(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 8 月 31 日(31.08.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/145985 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 37/00 (2006.01) *C07C 51/25* (2006.01)
B01J 27/199 (2006.01) *C07C 57/055* (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
B28B 3/26 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/006133

(22) 国際出願日: 2017 年 2 月 20 日(20.02.2017)

(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 2016-033044 2016 年 2 月 24 日(24.02.2016) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 日野 智道(HINO Tomomichi); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 豊田 貴史(TOYODA Takafumi); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 星野 学(HOSHINO Manabu); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 渡邉 拓朗(WATANABE Takuro); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 竹田 明男(TAKEDA Akio); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI Teruo et al.); 〒1080014 東京都港区芝５丁目２６番２４号 田町スクエア３階 Tokyo (JP).

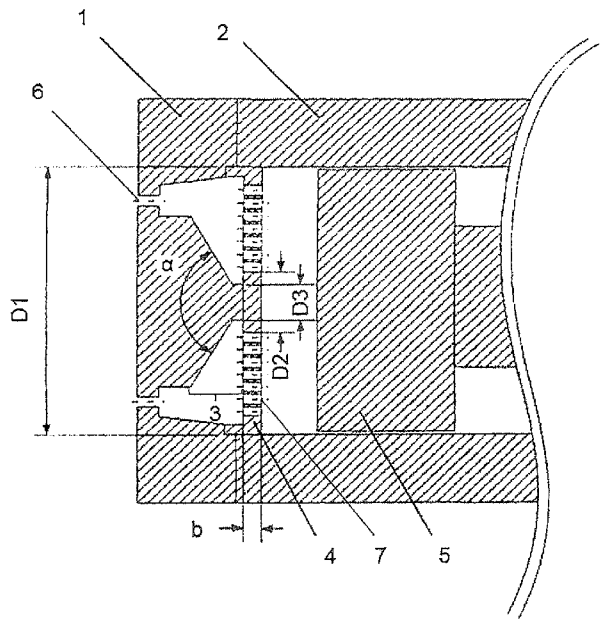
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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),

[続葉有]

(54) **Title**: MULTI-HOLE EXTRUSION DIE, METHOD FOR PRODUCING METAL COMPOUND EXTRUSION-MOLDED BODY, METHOD FOR PRODUCING CATALYST EXTRUSION-MOLDED BODY FOR PRODUCING UNSATURATED ALDEHYDE AND/OR UNSATURATED CARBOXYLIC ACID, AND METHOD FOR PRODUCING UNSATURATED ALDEHYDE AND/OR UNSATURATED CARBOXYLIC ACID

(54) 発明の名称 : 多穴型押出ダイス、金属化合物押出成形体の製造方法、不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体の製造方法、ならびに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 multi-hole extrusion die that makes it possible to produce a catalyst extrusion-molded body for producing unsaturated aldehyde and/or unsaturated carboxylic acid that is stable and of high quality, and has high catalytic performance. The multi-hole extrusion die is provided with: a die body having die holes and a flow adjuster for causing a material being molded in the die holes to flow in evenly; and a breaker plate that comprises a material having a proof stress of 300 MPa or higher, that has a plurality of through holes of a diameter of a (mm), and that has a thickness of b (mm), with b/a being at least 0.5 and less than 3.0, and a middle section of the breaker plate having a structure supported on a flat section provided to the flow adjuster of the die body.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/145985 A1

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)）

安定して高品質かつ高い触媒性能を有する不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体を製造することができる多穴型押出ダイスを提供する。ダイス穴と、該ダイス穴に成形される材料を均一に流入させるための整流部とを有するダイス本体と、３００ＭＰａ以上の耐力を有する材料を含み、径がａ（ｍｍ）の貫通穴を複数有し、厚さがｂ（ｍｍ）であるブレーカープレートと、を備える多穴型押出ダイスであって、ｂ／ａが０．５以上、３．０未満であり、前記ブレーカープレートの中央部が、前記ダイス本体の前記整流部に設けられた平面部で支えられた構造を有する、多穴型押出ダイス。

明　細　書

発明の名称 ：

多穴型押出ダイス、金属化合物押出成形体の製造方法、不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体の製造方法、ならびに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、多穴型押出ダイス、金属化合物押出成形体の製造方法、不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体の製造方法、ならびに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] 原料を気相接触酸化して、不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる触媒の製造方法については、数多くの提案がなされている。例えば、触媒成分を混練りする際にアルコール等の有機化合物を添加する方法（特許文献１および２）、触媒を押出成形した後、凍結する方法（特許文献３）、触媒の押出成形を二段で行う方法（特許文献４）等が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平５－３０９２７３号公報

