 0.63 の 0.5 倍から 1.4 倍の間で変動させ、A 6 液と B 6 液の全部 (100 質量%) を合流させた。

[0056] 具体的には次のように行った。

上記 T 字管に、A 6 液を 820 (g/min) の流量、B 6 液を 256 (g/min) の流量で配管を通じて同時に供給を開始し、3 分間供給を続け

た。このときの供給比率は、 $256 \text{ (g/min)} / 820 \text{ (g/min)} = 0.31$ であり、上記の質量比率0.63の0.5倍であった。

次に、A6液、B6液の供給流量を変更し、A6液を 656 (g/min) の流量、B6液を 413 (g/min) の流量で2分間同時に供給した。このときの供給比率は、 $413 \text{ (g/min)} / 656 \text{ (g/min)} = 0.63$ であり、上記の質量比率0.63の1.0倍であった。

さらに、A6液、B6液の供給流量を変更し、A6液を 558 (g/min) の流量、B6液を 508 (g/min) の流量で5分間同時に供給した。このときの供給比率は、 $508 \text{ (g/min)} / 558 \text{ (g/min)} = 0.91$ であり、上記の質量比率0.63の1.4倍であった。

なお、いずれの段階においてもA6液とB6液の合流温度は 98°C であった。T字管で生成したMoBi含有液を更にスラリー攪拌槽で 98°C において10分間攪拌を行った。

[0057] 以降は実施例1と同様にして触媒を得た（触媒6）。このMoBi含有液は噴霧乾燥前においてpHが1以下であり、スラリー状であった。触媒6の標準偏差を表1に示す。

[0058] [触媒6を用いたブタジエンの製造（固定床反応）]

触媒6をリング状に打錠成型機を用いて成型した（高さ4mm、外径5mm、内径2mm）。このリング状成型触媒の圧壊硬度を木屋式硬度計を用いて常法により測定した。圧壊硬度は5.2kgであり工業的使用にも十分耐え得る硬度を有していた。その成型触媒25gを、内径25.4mmのパイレックス（登録商標）ガラス製固定床反応管に充填した。この反応管に1-ブテン、酸素、窒素から成る原料ガスを流し、ブタジエン製造反応を行った。反応温度は 360°C 、反応圧力は0.05MPa（ゲージ圧）であった。n-ブテン含有ガス中の1-ブテン濃度及び2-ブテン濃度は、全原料ガスを基準として、各々、8体積%及び2体積%、接触時間は0.8～2.0（ $\text{g} \cdot \text{sec} / \text{cc}$ ）であった。反応器出口の酸素濃度は0.8～1.2体積%であった。この反応条件で24時間反応した時の反応成績を表1に示す。

[0059] <実施例 7>

[触媒 7 の製造]

金属酸化物触媒を、その組成が $\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{0.4}\text{Fe}_{2.3}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{2.5}\text{Cr}_{0.02}\text{Rb}_{0.08}\text{K}_{0.06}\text{Mg}_{1.6}\text{Ce}_{1.2}\text{Si}_{29.4}\text{O}_x$ となるよう原料仕込質量を調整し、次のようにして製造した。

モリブデン酸アンモニウム・4水和物 1288 g を純水 2298 g に溶解した。この液に 34 質量%の平均粒子径 12 nm の SiO_2 を含むシリカゾルを 2980 g と 41 質量%の平均粒子径 40 nm の SiO_2 を含むシリカゾルを 133 g と純水 442 g を加えた。さらに硝酸ルビジウム 7 g と硝酸カリウム 4 g を加えた。その全量は 7152 g であった (Mo 含有液。以降、「A 7 液」と称す)。

硝酸ビスマス・5水和物 118 g、硝酸セリウム・6水和物 316 g、硝酸第二鉄・9水和物 562 g、硝酸ニッケル・6水和物 447 g、硝酸コバルト・6水和物 448 g、硝酸マグネシウム・6水和物 252 g、硝酸クロム・9水和物 4 g を、16.6 質量%の硝酸液 1061 g に溶解した。さらに純水 800 g を加えた。その全量は 4008 g であった (Bi 含有液。以降、「B 7 液」と称す)。

