

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年8月28日(28.08.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/129566 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 27/19 (2006.01) *C07C 255/08* (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
C07C 253/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/054091
- (22) 国際出願日: 2014年2月20日(20.02.2014)
- (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 2013-034855 2013年2月25日(25.02.2013) JP
- (71) 出願人: 三菱レイヨン株式会社(MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 烏田 隆志(KARASUDA Takashi); 〒2300053 神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三菱レイヨン株式会社横浜研究所内 Kanagawa (JP). 西田 和史(NISHIDA Kazufumi); 〒2300053 神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三菱レイヨン株式会社横浜研究所内 Kanagawa (JP). 渡辺 博一(WATANABE Hirokazu); 〒7390693 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内 Hiroshima (JP). 柳田 元男(YANAGITA Motoo); 〒2300053 神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三菱レイヨン株式会社横浜研究所内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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 CATALYST FOR ACRYLONITRILE PRODUCTION AND METHOD FOR PRODUCING ACRYLONITRILE

(54) 発明の名称: アクリロニトリル製造用触媒の製造方法およびアクリロニトリルの製造方法

(57) Abstract: This method for producing a catalyst for acrylonitrile production is a method for producing a catalyst for acrylonitrile production containing iron, antimony, copper, tellurium and silica, and comprises: a step for adjusting a slurry, which contains at least a starting iron material, a starting antimony material, a starting copper material and a starting silica material, to have a pH within the range of 1.0-7.0; a step for concentrating the pH-adjusted slurry so that the specific gravity of the slurry is within the range of 1.15-1.28 g/mL; a step for drying the slurry having the adjusted specific gravity, thereby obtaining a dried product; and a step for firing the dried product at a temperature within the range of 550-1,000°C.

(57) 要約: 本発明のアクリロニトリル製造用触媒の製造方法は、鉄、アンチモン、銅、テルル、およびシリカを含むアクリロニトリル製造用触媒の製造方法であって、鉄原料、アンチモン原料、銅原料、およびシリカ原料を少なくとも含有するスラリーをpH1.0~7.0の範囲に調整する工程と、pH調整したスラリーを濃縮処理し、スラリー比重を1.15~1.28 g/mLの範囲に調整する工程と、スラリー比重が調整されたスラリーを乾燥し乾燥物を得る工程と、該乾燥物を550°C~1000°Cの範囲の温度で焼成する工程を有する。



WO 2014/129566 A1

明 細 書

発明の名称：

アクリロニトリル製造用触媒の製造方法およびアクリロニトリルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、プロピレンを分子状酸素およびアンモニアにより気相接触アンモ酸化してアクリロニトリルを製造するための触媒の製造方法と、該触媒を用いたアクリロニトリルの製造方法に関する。

本願は、2013年02月25日に、日本に出願された特願2013-034855号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] アクリロニトリルの製造方法として、触媒の存在下、プロピレンを分子状酸素およびアンモニアにより気相接触アンモ酸化する方法が広く知られている。その際に使用する触媒としてこれまでに種々の触媒が提案されている。

[0003] 例えば特許文献1には、アンチモンと、鉄と、コバルトおよびニッケルの少なくとも一方とを含有する複合酸化物触媒が開示されている。

また、特許文献2～8には、鉄、アンチモン、テルル、さらにバナジウム、モリブデン、タングステン等を含有する複合酸化物触媒が開示されている。さらに、特許文献9～11にはこれら鉄、アンチモンを含有する触媒の調製法が開示されている。

特許文献12には、モリブデン、ビスマス、鉄、ニッケル、アルカリ金属およびシリカからなる複合酸化物触媒の製造方法が記載されている。特許文献12によれば、触媒を構成する各元素のうち、モリブデン、ビスマス、鉄、およびシリカを含むスラリーを特定の条件にて濃縮処理することにより、高収率でアンモ酸化生成物を与える触媒を製造できるとされている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特公昭38－19111号公報
特許文献2：特公昭46－2804号公報
特許文献3：特公昭47－19765号公報
特許文献4：特公昭47－19766号公報
特許文献5：特公昭47－19767号公報
特許文献6：特開昭50－108219号公報
特許文献7：特開昭52－125124号公報
特許文献8：特開平4－118051号公報
特許文献9：特公昭47－18722号公報
特許文献10：特公昭47－18723号公報
特許文献11：特公昭59－139938号公報
特許文献12：特開2002－306969号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかしながら、従来の触媒は、アクリロニトリル収率の点で必ずしも充分ではなく、工業的見地から触媒の更なる改良が望まれている。
- [0006] 本発明の目的は、高い収率でアクリロニトリルを製造できるアクリロニトリル製造用触媒の製造方法およびアクリロニトリルの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明のアクリロニトリル製造用触媒の製造方法は、
鉄、アンチモン、銅、テルル、およびシリカを含むアクリロニトリル製造用触媒の製造方法であって、
鉄原料、アンチモン原料、銅原料、およびシリカ原料を少なくとも含有するスラリーをpH1.0～7.0の範囲に調整する工程と、pH調整したスラリーを濃縮処理し、スラリー比重を1.15～1.28g/mLの範囲に調整する工程と、スラリー比重を調整したスラリーを乾燥し乾燥物を得る工程と、該乾燥物を550℃～1000℃の範囲の温度で焼成する工程を有す