特許文献2：特開平６－１５１７８号公報

特許文献3：特開平５－３０９２７４号公報

特許文献4：特開２００３－０９３８８２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、前記方法で得られる触媒は、触媒活性、目的生成物選択性

などの触媒性能の点で工業用触媒として不十分である。更に、触媒製造における歩留まりという点においても不十分である。したがって、工業的見地から、不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体の製造方法および該方法に用いられる押出ダイスにおける更なる改良が望まれている。

[0005] 本発明は、安定して高品質かつ高い触媒性能を有する不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体を製造することができる多穴型押出ダイス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

[0006] 本発明は以下の［１］から［１５］である。

[0007] ［１］ダイス穴と、該ダイス穴に成形される材料を均一に流入させるための整流部とを有するダイス本体と、

３００ＭＰａ以上の耐力を有する材料を含み、径がａ（ｍｍ）の貫通穴を複数有し、厚さがｂ（ｍｍ）であるブレーカープレートと、

を備える多穴型押出ダイスであって、

ｂ／ａが０．５以上、３．０未満であり、

前記ブレーカープレートの中央部が、前記ダイス本体の前記整流部に設けられた平面部で支えられた構造を有する、多穴型押出ダイス。

[0008] ［２］［１］に記載の多穴型押出ダイスを用いて金属化合物の混練物を押出成形し、金属化合物押出成形体を製造する工程を含む金属化合物押出成形体の製造方法。

[0009] ［３］前記金属化合物が金属化合物触媒である［２］に記載の金属化合物押出成形体の製造方法。

[0010] ［４］前記金属化合物触媒がモリブデンを含む［３］に記載の金属化合物押出成形体の製造方法。

[0011] ［５］前記多穴型押出ダイスが、前記混練物を還元しない材料を含む［２］から［４］のいずれかに記載の金属化合物押出成形体の製造方法。

[0012] ［６］前記ブレーカープレートが、マルテンサイト系、二相系および析出

硬化系からなる群から選択される少なくとも一種のステンレス鋼材を含む［２］から［５］のいずれかに記載の金属化合物押出成形体の製造方法。

[0013] ［７］前記多穴型押出ダイスの前記ブレーカープレート以外の部材が、オーステナイト系、マルテンサイト系、フェライト系、二相系、析出硬化系および超合金からなる群から選択される少なくとも一種のステンレス鋼材を含む［２］から［６］のいずれかに記載の金属化合物押出成形体の製造方法。

[0014] ［８］前記多穴型押出ダイスを用いて前記混練物を押出成形する際の前記混練物の押出圧力が、０．１～３０ＭＰａＧである［２］から［７］のいずれかに記載の金属化合物押出成形体の製造方法。

[0015] ［９］［１］に記載の多穴型押出ダイスを用いてアクロレインおよびアクリル酸製造用触媒の混練物を押出成形する工程を含む、アクロレインおよびアクリル酸製造用触媒押出成形体の製造方法であって、

前記アクロレインおよびアクリル酸製造用触媒押出成形体が、プロピレンを分子状酸素により気相接触酸化してアクロレインおよびアクリル酸を製造する際に用いられ、少なくともモリブデンおよびビスマスを含む、アクロレインおよびアクリル酸製造用触媒押出成形体の製造方法。

[0016] ［１０］［１］に記載の多穴型押出ダイスを用いてメタクロレインおよびメタクリル酸製造用触媒の混練物を押出成形する工程を含む、メタクロレインおよびメタクリル酸製造用触媒押出成形体の製造方法であって、

前記メタクロレインおよびメタクリル酸製造用触媒押出成形体が、イソブチレンおよび／または第三級ブチルアルコールを分子状酸素により気相接触酸化してメタクロレインおよびメタクリル酸を製造する際に用いられ、少なくともモリブデンおよびビスマスを含む、メタクロレインおよびメタクリル酸製造用触媒押出成形体の製造方法。

[0017] ［１１］［１］に記載の多穴型押出ダイスを用いて不飽和カルボン酸製造用触媒の混練物を押出成形する工程を含む、不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体の製造方法であって、

前記不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体が、不飽和アルデヒドを分子

状酸素により気相接触酸化して不飽和カルボン酸を製造する際に用いられ、モリブデンを含み、かつ、リンおよび／またはバナジウムを含む、不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体の製造方法。