この場合の質量比率は、 $4008 \text{ (g)} / 7152 \text{ (g)} = 0.56$ であった。

[0060] 35℃に保持した A 7 液と、35℃に保持した B 7 液とを定量ポンプを用いて T 字型ステンレス製円筒管 (内径 15 mm、長さ 300 mm) の入口 1 と入口 2 とにそれぞれ供給し、2 液を対向する角度で合流させた。生成した Mo Bi 含有液を T 字管出口よりスラリー攪拌槽に送液した。この操作を 10 分間行った。この間の供給比率を、上記の質量比率 0.56 の 0.5 倍から 1.5 倍の間で変動させ、A 7 液と B 7 液の全部 (100 質量%) を合流させた。

[0061] 具体的には次のように行った。

上記 T 字管に、A 7 液を 716 (g/min) の流量、B 7 液を 401 (

g/min) の流量で配管を通じて同時に供給を開始し、2分間供給を続けた。このときの供給比率は、 $401 \text{ (g/min)} / 716 \text{ (g/min)} = 0.56$ であり、上記の質量比率0.56の1.0倍であった。

次に、A7液、B7液の供給流量を変更し、A7液を771 (g/min) の流量、B7液を346 (g/min) の流量で2分間同時に供給した。このときの供給比率は、 $346 \text{ (g/min)} / 771 \text{ (g/min)} = 0.45$ であり、上記の質量比率0.56の0.80倍であった。

さらに、A7液、B7液の供給流量を変更し、A7液を607 (g/min) の流量、B7液を510 (g/min) の流量で2分間同時に供給した。このときの供給比率は、 $510 \text{ (g/min)} / 607 \text{ (g/min)} = 0.84$ であり、上記の質量比率0.56の1.5倍であった。

続いて、A7液、B7液の供給流量を変更し、A7液を872 (g/min) の流量、B7液を244 (g/min) の流量で2分間同時に供給した。このときの供給比率は、 $244 \text{ (g/min)} / 872 \text{ (g/min)} = 0.28$ であり、上記の質量比率0.56の0.5倍であった。

最後に、A7液、B7液の供給流量を変更し、A7液を668 (g/min) の流量、B7液を449 (g/min) の流量で2分間同時に供給した。この供給比率は、 $449 \text{ (g/min)} / 668 \text{ (g/min)} = 0.67$ であり、上記の質量比率0.56の1.2倍であった。

なお、いずれの段階においても、A7液とB7液の合流温度は35℃であった。生成したM○B i 含有液を更に50℃において1時間攪拌を行った。

[0062] 以降は実施例1と同様にして触媒を得た(触媒7)。このM○B i 含有液は噴霧乾燥前においてpHが1以下であり、スラリー状であった。触媒7の標準偏差を表1に示す。

[触媒7を用いたブタジエンの製造(流動床反応)]

さらに、触媒1の代わりに触媒7を用いた以外は実施例1と同様にしてブタジエンを製造した。反応成績を表1に示す。

[0063] <実施例8>

[触媒 8 の製造]

実施例 1 と同様に、Mo 含有液（A 1 液と同じもの。ただし、以降、「A 8 液」と称す。）と Bi 含有液（B 1 液と同じもの。ただし、以降、「B 8 液」と称す。）を調製した。この場合の質量比率は、実施例 1 と同様に 0.36 であった。

A 8 液に対する B 8 液の供給比率を、Mo 含有液と Bi 含有液の全供給量の合計の 60 質量%に当たる量については、上記の質量比率 0.36 の 0.5 倍から 1.5 倍の範囲内となるように行った。残りの 40 質量%については 0.5 倍から 1.5 倍の範囲外となるように行った。それ以外は実施例 1 と同様に触媒を得た（触媒 8）。

[0064] 具体的には次のように行った。

上記 Y 字管に、A 8 液を 913 (g/min) の流量、B 8 液を 165 (g/min) の流量で配管を通じて同時に供給を開始し、2 分間供給を続けた。このときの供給比率は、 $165 \text{ (g/min)} / 913 \text{ (g/min)} = 0.18$ であり、上記の質量比率 0.36 の 0.5 倍であった。

次に、A 8 液、B 8 液の供給流量を変更し、A 8 液を 627 (g/min) の流量、B 8 液を 451 (g/min) の流量で 2 分間同時に供給した。このときの供給比率は、 $451 \text{ (g/min)} / 627 \text{ (g/min)} = 0.72$ であり、上記の質量比率 0.36 の 2.0 倍であった。