ることを特徴とするアクリロニトリル製造用触媒の製造方法である。

[0008] また、本発明のアクリロニトリル製造用触媒は、下記一般式で表される組成を有することが好ましい。

一般式（１）：



式中、F eは鉄、S bはアンチモン、C uは銅、T eはテルル、D成分はニッケルおよびコバルトからなる群より選ばれた少なくとも１種の元素、E成分はモリブデン、タングステンおよびバナジウムからなる群より選ばれた少なくとも１種の元素、G成分はリンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも１種の元素、X成分はスズ、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、クロム、ルテニウム、パラジウム、銀、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ゲルマニウム、ヒ素、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウムおよびサマリウムからなる群より選ばれた少なくとも１種の元素、Y成分はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マンガン、亜鉛および鉛からなる群より選ばれた少なくとも１種の元素、Z成分はリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群より選ばれた少なくとも１種の元素、Oは酸素、S i O₂はシリカを表し、a、b、c、d、e、f、g、x、y、z、hおよびiは各元素（iの場合はケイ素）の原子比を表し、a＝１０のとき、b＝５～６０、c＝０．１～８．０、d＝０．１～８．０、e＝０．１～４．０、f＝０．１～５．０、g＝０．１～５．０、x＝０～５、y＝０～５、z＝０～２、i＝１０～２００、hはケイ素を除く前記各元素の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比である。

[0009] また、本発明のアクリロニトリルの製造方法は、前記アクリロニトリル製造用触媒の製造方法により製造されたアクリロニトリル製造用触媒を用いて、アクリロニトリルを製造することを特徴とする。

発明の効果

[0010] 本発明のアクリロニトリル製造用触媒の製造方法によれば、より高い収率

でアクリロニトリルを製造できる触媒を製造できる。そして、該触媒を用いることにより、高い収率でアクリロニトリルを製造できる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を詳細に説明する。

<アクリロニトリル製造用触媒の製造方法>

本発明のアクリロニトリル製造用触媒の製造方法は、

鉄、アンチモン、銅、テルル、およびシリカを含むアクリロニトリル製造用触媒の製造方法であって、鉄原料、アンチモン原料、銅原料、およびシリカ原料を少なくとも含有するスラリーをpH 1.0～7.0の範囲に調整する工程と、pH調整したスラリーを濃縮処理し、スラリー比重を1.15～1.28 g/mLの範囲に調整する工程と、スラリー比重を調整したスラリーを乾燥し乾燥物を得る工程と、該乾燥物を550℃～1000℃の範囲の温度で焼成する工程を有することを特徴とする。

[0012] (スラリーのpH調整および比重調整)

本発明の製造方法では、まず、鉄と、アンチモンと、銅と、シリカとを少なくとも含み、pHが1.0～7.0である水性のスラリーを調製する。ついで、該スラリーを濃縮処理して、比重を調整する。

具体的には、水性溶媒に、鉄成分の原料（鉄原料）と、アンチモン成分の原料（アンチモン原料）と、銅成分の原料（銅原料）と、シリカ原料とを少なくとも添加してスラリーを調製する。該スラリーは、必須元素であるテルルおよび後述の任意成分を含んでも、含まなくてもよい。ここで調製されるスラリーの調製方法については、各原料の種類、各原料を混合する順番など、特に制限は受けない。このスラリー中に含まれる鉄、アンチモン、銅、シリカの各元素量は、特に制限は受けないが、最終的に得られるアクリロニトリル製造用触媒に含まれる各元素の全量に対し、50%以上が好ましく、アクリロニトリル収率の面から鉄の全量と、アンチモンの全量と、銅の全量と、シリカの全量が含まれることが好ましい。

[0013] 各元素の原料としては特に制限はなく、各元素の酸化物、または加熱によ

り容易に酸化物になり得る硝酸塩、炭酸塩、有機酸塩、アンモニウム塩、水酸化物、ハロゲン化物等を用いることができる。また、これらを複数種、組み合わせ使用してもよい。

[0014] 例えば、鉄成分の原料としては、容易に酸化物に変換し得るものであれば特に制限されない。本発明では、溶液またはスラリー中において鉄は3価のイオンとして存在することが好ましい。例えば硝酸第二鉄、硫酸第二鉄等の無機酸塩類、クエン酸鉄等の有機酸塩類や、電解鉄粉等の金属鉄を硝酸等に溶解したものが好ましく用いられる。このような鉄成分の原料を用いることで触媒の活性相であるアンチモン酸鉄の結晶相を発現しやすくなる。

[0015] 銅成分の原料としても、鉄成分同様に、容易に酸化物に変換し得るものであれば特に制限されない。本発明では、酸化銅、硝酸銅、硫酸銅、塩化銅や、電解銅粉等の金属銅を硝酸等に溶解したものをを用いることができる。

[0016] アンチモン成分の原料としては特に制限はなく、三酸化アンチモンや五酸化アンチモン等の酸化物、塩化アンチモンや硫酸アンチモン等を用いることができる。

[0017] テルル成分の原料としては特に制限はなく、二酸化テルルやテルル酸の他、金属テルルを硝酸や過酸化水素水に溶解した溶液を用いることができる。

[0018] シリカ原料としては特に制限はないが、コロイダルシリカを用いることが好ましい。コロイダルシリカは市販のものから適宜選択して用いることができる。

コロイダルシリカにおけるコロイド粒子の大きさは特に限定されないが、平均粒子径が2～100nmであることが好ましく、5～75nmであることがより好ましい。コロイダルシリカはコロイド粒子の大きさが均一のものでも良く、数種類の大きさのコロイド粒子が混ざった物でもよい。また、平均粒子径やpHなどの異なる複数種のコロイダルシリカを混合して用いてもよい。