[0018] ［１２］前記不飽和アルデヒドが（メタ）アクロレインであり、前記不飽和カルボン酸が（メタ）アクリル酸である［１１］に記載の不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体の製造方法。

[0019] ［１３］［９］に記載の方法により、アクロレインおよびアクリル酸製造用触媒押出成形体を製造する工程と、

前記押出成形体を反応器に充填し、該押出成形体を使用してプロピレンを分子状酸素により気相接触酸化する工程と、

を含むアクロレインおよびアクリル酸の製造方法。

[0020] ［１４］［１０］に記載の方法により、メタクロレインおよびメタクリル酸製造用触媒押出成形体を製造する工程と、

前記押出成形体を反応器に充填し、該押出成形体を使用してイソブチレンおよび／または第三級ブチルアルコールを分子状酸素により気相接触酸化する工程と、

を含むメタクロレインおよびメタクリル酸の製造方法。

[0021] ［１５］［１１］または［１２］に記載の方法により不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体を製造する工程と、

前記押出成形体を反応器に充填し、該押出成形体を使用して不飽和アルデヒドを分子状酸素により気相接触酸化する工程と、

を含む不飽和カルボン酸の製造方法。

発明の効果

[0022] 本発明に係る多穴型押出ダイスによれば、安定して高品質かつ高い触媒性能を有する不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明に係る多穴型押出ダイスの一例を示す断面図である。

[図2]比較例１にて用いられた多穴型押出ダイスを示す断面図である。

[図3]比較例２および６にて用いられた多穴型押出ダイスを示す断面図である。

[図4]本発明に係るブレーカープレートの貫通穴の配置の一例を示す上面図である。

発明を実施するための形態

[0024] ［多穴型押出ダイス］

本発明に係る多穴型押出ダイスは、ダイス穴と、該ダイス穴に成形される材料を均一に流入させるための整流部とを有するダイス本体と、３００ＭＰａ以上の耐力を有する材料を含み、径がａ（ｍｍ）の貫通穴を複数有し、厚さがｂ（ｍｍ）であるブレーカープレートと、を備える。ここで、ｂ／ａは０．５以上、３．０未満である。また、前記多穴型押出ダイスは、前記ブレーカープレートの中央部が、前記ダイス本体の前記整流部に設けられた平面部で支えられた構造を有する。該多穴型押出ダイスを用いて後述する方法により不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体を製造することで、装置の変形や破損等を生じさせずに、安定して高品質かつ高い触媒性能を有する不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体を高い歩留まりで製造することができる。すなわち、該多穴型押出ダイスは、不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体製造用の多穴型押出ダイスであることが好ましい。

[0025] 本発明に係る多穴型押出ダイスの一例を図１に示す。図１に示される多穴型押出ダイスは、ダイス穴６と、ダイス穴６に成形される材料を均一に流入させるための整流部３とを有するダイス本体１と、ブレーカープレート４とから構成されている。ダイス本体１の整流部３のブレーカープレート４に対向する先端部は平面であり、該先端部の平面部によってブレーカープレート４はその中央部が支えられている。シリンダー２内に配置された押出成形される材料は、ピストンヘッド５によって押し出され、ブレーカープレート４の貫通穴７を通じてダイス本体１のダイス穴６から押し出され、成形される

。

[0026] ダイス本体のダイス穴の配置は、同心円状（一重・多重）、格子状、千鳥状等から自由に選択できるが、ダイス穴における差圧の均一化の面から、同心円状（一重）が好ましい。ダイス本体のダイス穴の数は特に限定されないが、２～５０が好ましく、５～３０がより好ましく、１０～２５がさらに好ましい。ダイス穴の数が２以上であることにより、成形品の生産性を高めることができる。また、ダイス穴の数が５０以下であることにより、取り回しのよいダイスサイズを維持しつつ、各ダイス穴での差圧の均一化を図ることができる。ダイス穴の径は、２～１０ｍｍであることが好ましく、３～７ｍｍであることがより好ましい。ダイス穴の径を２ｍｍ以上とすることにより、反応時の差圧を小さくすることができる。また、ダイス穴の径を１０ｍｍ以下とすることにより、触媒内部の細孔における拡散や、伝熱性能の低下による触媒性能の低下を抑制することができる。なお、本発明において、「径」とは差し渡しの最大長さを意味し、例えば穴が円形であれば直径、穴が長方形であれば対角線の長さを示す。