さらに、A 8 液、B 8 液の供給流量を変更し、A 8 液を 793 (g/min) の流量、B 8 液を 285 (g/min) の流量で 2 分間同時に供給した。このときの供給比率は、 $285 \text{ (g/min)} / 793 \text{ (g/min)} = 0.36$ であり、上記の質量比率 0.36 の 1.0 倍であった。

続いて、A 8 液、B 8 液の供給流量を変更し、A 8 液を 973 (g/min) の流量、B 8 液を 105 (g/min) の流量で 2 分間同時に供給した。このときの供給比率は、 $105 \text{ (g/min)} / 973 \text{ (g/min)} = 0.11$ であり、上記の質量比率 0.36 の 0.3 倍であった。

最後に、A 8 液、B 8 液の供給流量を変更し、A 8 液を 700 (g/min)

n) の流量、B 8 液を 3 7 8 (g/min) の流量で 2 分間同時に供給した。このときの供給比率は、 $378 \text{ (g/min)} / 700 \text{ (g/min)} = 0.54$ であり、上記の質量比率 0.36 の 1.5 倍であった。

なお、いずれの段階においても A 8 液と B 8 液の合流温度は 5 0℃であった。

[0065] 以降は実施例 1 と同様にして触媒を得た（触媒 8）。この M o B i 含有液は噴霧乾燥前において pH が 1 以下であり、スラリー状であった。

触媒 8 の標準偏差を表 1 に示す。

[触媒 8 を用いたブタジエンの製造（流動床反応）]

さらに、触媒 1 の代わりに触媒 8 を用いた以外は実施例 1 と同様にしてブタジエンを製造した。反応成績を表 1 に示す。

[0066] <比較例 1>

[触媒 9 の製造]

実施例 1 と同様にして M o 含有液（A 1 液と同じもの。ただし、以降、「A 9 液」と称す。）と B i 含有液（B 1 液と同じもの。ただし、以降、「B 9 液」と称す。）を調製した。

5 0℃に保持した A 9 液に、攪拌を行いながら、5 0℃に保持した B 9 液を投入し M o B i 含有液を調製した。投入には定量送液ポンプを用いた。

具体的には、7 9 3 1 g の A 9 液全量に、2 8 4 5 g の B 9 液を 2 8 5 (g/min) の流量で供給した。生成した M o B i 含有液をさらに 5 0℃で 1 時間攪拌した。この M o B i 含有液は噴霧乾燥前において pH が 1 以下であり、スラリー状であった。

以降は実施例 1 と同様にして触媒を得た（触媒 9）。

触媒 9 の標準偏差を表 1 に示す。

[触媒 9 を用いたブタジエンの製造（流動床反応）]

さらに、触媒 1 の代わりに触媒 9 を用いた以外は実施例 1 と同様にしてブタジエンを製造した。ブタジエンの製造における反応成績を表 1 に示す。

[0067] <比較例 2>

[触媒 10 の製造]

実施例 1 と同様にして Mo 含有液（A 1 液と同じもの。ただし、以降、「A 10 液」と称す。）と Bi 含有液（B 1 液と同じもの。ただし、以降、「B 10 液」と称す。）を調製した。

50℃に保持した B 10 液に、攪拌を行いながら、50℃に保持した A 10 液を投入し Mo Bi 含有液を調製した。投入には定量送液ポンプを用いた。

具体的には、2845 g の B 10 液全量に、7931 g の A 10 液を 793 (g/min) の流量で供給した。生成した Mo Bi 含有液をさらに 50℃で 1 時間攪拌した。この Mo Bi 含有液は噴霧乾燥前において pH が 1 以下であり、スラリー状であった。

以降は実施例 1 と同様にして、触媒を得た（触媒 10）。触媒 10 の標準偏差を表 1 に示す。

[触媒 10 を用いたブタジエンの製造（流動床反応）]

さらに、触媒 1 の代わりに触媒 10 を用いた以外は実施例 1 と同様にしてブタジエンを製造した。反応成績を表 1 に示す。

[0068] <比較例 3>

[触媒 11 の製造]