[0019] 任意成分（任意元素）としては、例えば、ニッケル、コバルト、モリブデン、タングステン、バナジウム、リン、ホウ素、スズ、チタン、ジルコニウ

ム、ニオブ、タンタル、クロム、ルテニウム、パラジウム、銀、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ゲルマニウム、ヒ素、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マンガン、亜鉛、鉛、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムなどが挙げられる。

任意成分の原料としては、各元素の酸化物を用いることができる。また、各元素を含み、加熱により容易に酸化物になり得る化合物（例えば、硝酸塩、炭酸塩、有機酸塩、アンモニウム塩、水酸化物、ハロゲン化物等。）を用いることができる。

[0020] 水性溶媒としては、水、または、触媒原料の溶解性、分散性を向上させる等の目的で、硝酸、過酸化水素等を水に溶解させた水溶液を用いてもよい。

[0021] 次に、鉄原料、アンチモン原料、銅原料、およびシリカ原料を少なくとも含有するスラリーのpHを1.0～7.0の範囲に調整する。スラリーのpHの下限は、好ましくは、1.5以上であり、上限は、好ましくは、4.0以下である。

pHを調整する方法としては、特に制限は受けないが、例えば、当該スラリーの酸性を強める方法として、硫酸、塩酸、硝酸などの鉱酸や、触媒原料に用いられる鉱酸塩をpH調整剤として添加する方法、更に、これらを組み合わせる方法などが挙げられる。また、当該スラリーの酸性を弱める方法として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水などのアルカリをpH調整剤として添加する方法、更に、これらを組み合わせる方法などが挙げられる。

[0022] なお、pH調整剤を添加する前のスラリーのpHが1.0～7.0の範囲内にある場合には、pH調整剤を添加せずに、該スラリーをそのまま次の濃縮処理に供することができる。

[0023] 次に、pH調整を行ったスラリーの濃縮処理を行う。ここで、濃縮処理とは、スラリー温度を40～130℃とし、例えばドラフトなどの排気装置を用いて、溶媒蒸気を少しずつ排気しながら当該スラリー比重を調整し、スラ

リー比重を増加させる操作のことをいう。濃縮処理時の温度は、下限は、好ましくは70℃以上、更に好ましくは95℃以上であり、上限は、好ましくは110℃以下、更に好ましくは105℃以下である。濃縮時間は、0.5時間以上が好ましく1時間以上がさらに好ましい。濃縮時間は長いほど触媒原料同士の反応を十分に進行させることができる。上限は特に制限はないが、必要以上に長時間の濃縮を行っても一定以上の効果は得られないので、48時間が好ましく、24時間以内が更に好ましい。

[0024] pH調整後のスラリーに対して、濃縮処理前に、別途、非濃縮加熱処理を行ってもよく、また、濃縮処理後、別途、非濃縮加熱処理を行っても良い。

ここで、非濃縮加熱とは、スラリー温度を40～130℃で、還流器などの装置を用いて、溶媒蒸気を排気せずに行う操作のことをいう。非濃縮加熱処理時の温度は、濃縮処理時と同様、下限は、好ましくは70℃以上、更に好ましくは95℃以上であり、上限は、好ましくは110℃以下、更に好ましくは105℃以下である。非濃縮加熱時間は、0.5時間以上が好ましく1時間以上がさらに好ましい。非濃縮加熱時間は長いほど触媒原料同士の反応を十分に進行させることができる。上限は特に制限はないが、濃縮処理同様、48時間が好ましく、24時間以内が更に好ましい。

[0025] ここで、重要なのは、濃縮処理を行った後のスラリーの比重を1.15～1.28 g/mLの範囲に調整することである。スラリー比重の下限は、好ましくは、1.18 g/mL以上、更に好ましくは1.20 g/mL以上であり、上限は、好ましくは、1.26 g/mL以下、更に好ましくは1.24 g/mL以下である。この範囲にスラリー比重を調整することにより製造した触媒は、高い収率でアクリロニトリルを製造することができる。

[0026] pHが1.0～7.0であるスラリーを濃縮し、該スラリーの比重を上記範囲に調整する工程を経て製造されたアクリロニトリル製造用触媒は、高い収率でアクリロニトリルを製造することができる。このような工程を経ることにより、触媒のアクリロニトリル収率が向上する反応メカニズムについては現在のところ明らかではないが、上記範囲の特定の比重になるようにスラ

リーを濃縮することによって、アクリロニトリル生成に適したアンチモン酸鉄の前駆体構造の形成が促進されるためと推定している。

[0027] (乾燥工程)

乾燥工程では、比重が調整されたスラリーを乾燥して乾燥物を得る。

乾燥方法としては特に制限はなく、公知の方法から任意に選択して用いられよい。

本発明の方法で製造された触媒は固定層反応器、流動層反応器のいずれにも適用できる。すなわち固定層触媒として、あるいは流動層触媒として使用できるが、特に流動層触媒として使用することが好ましい。