[0027] 本発明に係る多穴型押出ダイスには、ブレーカープレートが設置される。ブレーカープレートとは押出成形に用いられる多孔板である。本発明に係るブレーカープレートは複数の貫通穴を有している。単一の穴を有するオリフィスプレートでは、各ダイス穴での差圧の均一化を図ることができない。ブレーカープレートにおける貫通穴の配置は、放射状、同心円状、格子状、千鳥状等から自由に選択できるが、開口率を高くできる点から、図４に示されるような放射状であることが好ましい。

[0028] ブレーカープレートの貫通穴の径をａ（ｍｍ）、ブレーカープレートの厚さをｂ（ｍｍ）としたとき、ｂ／ａは０．５以上、３．０未満であり、０．７以上、２．７以下が好ましく、１．０以上、２．５以下がより好ましく、１．３以上、２．０以下がさらに好ましい。ｂ／ａが０．５未満である場合、ブレーカープレートが押出し圧に耐えられず変形する。また、異物がブレーカープレートを通過し、ダイス穴の閉塞が生じる。さらに、各ダイス穴で

の差圧が不均一となり、各ダイス穴での押出成形物の長さ斑が大きくなるだけでなく、触媒押出成形体内部の細孔分布のばらつきも大きくなり、触媒性能が低下する。また、ｂ／ａが３．０以上である場合、大きな差圧によるブレーカープレートの変形やブレーカープレートの目詰りが生じる。また、成形する材料に強いせん断が生じることで、触媒押出成形体を構成する粒子が破壊され、触媒内部の細孔が減少することにより、触媒性能が低下する。

[0029] ブレーカープレートの貫通穴の径ａは、２～１０ｍｍであることが好ましく、３～８ｍｍであることがより好ましく、４～６ｍｍであることがさらに好ましく、ダイス穴の径と同じ径であることが特に好ましい。貫通穴の径ａが２ｍｍ以上であることにより、大きな差圧によるブレーカープレートの変形やブレーカープレートの目詰りを抑制できる。更に、成形する材料に強いせん断が生じることで、触媒押出成形体を構成する粒子が破壊され、触媒内部の細孔が減少することによる、触媒性能の低下を抑制することができる。また、貫通穴の径ａが１０ｍｍ以下であることにより、各ダイス穴での差圧が均一となり、各ダイス穴での押出成形物の長さ斑が小さくなるだけでなく、触媒押出成形体内部の細孔分布のばらつきも小さくなり、触媒性能が向上する。なお、貫通穴の径ａをダイス穴の径よりも小さくすることで、異物がブレーカープレートを通過し、ダイス穴を閉塞させることを防止できる。また、貫通穴の径ａは単一でもよく、２種以上の径を組み合わせて使用してもよい。２種以上の径を組み合わせて使用する場合、貫通穴の径ａはその平均値を示す。

[0030] ブレーカープレートの厚さｂは、３～２０ｍｍが好ましく、４～１５ｍｍがより好ましく、５～１０ｍｍがさらに好ましく、６～９ｍｍが特に好ましい。ブレーカープレートの厚さｂが３ｍｍ以上であることにより、ブレーカープレートの変形を抑制できる。また、ブレーカープレートの厚さｂが２０ｍｍ以下であることにより、ブレーカープレートにおいて強いせん断が生じ、触媒押出成形体を構成する粒子が破壊され、触媒内部の細孔が減少することによる、触媒性能の低下を抑制することができる。

[0031] ブレーカープレートの開口率（押出機シリンダー径より算出される押出機シリンダーの断面積に対する貫通穴の開口部分の総面積の比率）は１０～５０％が好ましく、２０～４５％がより好ましく、３０～４０％がさらに好ましい。該開口率が１０％以上であることにより、大きな差圧によるブレーカープレートの変形やブレーカープレートの目詰りを抑制できる。更に、成形する材料に強いせん断が生じることで、触媒押出成形体を構成する粒子が破壊され、触媒内部の細孔が減少することによる、触媒性能の低下を抑制することができる。また、該開口率が５０％以下であることにより、ブレーカープレートの強度が保たれ、変形や破断を抑制できる。