実施例 1 と同様にして Mo 含有液（A 1 液と同じもの。ただし、以降、「A 11 液」と称す。）と Bi 含有液（B 1 液と同じもの。ただし、以降、「B 11 液」と称す。）を調製した。

50℃に保持した A 11 液に、攪拌を行いながら、50℃に保持した B 11 液を投入し Mo Bi 含有液を調製した。投入には定量送液ポンプを用いた。

具体的には、7931 g の B 11 液全量に、2845 g の A 11 液を 1138 (g/min) の流量で供給した。生成した Mo Bi 含有液をさらに 50℃で 1 時間攪拌した。この Mo Bi 含有液は噴霧乾燥前において pH が 1 以下であり、スラリー状であった。

以降は実施例 1 と同様にして、触媒を得た（触媒 1 1）。触媒 1 1 の標準偏差を表 1 に示す。

〔触媒 1 1 を用いたブタジエンの製造（流動床反応）〕

さらに、触媒 1 の代わりに触媒 1 1 用いた以外は実施例 1 と同様にしてブタジエンを製造した。反応成績を表 1 に示す。

[0069] <実施例 9>

〔触媒 1 2 の製造〕

実施例 1 の各々の原料を 2 0 倍使用する以外は実施例 1 と同様にして実施例 1 の 2 0 倍の質量の M o 含有液（A 1 液と同じもの。ただし、以降、「A 1 2 液」と称す。）と実施例 1 の 2 0 倍の質量の B i 含有液（B 1 液と同じもの。ただし、以降、「B 1 2 液」と称す。）を調製した。

5 0℃に保持した A 1 2 液に、攪拌を行いながら、5 0℃に保持した B 1 2 液を投入し M o B i 含有液を調製した。投入には定量送液ポンプを用いた。

具体的には、1 5 8 . 6 k g の A 1 2 液全量に、5 6 . 9 k g の B 1 2 液を 2 2 . 8 (k g / m i n) の流量で供給した。生成した M o B i 含有液をさらに 5 0℃で 1 時間攪拌した。この M o B i 含有液は噴霧乾燥前において p H が 1 以下であり、スラリー状であった。以降は実施例 1 と同様にして触媒を得た（触媒 1 2）。触媒 1 2 の標準偏差を表 1 に示す。

〔触媒 1 2 を用いたブタジエンの製造（流動床反応）〕

さらに、触媒 1 の代わりに触媒 1 2 用いた以外は実施例 1 と同様にしてブタジエンを製造した。反応成績を表 1 に示す。

[0070] <比較例 4>

〔触媒 1 3 の製造〕

実施例 9 と同様にして M o 含有液（A 1 2 液と同じもの。ただし、以降、「A 1 3 液」と称す。）と B i 含有液（B 1 2 液と同じもの。ただし、以降、「B 1 3 液」と称す。）を調製した。

5 0℃に保持した A 1 3 液に、攪拌を行いながら、5 0℃に保持した B 1

3液を投入しMoBi含有液を調製した。投入には定量送液ポンプを用いた。

具体的には、158.6kgのA13液全量に、56.9kgのB13液を5.69(kg/min)の流量で供給した。生成したMoBi含有液をさらに50℃で1時間攪拌した。このMoBi含有液は噴霧乾燥前においてpHが1以下であり、スラリー状であった。以降は実施例1と同様にして触媒を得た(触媒13)。触媒13の標準偏差を表1に示す。

[触媒13を用いたブタジエンの製造(流動床反応)]

さらに、触媒1の代わりに触媒12を用いた以外は実施例1と同様にしてブタジエンを製造した。反応成績を表1に示す。

[0071] [表1]