流動層触媒を製造する場合には、噴霧乾燥機を用いて球状の乾燥粒子を得ることが好ましい。噴霧乾燥機としては回転円盤式、ノズル式等公知のものを用いることができる。噴霧乾燥に際しては、粒径分布や粒子強度等、流動層触媒として好ましい物性を有する触媒が得られるよう、噴霧乾燥条件を適宜調整する。

[0028] (焼成工程)

得られた乾燥物を550～1000℃の範囲の温度で焼成することにより、望ましい触媒構造が形成され、触媒としての活性が発現する。焼成時間には特に制限はないが、短すぎると良好な触媒が得られないため0.5時間以上であることが好ましく、1時間以上であることがさらに好ましい。上限は特に制限はないが、必要以上に長時間の焼成を行っても一定以上の効果は得られないので、通常20時間以内である。焼成の方法についても特に制限はなく、汎用の焼成炉を用いることができる。流動層触媒を製造する場合にはロータリーキルン、流動焼成炉等が特に好ましく用いられる。

[0029] 焼成に際しては、乾燥物を即座に550～1000℃の範囲の温度で焼成してもよいが、250～500℃の温度範囲で1～2段階の予備焼成を行った後、550～1000℃の範囲の温度で焼成を行うことで触媒の物性や活性が向上する場合がある。

焼成工程および予備焼成工程の雰囲気は、酸素を含んだ酸化性ガス雰囲気

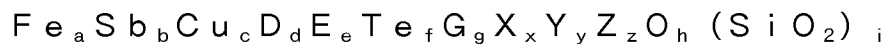
でも、例えば窒素等の不活性ガス雰囲気でもよく、簡便性の点から、空気を用いることが好ましい。

[0030] なお、テルルを触媒に含有させるタイミングには制限はない。テルル原料は、例えばスラリーのpH調整前、pH調整後、スラリーの濃縮処理前、濃縮処理後などのタイミングのうち、1つ以上のタイミングで添加できる。また、乾燥工程で得られた乾燥物や焼成工程で得られた焼成物に、テルル原料を溶解させた溶液を含浸することで、テルルを添加することもできる。

[0031] <アクリロニトリル製造用触媒>

本発明のアクリロニトリル製造用触媒は、鉄、アンチモン、銅、テルル、およびシリカを含有するものであるが下記一般式で示される組成を有するものが好ましい。このような組成のアクリロニトリル製造用触媒を製造する際に、本発明のアクリロニトリル製造用触媒の製造方法を適用すると、得られる触媒はより高いアクリロニトリル収率を発揮し、本発明の効果が十分に発現する。

一般式(1)：



式中、F eは鉄、S bはアンチモン、C uは銅、T eはテルル、D成分はニッケルおよびコバルトからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、E成分はモリブデン、タングステンおよびバナジウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、G成分はリンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、X成分はスズ、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、クロム、ルテニウム、パラジウム、銀、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ゲルマニウム、ヒ素、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウムおよびサマリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、Y成分はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マンガン、亜鉛および鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、Z成分はリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、Oは酸素、S i O₂はシリカを表し

、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 x 、 y 、 z 、 h および i は各元素（ i の場合はケイ素）の原子比を表し、 $a=10$ のとき、 $b=5\sim60$ 、 $c=0.1\sim8.0$ 、 $d=0.1\sim8.0$ 、 $e=0.1\sim4.0$ 、 $f=0.1\sim5.0$ 、 $g=0.1\sim5.0$ 、 $x=0\sim5$ 、 $y=0\sim5$ 、 $z=0\sim2$ 、 $i=10\sim200$ 、 h はケイ素を除く前記各元素の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比である。

[0032] なお、本発明のアクリロニトリル製造用触媒は、最終的な組成が上記一般式で示される組成であることが好ましい。すなわち、上記一般式を満足する原子比で各元素を含むように、スラリー調製工程で触媒原料スラリーを製造することにより、最終的な組成が上記一般式を満足する触媒を得てもよいし、乾燥工程後または焼成工程後に、ある元素を含浸などの方法で付与することにより、上記一般式で示される組成の触媒を得てもよい。

[0033] また、本明細書において、アクリロニトリル製造用触媒の組成とは、触媒のバルク組成を指すが、著しく揮発性の高い成分を用いない限りは、触媒を構成する各元素の原料の仕込み量から当該触媒の組成（原子比）を計算して求めてもよい。

また、本発明のアクリロニトリル製造用触媒は、アンチモン酸鉄を結晶相として含有することが好ましい。アンチモン酸鉄の組成は数種類存在するが（特許文献8参照。）、 FeSbO_4 が最も一般的であり、X線回折によりその結晶相の存在を確認することができる。アンチモン酸鉄は純粋なアンチモン酸鉄の他、これに種々の元素が固溶していてもよい。

アンチモン酸鉄を結晶相として含有することで、触媒活性が向上すると共に、粒子強度や嵩密度等の物性を好ましいものとすることができる。

[0034] 本発明で得られたアクリロニトリル製造用触媒を流動層触媒として用いる場合には、その形状は球形が好ましい。また、その外径は、 $1\sim200\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $5\sim150\mu\text{m}$ の範囲にあることが特に好ましい。