[0032] ブレーカープレートは、３００ＭＰａ以上の耐力を有する材料を含む。ここで、耐力とは、材料が塑性変形を起こさない限界の応力値を示す。耐力はＪＩＳ　Ｚ　２２４１：２０１１に記載の方法により測定される。該材料の耐力は５００ＭＰａ以上であることが好ましく、７００ＭＰａ以上であることがより好ましく、１０００ＭＰａ以上であることがさらに好ましい。該材料の耐力の範囲の上限は特に限定されないが、例えば２０００ＭＰａ以下であることができる。該材料の耐力が３００ＭＰａ以上であることにより、ブレーカープレートの塑性変形や破断が防止されるだけでなく、塑性変形や破断によりダイス内の流動状態が均一でなくなり、各ダイス穴での押出成形物の長さ斑が大きくなる現象を抑制できる。これにより、触媒押出成形体内部の細孔分布のばらつきも小さくなり、触媒の性能が向上する。また、例えばメタクロレインの気相接触酸化によるメタクリル酸製造用触媒には還元されやすい金属化合物が含まれる。そのため、還元されやすい金属化合物を含む混練物を用いて押出成形体を製造する際は、ブレーカープレートは、金属化合物を含む後述する混練物を還元しない材料を含むことが、混練物の還元を防ぐ観点から好ましい。

[0033] 耐力が３００ＭＰａ以上の材料としては、例えば、マルテンサイト系（ＳＵＳ４０３、ＳＵＳ４１０、ＳＵＳ４１０Ｊ１、ＳＵＳ４１６、ＳＵＳ４２０Ｊ１、ＳＵＳ４２０Ｊ２、ＳＵＳ４３１、ＳＵＳ４４０Ｃ）、二相系（Ｓ

ＵＳ３２９Ｊ１、ＳＵＳ３２９Ｊ３Ｌ、ＳＵＳ３２９Ｊ４Ｌ、Ｓ３２７５０、Ｓ３２７５０）、析出硬化系（ＳＵＳ６３０Ｓ、ＳＵＳ６３０Ｈ９００、ＳＵＳ６３０Ｈ１０２５、ＳＵＳ６３０Ｈ１０７５、ＳＵＳ６３０Ｈ１１５０、ＳＵＳ６３１Ｓ、ＳＵＳ６３１ＴＨ１０５０、ＳＵＳ６３１ＲＨ９５０）等のステンレス鋼材が挙げられる。これらのステンレス鋼材は、前述した混練物を還元しない材料にも該当する。これらのステンレス鋼材は一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。なお、押出成形体の還元を抑制することを目的として、ブレーカープレートの表面に無電解メッキ処理や電解メッキ処理を行ってもよい。また、これに加えて更に耐力向上を目的として、熱処理を施したハイス鋼、ダイス鋼をブレーカープレートの表面に用いてもよい。しかしながら、ブレーカープレート表面の材料の摩耗等を考慮すると、前記ステンレス鋼材を用いることが好ましい。

[0034] ブレーカープレートの、耐力が３００ＭＰａ以上の材料の含有率は、８０質量％以上であることが好ましく、９０質量％以上であることがより好ましく、１００質量％以上、すなわちブレーカープレートが、耐力が３００ＭＰａ以上の材料からなることが特に好ましい。

[0035] 本発明に係る多穴型押出ダイスでは、ブレーカープレートの中央部が、ダイス本体の整流部に設けられた平面部で支えられた構造を有する。具体的には、ブレーカープレートの中央部が、先端部が平面で構成される整流部の、該先端部の平面部の面によって支えられている。本発明では、ダイス本体の整流部のブレーカープレートと対向する先端部を平面とすることで、ブレーカープレートを該平面部の面により安定に支え、その変形を抑制することができる。特に、本発明に係るダイス本体の整流部は円錐台型であることが好ましい。また、ブレーカープレートの、整流部の平面部と接する部分には、貫通穴を設けないことが好ましい。こうすることによって、ブレーカープレートの強度が増し、ブレーカープレートの変形をより抑制することができる。

[0036] ブレーカープレートの、整流部の平面部と接する部分の面積は、ブレーカ

ープレートの平面部面積（押出機シリンダー径より算出される押出機シリンダーの断面積）の０．５～１０％であることが好ましく、１～５％であることがより好ましく、２～４％であることがさらに好ましい。前記面積の割合が０．５％以上であることにより、整流部との接触部における応力が小さくなり、ブレーカープレートの変形を抑制できる。また、前記面積の割合が１０％以下であることにより、ブレーカープレートの有効面積が大きくなり、処理効率が向上する。