	触媒	A液 温度 (°C)	B液 温度 (°C)	MoBi 含有液 pH	供給比率 ／質量比率	合流 角度	静止型混合器	(v)工程	標準 偏差値	n-ブテン 転化率 (%)	ブタジエン 収率(%)
実施例1	1	50	50	<1	1.0	並行	有	有	0.11	99.0	90.6
実施例2	2	50	50	<1	0.8~1.2	並行	有	有	0.15	98.8	90.2
実施例3	3	50	50	<1	0.5~1.5	並行	有	有	0.17	98.8	90.0
実施例4	4	50	50	<1	1.0	並行	有	有	0.15	99.2	90.3
実施例5	5	50	50	<1	1.0	並行	有	無	0.18	98.9	90.0
実施例6	6	98	98	<1	0.5~1.4	垂直	無	有	0.20	98.0	88.5
実施例7	7	35	35	<1	0.5~1.5	対向	無	有	0.12	99.2	89.6
実施例8	8	50	50	<1	0.5~1.5	並行	有	有	0.20	98.5	88.2
比較例1	9	50	50	<1	-	-	-	有	0.35	96.2	83.5
比較例2	10	50	50	<1	-	-	-	有	0.37	95.8	82.4
比較例3	11	50	50	<1	-	-	-	有	0.32	97.7	84.2
実施例9	12	50	50	<1	-	-	-	有	0.18	99.0	89.8
比較例4	13	50	50	<1	-	-	-	有	0.34	98.2	84.5

触媒1～5、8～13: $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{Fe}_{2.5}\text{Ni}_{4.6}\text{K}_{0.12}\text{Rb}_{0.05}\text{Mg}_{1.1}\text{Ce}_{1.5}\text{Si}_{45.9}$

触媒6: $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{1.6}\text{Ni}_{2.0}\text{Co}_{3.0}\text{Rb}_{0.21}\text{Mg}_{1.3}\text{Ce}_{2.0}\text{Si}_{20.4}$

触媒7: $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.4}\text{Fe}_{2.3}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{2.5}\text{K}_{0.06}\text{Rb}_{0.08}\text{Mg}_{1.6}\text{Ce}_{1.2}\text{Cr}_{0.02}\text{Si}_{29.4}$

産業上の利用の可能性

[0072] 本発明の金属酸化物触媒は、炭素数4以上のモノオレフィンから共役ジオレフィンを製造するプロセスに用いることができる。

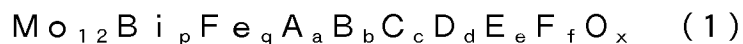
また、本発明の金属酸化物触媒の製造方法及び製造装置は、MoBi含有金属酸化物触媒の製造に好適に採用することができる。

[0073] 本願は、2016年5月30日に日本国特許庁に出願された日本特許出願（特願2016-107339）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表されるバルク組成を有する、炭素数４以上のモノオレフィンと分子状酸素の酸化脱水素反応によって共役ジオレフィンを製造するための金属酸化物触媒であって、

触媒粒子表面におけるM o モル濃度に対するB i モル濃度の比率を、触媒バルクのM o モル濃度に対するB i モル濃度の比率で除した値の標準偏差が、0.3以下である、共役ジオレフィンを製造するための金属酸化物触媒。



（式中、AはN i 及びC o なる群からから選ばれる少なくとも1種の元素、Bはアルカリ金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素、CはM g、C a、S r、B a、Z n 及びM n からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、Dは少なくとも1種の希土類元素、EはC r、I n 及びG a なる群からから選ばれる少なくとも1種の元素、FはS i、A l、T i 及びZ r からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、Oは酸素であり、p、q、a、b、c、d、e、f 及びxはそれぞれM o 12原子に対するB i、F e、A、B、C、D、E、F 及び酸素の原子数を表し、 $0.1 \leq p \leq 5$ 、 $0.5 \leq q \leq 8$ 、 $0 \leq a \leq 10$ 、 $0.02 \leq b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 5$ 、 $0 \leq d \leq 5$ 、 $0 \leq e \leq 5$ 、 $0 \leq f \leq 200$ であり、x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2] 前記標準偏差が0.2以下でかつ、式（１）におけるpが $0.15 \leq p \leq 3$ である、請求項1に記載の金属酸化物触媒。

[請求項3] 請求項1又は2に記載の金属酸化物触媒を用いて、炭素数４以上のモノオレフィンと分子状酸素の酸化脱水素反応により共役ジオレフィンを製造する方法。

[請求項4] 前記モノオレフィンがn-ブテンであり、前記共役ジオレフィンが1,3-ブタジエンである、請求項3に記載の共役ジオレフィンを製

造する方法。

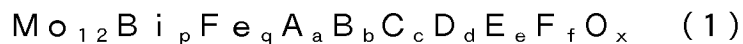
[請求項5] 前記酸化脱水素反応を流動層反応で行う、請求項3又は4に記載の共役ジオレフィンを製造する方法。