[0035] <アクリロニトリルの製造方法>

本発明で得られたアクリロニトリル製造用触媒を用いて、プロピレンを分子状酸素（以下、単に酸素と記す。）およびアンモニアにより気相接触アンモ酸化してアクリロニトリルを製造するに際しては、流動層反応器を用いることが好ましい。

[0036] 気相接触アンモ酸化反応を行う際の原料ガス中のプロピレン濃度は、広い範囲で変えることができ、1～20容量%が好ましく、3～15容量%が更に好ましい。

原料ガス中のプロピレンと酸素のモル比（プロピレン：酸素）は1：1.5～1：3が好ましい。酸素源としては空気を用いることが工業的に有利であるが、必要に応じて純酸素を加えることによって酸素富化した空気を用いてもよい。

また、原料ガス中のプロピレンとアンモニアのモル比（プロピレン：アンモニア）は、1：1～1：1.5が好ましい。

原料ガスは不活性ガスや水蒸気等で希釈してもよい。

[0037] 気相接触アンモ酸化反応は、通常、反応温度を370～500℃、反応圧力を常圧～500kPa、触媒と原料ガスの見掛け接触時間を1～20秒として実施される。

なお、本発明において「見掛け接触時間」とは、下記式より求められる値のことである。

見掛け接触時間（秒）＝見掛け嵩密度基準の触媒容積（mL）／反応条件に換算した原料ガス量（mL／秒）

実施例

[0038] 以下、本発明の効果を実施例および比較例により具体的に示すが、本発明は下記の実施例によって何ら限定されるものではない。

[0039] [実施例1]

表1に示す組成を有する触媒を、以下の手順で調製した。

まず、63質量%の硝酸2400質量部に銅粉末59.7質量部を溶解した。この溶液に純水2300質量部を添加してから60℃に加熱し、電解鉄

粉 150.0 質量部を少量ずつ添加し、溶解した。溶解を確認した後、硝酸クロム 43.0 質量部、硝酸亜鉛 40.0 質量部を順次添加し、溶解した（A 液）。

別途、純水 800 質量部にパラタングステン酸アンモニウム 28.1 質量部を溶解した溶液（B 液）、35 質量%過酸化水素水 160 質量部に、パラモリブデン酸アンモニウム 33.2 質量部、テルル粉末 48.0 質量部を溶解した溶液（C 液）を各々調製した。

[0040] 次いで、攪拌しながら A 液に 20 質量%コロイダルシリカ 4840.7 質量部、三酸化アンチモン粉末 939.5 質量部、B 液を順次添加して水性スラリーを得た。

この水性スラリーに 15 質量%アンモニア水を滴下して pH を 2.0 に調整し、得られた水性スラリーを還流下、101℃で 3 時間非濃縮加熱処理を行った。非濃縮加熱処理後、水性スラリーを一部サンプリングし、スラリー比重を測定したところ、スラリー比重は、1.125 g/mL であった。還流装置を外し、101℃で濃縮処理を開始した。適時、スラリーをサンプリングして、スラリー比重を測定し、スラリー比重が、1.210 g/mL になったところで濃縮処理を終了した。

[0041] 濃縮処理後の水性スラリーを 80℃まで冷却し、硝酸ニッケル 70.3 質量部、85 質量%リン酸 15.5 質量部、ホウ酸 24.9 質量部、C 液を順次添加した。

得られた水性スラリーを、噴霧乾燥機により、乾燥空気の温度を乾燥機入口で 330℃、乾燥機出口で 160℃として噴霧乾燥し、球状の乾燥粒子を得た。次いで、得られた乾燥粒子を乾燥空気流通下において 250℃で 2 時間、400℃で 2 時間予備焼成し、最終的に流動焼成炉を用いて乾燥空気流通下において 800℃で 3 時間流動焼成し、アンチモン酸鉄を結晶相として含有する触媒を得た。

[0042] <触媒性能試験>

得られた触媒を用い、以下の要領でプロピレンの気相接触アンモ酸化反応

によるアクリロニトリル製造反応を実施し、触媒性能試験を実施した。

触媒流動部の内径が55 mm、高さが2000 mmの流動層反応器に、触媒と原料ガスの見掛け接触時間が表2の通りになるように触媒を充填した。

[0043] 酸素源として空気を用い、組成がプロピレン：アンモニア：酸素＝1：1．1：2．3（モル比）である原料ガスを、ガス線速度17 cm／秒で触媒層に送入した。反応圧力は200 kPa、反応温度は460℃とした。

反応生成物の定量にはガスクロマトグラフィーを用い、反応開始4時間後のプロピレン転化率およびアクリロニトリル収率を求めた。その際のプロピレン転化率、アクリロニトリル収率を下記式より求めた。結果を表2に示す。

プロピレン転化率（％）＝（反応消費されたプロピレンのモル数／原料ガスとして供給したプロピレンのモル数）×100

アクリロニトリル収率（％）＝（生成したアクリロニトリルのモル数／原料ガスとして供給したプロピレンのモル数）×100

[0044] [実施例2]

スラリー比重が、1．265 g／mLになったところで、濃縮処理を終了した点以外は実施例1と同様の手順で調製した。

得られた触媒について実施例1と同様に触媒性能試験を実施した。結果を表2に示す。

[0045] [実施例3]

スラリー比重が、1．165 g／mLになったところで、濃縮処理を終了した点以外は実施例1と同様の手順で調製した。

得られた触媒について実施例1と同様に触媒性能試験を実施した。結果を表2に示す。

[0046] [実施例4]