[0037] ダイス本体の整流部とブレーカープレートとは接しているのみで一体化されていなくても良く、整流部の平面部と、ブレーカープレートとをボルトにより留めて一体化させても良い。整流部が円錐台型である場合、該円錐台を円錐と仮定した場合の円錐の角度は、３０～１５０度であることが好ましく、７０～１３０度であることがより好ましく、１００～１２０度であることがさらに好ましい。円錐の角度が前記範囲内であることにより、整流の効果が向上し、ダイス穴ごとの押出成形物の長さ斑が小さくなる。

[0038] 本発明に係る多穴型押出ダイスは、後述するように、金属化合物の混練物を押出成形し、金属化合物押出成形体を製造する工程を含む金属化合物押出成形体の製造方法において、金属化合物の混練物を押出成形する際に用いられる。ここで、該多穴型押出ダイスが、該混練物を還元しない材料を含むことが、触媒性能の向上、並びに多穴型押出ダイスの酸化腐食及び割れの防止の観点から好ましい。なお、前記混練物とは、例えば後述する不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体の製造方法では、触媒成分を含む粒子を含む混練物及び１次成形体を示す。

[0039] ブレーカープレートに用いられる前記混練物を還元しない材料としては、前述したステンレス鋼材等が挙げられる。また、ブレーカープレート以外の多穴型押出ダイスの部材に用いられる、前記混練物を還元しない材料としては、例えば、オーステナイト系（ＳＵＳ２０１、ＳＵＳ２０２、ＳＵＳ３０１、ＳＵＳ３０２、ＳＵＳ３０３、ＳＵＳ３０３Ｓｅ、ＳＵＳ３０４、ＳＵＳ３０４Ｎ１、ＳＵＳ３０４Ｎ２、ＳＵＳ３０４ＬＮ、ＳＵＳ３０５、ＳＵ

Ｓ３０９Ｓ、ＳＵＳ３１０Ｓ、ＳＵＳ３１６、ＳＵＳ３１６Ｈ、ＳＵＳ３１６Ｌ、ＳＵＳ３１６Ｎ、ＳＵＳ３１６ＬＮ、ＳＵＳ３１６Ｊ１、ＳＵＳ３１６Ｊ１Ｌ、ＳＵＳ３１７、ＳＵＳ３１７Ｌ、ＳＵＳ３１７Ｊ１、ＳＵＳ３２１、ＳＵＳ３２１Ｈ、ＳＵＳ３４７、ＳＵＳ３４７Ｈ、ＳＵＳＸＭ７、ＳＵＳＸＭ１５Ｊ１、ＱＳ２０２５ＭＴ、ＱＳ２０２５ＭＣ、ＱＳＸ５）、マルテンサイト系（ＳＵＳ４０３、ＳＵＳ４１０、ＳＵＳ４１０Ｊ１、ＳＵＳ４１６、ＳＵＳ４２０Ｊ１、ＳＵＳ４２０Ｊ２、ＳＵＳ４３１、ＳＵＳ４４０Ｃ）、フェライト系（ＳＵＳ４０５、ＳＵＳ４１０Ｌ、ＳＵＳ４３０、ＳＵＳ４３０Ｆ、ＳＵＳ４３４、ＱＳ１９２、ＱＳ２６１、ＳＩＣ９、ＳＩＣ１０、ＳＩＣ１２）、二相系（ＳＵＳ３２９Ｊ１、ＳＵＳ３２９Ｊ３Ｌ、ＳＵＳ３２９Ｊ４Ｌ、Ｓ３２７５０）、析出硬化系（ＳＵＳ６３０Ｓ、ＳＵＳ６３０Ｈ９００、ＳＵＳ６３０Ｈ１０２５、ＳＵＳ６３０Ｈ１０７５、ＳＵＳ６３０Ｈ１１５０、ＳＵＳ６３１Ｓ、ＳＵＳ６３１ＴＨ１０５０、ＳＵＳ６３１ＲＨ９５０）、超合金（ＮＣＦ６００、ＮＣＦ６０１、ＮＣＦ８００、ＮＣＦ８００Ｈ、ＮＣＦ８２５、ＱＡ４００、Ｎｉ２００、Ｎｉ２０１）等のステンレス鋼材が挙げられる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。なお、部材表面による前記混練物の還元の抑制を目的として、無電解メッキ処理や電解メッキ処理を施したＳＳ材、ハイス鋼、ダイス鋼等を部材表面に用いても良いが、部材表面の摩耗等を考慮すると、前記ステンレス鋼材を用いることが好ましい。