[請求項6] 下記式(1)で表されるバルク組成を有する、炭素数4以上のモノオレフィンと分子状酸素の酸化脱水素反応によって共役ジオレフィンを製造するための金属酸化物触媒の製造方法であって、

(i) 少なくともMoを含むMo含有液と、少なくともBiを含むBi含有液とを用意する工程、

(ii) 前記Mo含有液を第一の流路に連続的に供給し、前記Bi含有液を第二の流路に連続的に供給し、かつ第一の流路と第二の流路とを前記Mo含有液及び前記Bi含有液それぞれの供給個所よりも下流で合流させることによって、前記Mo含有液と前記Bi含有液とを混合してMo-Bi含有液を得る工程、及び

(iii) 前記Mo-Bi含有液を乾燥させる工程、
を含む、金属酸化物触媒の製造方法。



(式中、AはNi及びCoからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、Bはアルカリ金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素、CはMg、Ca、Sr、Ba、Zn及びMnからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、Dは少なくとも1種の希土類元素、EはCr、In及びGaからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、FはSi、Al、Ti及びZrからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、Oは酸素であり、 $0.1 \leq p \leq 5$ 、 $0.5 \leq q \leq 8$ 、 $0 \leq a \leq 10$ 、 $0.02 \leq b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 5$ 、 $0 \leq d \leq 5$ 、 $0 \leq e \leq 5$ 、 $0 \leq f \leq 200$ であり、x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7] 前記 (i i) 工程と前記 (i i i) 工程との間に、さらに、
(i v) 前記 M o B i 含有液をさらに混合する工程

を有する、請求項 6 に記載の金属酸化物触媒の製造方法。

[請求項8] 前記 (i i) 工程と前記 (i i i) 工程との間に、さらに、
(v) 前記 M o B i 含有液を貯留する工程

を有する、請求項 6 又は 7 に記載の金属酸化物触媒の製造方法。

[請求項9] 前記 (i)、(i i) 及び (v) 工程の一連の処理がバッチ処理方式で行われ、(i i) 工程で得られた M o B i 含有液の一バッチ分全量が (v) 工程において貯留される、請求項 8 に記載の金属触媒の製造方法であって、

前記 (i i) 工程において、前記 M o 含有液及び前記 B i 含有液の前記第一の流路又は前記第二の流路への質量供給速度を、各々、 $m A$ ($g / m i n$) 及び $m B$ ($g / m i n$) としたときに、前記 M o 含有液及び前記 B i 含有液の一バッチあたりの全供給量 $M A$ (g) 及び $M B$ (g) の合計量の 60 質量%以上が、式 (3) を満たすように供給される、金属酸化物触媒の製造方法。

$$(m B / m A) / (M B / M A) = 0.5 \sim 1.5 \quad (3)$$

[請求項10] 前記 M o B i 含有液が、前記 (i i i) 工程へ連続的に供される、請求項 6 又は 7 に記載の金属酸化物触媒の製造方法。

[請求項11] 前記 (i i) 工程において、前記 M o 含有液及び前記 B i 含有液の前記第一の流路又は第二の流路へモル供給速度を、各々、 $m \alpha$ ($m o l / m i n$) 及び $m \beta$ ($m o l / m i n$) としたときに、

前記 M o 含有液及び前記 B i 含有液が、式 (4) を満たすように供給される、

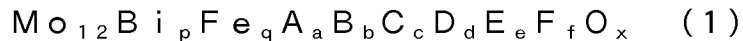
請求項 6、7、又は 10 に記載の金属酸化物触媒の製造方法。

$$(m \beta / m \alpha) / (p / 12) = 0.8 \sim 1.2 \quad (4)$$

[請求項12] 式 (1) で表されるバルク組成を有する、炭素数 4 以上のモノオレフィンと分子状酸素の酸化脱水素反応によって共役ジオレフィンを製

造するための金属酸化物触媒の製造装置であって、

少なくともMoを含むMo含有液を送液するための第一の流路、少なくともBiを含むBi含有液を送液するための第二の流路、及び、前記第一の流路と第二の流路が合流する合流部を含む、金属酸化物触媒の製造装置。