表1に示す組成を有する触媒を、以下の手順で調製した。

まず、63質量％の硝酸2400質量部に銅粉末42．7質量部を溶解した。この溶液に純水2300質量部を添加してから60℃に加熱し、電解鉄

粉 150.0 質量部、テルル粉末 27.4 質量部を少量ずつ添加し、溶解した。溶解を確認した後、硝酸ニッケル 31.2 質量部、硝酸サマリウム 71.6 質量部、硝酸リチウム 0.93 質量部を順次添加し、溶解した（D 液）。

別途、純水 100 質量部にメタバナジン酸アンモニウム 3.1 質量部を溶解した溶液（E 液）、35 質量%過酸化水素水 160 質量部にパラモリブデン酸アンモニウム 56.9 質量部、テルル粉末 27.4 質量部を溶解した溶液（F 液）を各々調製した。

[0047] 次いで、攪拌しながら D 液に 20 質量%コロイダルシリカ 4437.3 質量部、三酸化アンチモン粉末 861.2 質量部、E 液を順次添加して水性スラリーを得た。

この水性スラリーに 15 質量%アンモニア水を滴下して pH を 1.3 に調整し、得られた水性スラリーを還流下、101℃で 3 時間非濃縮加熱処理を行った。非濃縮加熱処理後、水性スラリーを一部サンプリングし、スラリー比重を測定したところ、スラリー比重は、1.140 g/mL であった。還流装置を外し、101℃で濃縮処理を開始した。適時、スラリーをサンプリングして、スラリー比重を測定し、スラリー比重が、1.220 g/mL になったところで濃縮処理を終了した。

[0048] 濃縮処理後の水性スラリーを 80℃まで冷却し、85 質量%リン酸 31.0 質量部、ホウ酸 8.3 質量部、F 液を順次添加した。

得られた水性スラリーを、噴霧乾燥機により、乾燥空気の温度を乾燥機入口で 330℃、乾燥機出口で 160℃として噴霧乾燥し、球状の乾燥粒子を得た。次いで、得られた乾燥粒子を乾燥空気流通下において 250℃で 2 時間、400℃で 2 時間予備焼成し、最終的に流動焼成炉を用いて乾燥空気流通下において 800℃で 3 時間流動焼成し、アンチモン酸鉄を結晶相として含有する触媒を得た。

得られた触媒について実施例 1 と同様に触媒性能試験を実施した。結果を表 2 に示す。

[0049] [実施例 5]

スラリー比重が、 1.170 g/mL になったところで、濃縮処理を終了した点以外は実施例 4 と同様の手順で調製した。

得られた触媒について実施例 1 と同様に触媒性能試験を実施した。結果を表 2 に示す。

[0050] [実施例 6]

表 1 に示す組成を有する触媒を、以下の手順で調製した。

まず、63 質量%の硝酸 2400 質量部に銅粉末 39.3 質量部を溶解した。この溶液に純水 2300 質量部を添加してから 60°C に加熱し、電解鉄粉 150.0 質量部を少量ずつ添加し、溶解した。溶解を確認した後、硝酸コバルト 15.6 質量部、硝酸マグネシウム 20.7 質量部を順次添加し、溶解した (G 液)。

別途、純水 800 質量部にパラタングステン酸アンモニウム 35.1 質量部を溶解した溶液 (H 液)、35 質量%過酸化水素水 160 質量部に、パラモリブデン酸アンモニウム 47.4 質量部、テルル粉末 41.2 質量部を溶解した溶液 (I 液) を各々調製した。

[0051] 次いで、攪拌しながら G 液に 20 質量%コロイダルシリカ 4598.8 質量部、三酸化アンチモン粉末 900.4 質量部、H 液を順次添加して水性スラリーを得た。

この水性スラリーに 15 質量%アンモニア水を滴下して pH を 3.5 に調整し、得られた水性スラリーを還流せずに、 101°C で 7 時間濃縮処理を行った。濃縮処理後、水性スラリーを一部サンプリングし、スラリー比重を測定したところ、スラリー比重は、 1.205 g/mL であった。

[0052] 濃縮後の水性スラリーを 80°C まで冷却し、85 質量%リン酸 49.5 質量部、I 液を順次添加した。

得られた水性スラリーを、噴霧乾燥機により、乾燥空気の温度を乾燥機入口で 330°C 、乾燥機出口で 160°C として噴霧乾燥し、球状の乾燥粒子を得た。次いで、得られた乾燥粒子を乾燥空気流通下において 250°C で 2 時

間、400℃で2時間予備焼成し、最終的に流動焼成炉を用いて乾燥空気流通下において800℃で3時間流動焼成し、アンチモン酸鉄を結晶相として含有する触媒を得た。

得られた触媒について実施例1と同様に触媒性能試験を実施した。結果を表2に示す。

[0053] [比較例1]

スラリー比重が、1.290 g/mLになったところで、濃縮を終了した点以外は実施例1と同様の手順で調製した。

得られた触媒について実施例1と同様に触媒性能試験を実施した。結果を表2に示す。

[0054] [比較例2]

スラリー比重が、1.140 g/mLになったところで、濃縮を終了した点以外は実施例1と同様の手順で調製した。

得られた触媒について実施例1と同様に触媒性能試験を実施した。結果を表2に示す。

[0055] [比較例3]