[0040] 本発明に係る多穴型押出ダイスを用いて押出成形を行う場合、押出圧力は、ブレーカープレートの一次側において、０．１～３０ＭＰａＧであることが好ましく、０．５～２０ＭＰａＧであることがより好ましく、１．０～１５ＭＰａＧであることがさらに好ましく、２．０～１３ＭＰａＧであることが特に好ましい。該押出圧力が０．１ＭＰａＧ以上であることにより、ダイス穴に十分な差圧が生じ、各ダイス穴における押出成形物の長さ斑が小さくなる。また、該押出圧力が３０ＭＰａＧ以下であることにより、ブレーカープレートやダイス穴にて強いせん断が生じ、触媒押出成形体を構成する粒子

が破壊され、触媒内部の細孔が減少することによる、触媒性能の低下を抑制することができる。

[0041] 多穴型押出ダイスから押し出された成形体は任意の長さで切断されるが、切断後の成形体の長さは２～１０ｍｍが好ましく、３～７ｍｍがより好ましい。該長さが２ｍｍ以上であることにより、反応器への充填時の圧力損失を小さくすることができる。また、該長さが１０ｍｍ以下であることにより、触媒内部の細孔における拡散や伝熱性能の低下に伴う、触媒性能の低下を抑制することができる。切断方法は、任意の手法から選択でき、例えば、ダイス面中央部を軸に回転する切断刃を用いる方法、ダイス面と並行に往復移動する切断刃を用いる方法等が挙げられる。

[0042] ［金属化合物押出成形体の製造方法］

本発明に係る金属化合物押出成形体の製造方法は、本発明に係る多穴型押出ダイスを用いて金属化合物の混練物を押出成形し、金属化合物押出成形体を製造する工程を含む。金属化合物としては金属化合物触媒が挙げられ、例えばモリブデン、ビスマス、リン、バナジウム、鉄、コバルト、クロム、アルミニウム、ストロンチウム、ゲルマニウム、ホウ素、ヒ素、セレン、銀、ケイ素、ナトリウム、テルル、リチウム、アンチモン、カリウム、バリウム、マグネシウム、チタン、マンガン、銅、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、タングステン、タンタル、カルシウム、スズ、ガリウム、セリウム、ランタン、ルビジウム、セシウム、タリウム等を含むことができる。本発明に係る多穴型押出ダイスを用いて金属化合物の混練物を押出成形することで、該金属化合物が金属化合物触媒である場合、安定して高品質かつ高い触媒性能を有する不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体を製造することができる。該金属化合物触媒はモリブデンを含むことが、高い触媒性能が得られる観点から好ましい。

[0043] ［不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体の製造方法］

本発明に係る多穴型押出ダイスは、不飽和アルデヒドおよび／または不飽

和カルボン酸製造用触媒押出成形体の製造方法に好ましく用いることができる。例えば、以下の（ｉ）～（ｉｉｉ）に示される方法において、好ましく用いることができる。

（ｉ）本発明に係る多穴型押出ダイスを用いてアクロレインおよびアクリル酸製造用触媒の混練物を押出成形する工程を含む、アクロレインおよびアクリル酸製造用触媒押出成形体の製造方法であって、前記アクロレインおよびアクリル酸製造用触媒押出成形体が、プロピレンを分子状酸素により気相接触酸化してアクロレインおよびアクリル酸を製造する際に用いられ、少なくともモリブデンおよびビスマスを含む、アクロレインおよびアクリル酸製造用触媒押出成形体の製造方法。

（ｉｉ）本発明に係る多穴型押出ダイスを用いてメタクロレインおよびメタクリル酸製造用触媒の混練物を押出成形する工程を含む、メタクロレインおよびメタクリル酸製造用触媒押出成形体の製造方法であって、前記メタクロレインおよびメタクリル酸製造用触媒押出成形体が、イソブチレンおよび／または第三級ブチルアルコールを分子状酸素により気相接触酸化してメタクロレインおよびメタクリル酸を製造する際に用いられ、少なくともモリブデンおよびビスマスを含む、メタクロレインおよびメタクリル酸製造用触媒押出成形体の製造方法。

（ｉｉｉ）本発明に係る多穴型押出ダイスを用いて不飽和カルボン酸製造用触媒の混練物を押出成形する工程を含む、不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体の製造方法であって、前記不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体が、不飽和アルデヒドを分子状酸素により気相接触酸化して不飽和カルボン酸を製造する際に用いられ、モリブデンを含み、かつ、リンおよび／またはバナジウムを含む、不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体の製造方法。