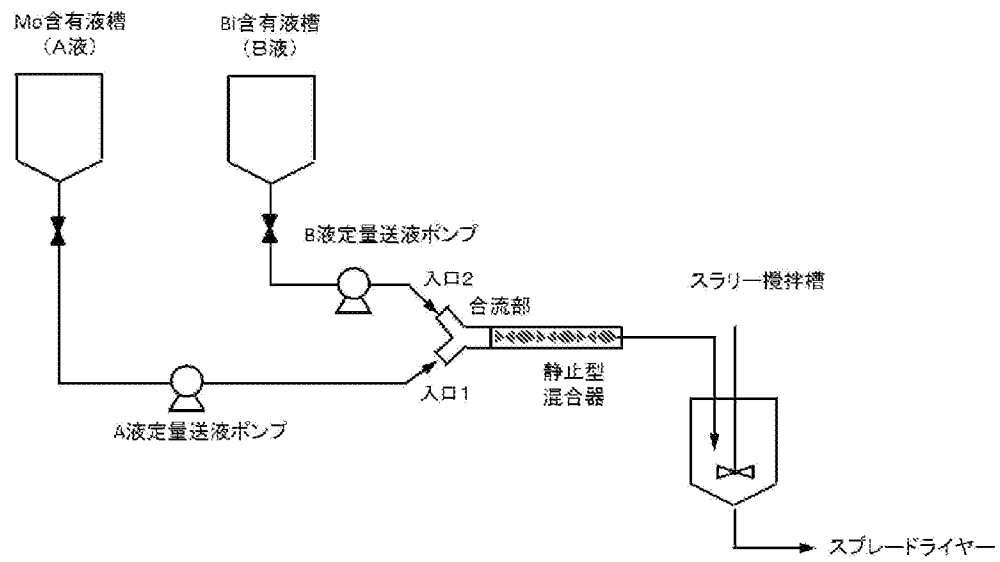


(式中、AはNi及びCoからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、Bはアルカリ金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素、CはMg、Ca、Sr、Ba、Zn及びMnからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、Dは少なくとも1種の希土類元素、EはCr、In及びGaからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、FはSi、Al、Ti及びZrからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、Oは酸素であり、 p 、 q 、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 及び x はそれぞれMo 12原子に対するBi、Fe、A、B、C、D、E、F及び酸素の原子数を表し、 $0.1 \leq p \leq 5$ 、 $0.5 \leq q \leq 8$ 、 $0 \leq a \leq 10$ 、 $0.02 \leq b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 5$ 、 $0 \leq d \leq 5$ 、 $0 \leq e \leq 5$ 、 $0 \leq f \leq 200$ であり、 x 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。)

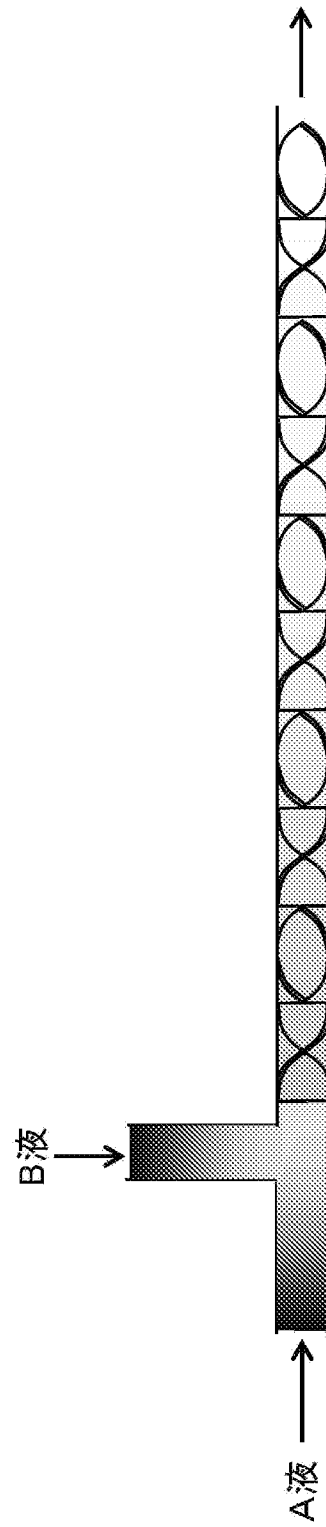
[請求項13] さらに、前記合流部の下流に位置する混合器を有する、請求項12に記載の金属酸化物触媒の製造装置。