非濃縮加熱処理後、濃縮を行わなかった点以外は実施例1と同様の手順で調製した。

得られた触媒について実施例1と同様に触媒性能試験を実施した。結果を表2に示す。

[0056] [比較例4]

非濃縮加熱処理後、濃縮を行わなかった点以外は実施例4と同様の手順で調製した。

得られた触媒について実施例1と同様に触媒性能試験を実施した。結果を表2に示す。

[0057] [比較例5]

スラリー比重が、1.295 g/mLになったところで、濃縮を終了した点以外は実施例4と同様の手順で調製した。

得られた触媒について実施例 1 と同様に触媒性能試験を実施した。結果を表 2 に示す。

[0058] [比較例 6]

7 時間の濃縮処理の代わりに、還流下 7 時間の非濃縮加熱処理を行った点以外は実施例 6 と同様の手順で調製した。なお、得られた水性スラリーを一部サンプリングし、スラリー比重を測定したところ、スラリー比重は、 1.115 g/mL であった。

得られた触媒について実施例 1 と同様に触媒性能試験を実施した。結果を表 2 に示す。

[0059]

[表1]

		触媒組成(原子比)											調整後 pH値	スラリー 比重 (g/mL)		
		Fe	Sb	Cu	D	E		Te	G		X	Y			Z	Si
実施例	1	10	24	Cu 3.5	Ni 0.9	Mo 0.7	W 0.4	1.4	P 0.5	B 1.5	Cr 0.4	Zn 0.5		60	2.0	1.210
	2	10	24	Cu 3.5	Ni 0.9	Mo 0.7	W 0.4	1.4	P 0.5	B 1.5	Cr 0.4	Zn 0.5		60	2.0	1.265
	3	10	24	Cu 3.5	Ni 0.9	Mo 0.7	W 0.4	1.4	P 0.5	B 1.5	Cr 0.4	Zn 0.5		60	2.0	1.165
	4	10	22	Cu 2.5	Ni 0.4	Mo 1.2	V 0.1	1.6	P 1	B 0.5	Sm 0.6		Li 0.05	55	1.3	1.220
	5	10	22	Cu 2.5	Ni 0.4	Mo 1.2	V 0.1	1.6	P 1	B 0.5	Sm 0.6		Li 0.05	55	1.3	1.170
	6	10	23	Cu 2.3	Co 0.2	Mo 1.0	W 0.5	1.2	P 1.6				Mg 0.3	57	3.5	1.205
比較例	1	10	24	Cu 3.5	Ni 0.9	Mo 0.7	W 0.4	1.4	P 0.5	B 1.5	Cr 0.4	Zn 0.5		60	2.0	1.290
	2	10	24	Cu 3.5	Ni 0.9	Mo 0.7	W 0.4	1.4	P 0.5	B 1.5	Cr 0.4	Zn 0.5		60	2.0	1.140
	3	10	24	Cu 3.5	Ni 0.9	Mo 0.7	W 0.4	1.4	P 0.5	B 1.5	Cr 0.4	Zn 0.5		60	2.0	1.125
	4	10	22	Cu 2.5	Ni 0.4	Mo 1.2	V 0.1	1.6	P 1	B 0.5	Sm 0.6		Li 0.05	55	1.3	1.140
	5	10	22	Cu 2.5	Ni 0.4	Mo 1.2	V 0.1	1.6	P 1	B 0.5	Sm 0.6		Li 0.05	55	1.3	1.295
	6	10	23	Cu 2.3	Co 0.2	Mo 1.0	W 0.5	1.2	P 1.6				Mg 0.3	57	3.5	1.115

[0060] [表2]

		焼成温度 [°C]	活性試験		
			見掛け接触時間 [秒]	プロピレン転化率 [%]	アクリロニトリル収率 [%]
実施例	1	795	2.7	98.5	82.8
	2	795	2.8	98.4	82.5
	3	795	3.0	98.5	82.3
	4	785	2.7	98.4	82.7
	5	785	3.0	98.5	82.3
	6	780	2.6	98.4	82.7
比較例	1	795	3.5	98.4	81.9
	2	795	3.6	98.4	81.7
	3	795	3.9	98.5	81.7
	4	785	3.5	98.6	81.7
	5	785	3.5	98.5	81.4
	6	780	3.7	98.6	81.3

[0061] 表2から明らかなように、各実施例で得られたアクリロニトリル製造用触媒を用いた場合、いずれも82%以上の高収率でアクリロニトリルを製造できた。

一方、各比較例で得られたアクリロニトリル製造用触媒を用いた場合、アクリロニトリルの収率は、実施例に比べていずれも低かった。

産業上の利用可能性

[0062] 本発明で得られたアクリロニトリル製造用触媒によれば、プロピレンを気相接触アンモ酸化してアクリロニトリルを製造するに際し、より高い収率でアクリロニトリルを製造することができる。

すなわち、本発明で得られたアクリロニトリル製造用触媒を用いることによって、合理的にアクリロニトリルを製造できるので、その工業的価値は高

い。

請求の範囲

【請求項1】 鉄、アンチモン、銅、テルル、およびシリカを含むアクリロニトリル製造用触媒の製造方法であって、

鉄原料、アンチモン原料、銅原料、およびシリカ原料を少なくとも含有するスラリーをpH1.0～7.0の範囲に調整する工程と、pH調整したスラリーを濃縮処理し、スラリー比重を1.15～1.28g/mLの範囲に調整する工程と、スラリー比重が調整されたスラリーを乾燥し乾燥物を得る工程と、該乾燥物を550℃～1000℃の範囲の温度で焼成する工程を有することを特徴とするアクリロニトリル製造用触媒の製造方法。