[請求項14] 前記混合器が静止型混合器である、請求項12又は13に記載の金属酸化物触媒の製造装置。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/019336

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/887(2006.01)i, B01J37/04(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)i, C07C5/48(2006.01)i, C07C11/167(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)

B01J23/887, B01J37/04, B01J37/08, C07B61/00, C07C5/48, C07C11/167

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
Y	JP 5371692 B2 (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 18 December 2013 (18.12.2013), claims 1, 2; paragraphs [0010], [0011], [0020] to [0027]; examples 1, 5, 6 & JP 2010-120933 A	1-14
Y	JP 2004-231509 A (BASF AG.), 19 August 2004 (19.08.2004), claims 1, 19; paragraphs [0004] to [0019], [0022], [0035] to [0039], [0042], [0103], [0161]; examples; comparative examples & US 2004/0147393 A1 paragraphs [0015] to [0041], [0044], [0057] to [0064], [0146], [0212]; examples; comparative examples; claims 1, 19 & DE 10359027 A1	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
09 August 2017 (09.08.17)

Date of mailing of the international search report
22 August 2017 (22.08.17)

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/JP2017/019336

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 3023148 A1 (LG CHEM, LTD.), 25 May 2016 (25.05.2016), paragraphs [0026] to [0030]; claims 12, 13, 17 & JP 2016-536138 A & US 2016/0368839 A1 & WO 2015/190754 A1 & KR 10-2015-0141879 A & CN 105555399 A	1-14
A	WO 2013/002029 A1 (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 03 January 2013 (03.01.2013), paragraphs [0031], [0041] & US 2014/0171303 A1 paragraphs [0047], [0057] & EP 2727648 A1 & KR 10-2014-0002799 A & CN 103619473 A	1-14
A	JP 4-182450 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 30 June 1992 (30.06.1992), page 2, lower left column, line 10 to lower right column, line 18; page 3, upper left column, line 8 to lower left column, line 15; examples (Family: none)	1-14
P,A	JP 2017-56398 A (Asahi Kasei Corp.), 23 March 2017 (23.03.2017), claims 1 to 6; examples (Family: none)	1-14

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, B01J37/04(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)i, C07C5/48(2006.01)i, C07C11/167(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. B01J23/887, B01J37/04, B01J37/08, C07B61/00, C07C5/48, C07C11/167

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
Y	JP 5371692 B2 (旭化成ケミカルズ株式会社) 2013.12.18, 請求項 1, 2, [0010], [0011], [0020]-[0027], 実施例 1, 5, 6 & JP 2010-120933 A	1-14
Y	JP 2004-231509 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 2004.08.19, 請求項 1, 19, [0004]-[0019], [0022], [0035]-[0039], [0042], [0103], [0161], 実施例及び比較例 & US 2004/0147393 A1 [0015]-[0041], [0044], [0057]-[0064], [0146], [0212], 実施例及び比較例, 請求項 1, 19 & DE 10359027 A1	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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

09.08.2017

国際調査報告の発送日

22.08.2017

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)

大城 公孝

4 G

4488

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	EP 3023148 A1 (LG CHEM, LTD.) 2016.05.25, [0026]-[0030], 請求項 12, 13, 17 & JP 2016-536138 A & US 2016/0368839 A1 & WO 2015/190754 A1 & KR 10-2015-0141879 A & CN 105555399 A	1-14
A	WO 2013/002029 A1 (旭化成ケミカルズ株式会社) 2013.01.03, [0031], [0041] & US 2014/0171303 A1 [0047], [0057] & EP 2727648 A1 & KR 10-2014-0002799 A & CN 103619473 A	1-14
A	JP 4-182450 A (三井東圧化学株式会社) 1992.06.30, 第 2 頁左下欄第 10 行-右下欄第 18 行, 第 3 頁左上欄第 8 行-左下欄第 15 行, 実施例 (ファミリーなし)	1-14
P, A	JP 2017-56398 A (旭化成株式会社) 2017.03.23, 請求項 1-6, 実施例 (ファミリーなし)	1-14