【請求項2】 前記アクリロニトリル製造用触媒が下記一般式（1）で表される組成を有することを特徴とする、請求項1に記載のアクリロニトリル製造用触媒の製造方法。

一般式（1）：



式中、F eは鉄、S bはアンチモン、C uは銅、T eはテルル、D成分はニッケルおよびコバルトからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、E成分はモリブデン、タングステンおよびバナジウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、G成分はリンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、X成分はスズ、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、クロム、ルテニウム、パラジウム、銀、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ゲルマニウム、ヒ素、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウムおよびサマリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、Y成分はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マンガン、亜鉛および鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、Z成分はリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、Oは酸素、S i O₂は

シリカを表し、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 x 、 y 、 z 、 h および
 i は各元素（ i の場合はケイ素）の原子比を表し、 $a = 10$ のとき、
 $b = 5 \sim 60$ 、 $c = 0.1 \sim 8.0$ 、 $d = 0.1 \sim 8.0$ 、 $e = 0.1 \sim 4.0$ 、 $f = 0.1 \sim 5.0$ 、 $g = 0.1 \sim 5.0$ 、 $x = 0 \sim 5$ 、
 $y = 0 \sim 5$ 、 $z = 0 \sim 2$ 、 $i = 10 \sim 200$ 、 h はケイ素を除く前
記各元素の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比である。

[請求項3] 請求項1または2に記載のアクリロニトリル製造用触媒の製造方法
により製造されたアクリロニトリル製造用触媒を用いて、アクリロニ
トリルを製造することを特徴とするアクリロニトリルの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054091

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J27/19(2006.01)i, B01J37/00(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)

B01J27/19, B01J37/00, C07C253/26, C07C255/08, C07B61/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
X Y	JP 2012-81445 A (Dia-Nitrix Co., Ltd.), 26 April 2012 (26.04.2012), claims 1 to 4; paragraphs [0024] to [0030]; examples 1 to 4; tables 1, 2 (Family: none)	3 1, 2
Y	JP 47-18723 B1 (Nitto Chemical Industry Co., Ltd.), 30 May 1972 (30.05.1972), column 8, lines 14 to 23; column 8, line 43 to column 10, line 19; column 11, line 10 to column 12, line 3; examples; table II & US 3686138 A & GB 1283369 A	1, 2

☒ 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
08 May, 2014 (08.05.14)

Date of mailing of the international search report
20 May, 2014 (20.05.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054091

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 2005-254058 A (Dia-Nitrix Co., Ltd.), 22 September 2005 (22.09.2005), claims 1, 3; examples 1-1, 2, 5; paragraph [0042]; tables 1, 2 (Family: none)	1-3
A	JP 2007-185636 A (Dia-Nitrix Co., Ltd.), 26 July 2007 (26.07.2007), examples 1, 3 (Family: none)	1-3
A	JP 2001-187772 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 10 July 2001 (10.07.2001), entire text & US 6723869 B1 & EP 1223163 A1 & WO 2001/028985 A1	1-3
A	JP 3142549 B2 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 07 March 2001 (07.03.2001), entire text & US 5132269 A & EP 475351 A1	1-3
A	JP 2002-306969 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 22 October 2002 (22.10.2002), claims; paragraphs [0009] to [0016] & US 2004/0248733 A1 & EP 1386661 A1 & WO 2002/083302 A1	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J27/19(2006.01)i, B01J37/00(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（I P C））

Int.Cl. B01J27/19, B01J37/00, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
X Y	JP 2012-81445 A（ダイヤニトリックス株式会社）2012.04.26, 請求項 1-4、【0024】 - 【0030】、実施例 1-4、表 1, 2（ファミリーなし）	3 1, 2
Y	JP 47-18723 B1（日東化学工業株式会社）1972.05.30, 第 8 欄第 14 - 23 行、同欄第 43 行 - 第 10 欄第 19 行、第 11 欄第 10 行 - 第 12 欄第 3 行、実施例、第 II 表 & US 3686138 A & GB 1283369 A	1, 2
A	JP 2005-254058 A（ダイヤニトリックス株式会社）2005.09.22, 請求項 1, 3、実施例 1-1, 2, 5、【0042】、表 1, 2（ファミリーなし）	1-3

☒ 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

0 8 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 0 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

4 4 8 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 2007-185636 A (ダイヤニトリックス株式会社) 2007. 07. 26, 実施例 1, 3 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2001-187772 A (三菱レイヨン株式会社) 2001. 07. 10, 全文 & US 6723869 B1 & EP 1223163 A1 & WO 2001/028985 A1	1-3
A	JP 3142549 B2 (三菱レイヨン株式会社) 2001. 03. 07, 全文 & US 5132269 A & EP 475351 A1	1-3
A	JP 2002-306969 A (三菱レイヨン株式会社) 2002. 10. 22, 特許請求の範囲、【0009】 - 【0016】 & US 2004/0248733 A1 & EP 1386661 A1 & WO 2002/083302 A1	1-3