[0044] 前記（ｉ）～（ｉｉｉ）に示される方法によれば、安定して高品質かつ高い触媒性能を有する不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体を製造することができる。前記（ｉｉｉ）に示される方法では、前記不飽和アルデヒドが（メタ）アクロレインであり、前記不飽和カ

ルボン酸が（メタ）アクリル酸であることが、より安定して高品質かつ高い触媒性能を有する（メタ）アクロレインおよび／または（メタ）アクリル酸製造用触媒押出成形体を製造できる観点から好ましい。以下、一例として、前記（ｉｉｉ）に示される不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体の製造方法について具体的に説明するが、他の方法についても同様に実施することができる。

[0045] ＜不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体の製造方法＞

前記（ｉｉｉ）に示される方法は、不飽和アルデヒドを分子状酸素により気相接触酸化し、該不飽和アルデヒドに対応する不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる、モリブデンを含み、かつ、リンおよび／またはバナジウムを触媒成分として含む不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体の製造方法であって、以下の工程（１）から工程（４）を含むことができる。（１）前記触媒成分を含む粒子を製造する工程、（２）前記粒子を含む組成物を混練りして混練物を得る工程、（３）前記混練物を押出成形して触媒押出成形体を得る工程、（４）前記触媒押出成形体を乾燥する工程。前記工程（３）において、本発明に係る多穴型押出ダイスを用いて前記混練物を押出成形する。前記方法により不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体を製造することで、安定して高品質かつ高い触媒性能を有する不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体を得ることができる。

[0046] （工程（１））

工程（１）では、触媒成分を含む粒子を製造する。不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体は、触媒成分として少なくともモリブデンを含み、かつ、リンおよび／またはバナジウムを含む。該触媒押出成形体は、モリブデン、リンおよび／またはバナジウム以外にも、触媒成分として、鉄、コバルト、クロム、アルミニウム、ストロンチウム、ゲルマニウム、ホウ素、ヒ素、セレン、銀、ケイ素、ナトリウム、テルル、リチウム、アンチモン、カリウム、バリウム、マグネシウム、チタン、マンガン、銅、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、タングステン、タンタル、カルシウム、スズ、ビスマス、ガリウム

、セリウム、ランタン、ルビジウム、セシウム、タリウム等を含むことができる。該触媒押出成形体は、これらを一種含んでもよく、二種以上含んでもよい。

[0047] 触媒成分を含む粒子の製造方法は、特に限定されず、例えば、触媒成分を含有する水性スラリーを乾燥し、必要に応じて更に粉砕して粒子状にする方法が挙げられる。水性スラリーに含まれる触媒成分の原料としては、前記触媒成分としての元素の酸化物、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、水酸化物、アンモニウム塩、ハロゲン化物等が挙げられる。モリブデン原料としては、例えばパラモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン等が挙げられる。バナジウム原料としては、例えばメタバナジン酸アンモニウムが挙げられる。これらの触媒成分の原料は、各元素に対して１種類を用いてもよく、２種類以上を用いてもよい。触媒成分を含有する水性スラリーを調製する方法としては、特に限定されず、成分の偏在を伴わない限り、沈殿法、酸化物混合法等の種々の方法を用いることができる。

[0048] 触媒成分を含有する水性スラリーを乾燥して粒子状にする方法としては、特に限定されず、例えば、スプレー乾燥機を用いて乾燥する方法、スラリードライヤーを用いて乾燥する方法、ドラムドライヤーを用いて乾燥する方法、蒸発乾固して塊状の乾燥物を粉砕する方法等が適用される。これらの中でも、乾燥と同時に粒子が得られること、得られる粒子の形状が整った球形であることから、スプレー乾燥機を用いて乾燥する方法が好ましい。スプレー乾燥機を用いて乾燥する場合、スプレー乾燥機の入口温度は１００～５００℃であることが好ましい。また、スプレー乾燥機の出口温度は１００℃以上であることが好ましく、１０５～２００℃であることがより好ましい。得られた乾燥粒子は、必要に応じて、２００～５００℃で熱処理（焼成）してもよい。熱処理条件は、特に限定されないが、酸素、空気または窒素流通下で熱処理を行うことができる。また、熱処理時間は目的とする触媒によって適宜設定される。

[0049] （工程（２））

工程（２）では、前記工程（１）で得られた前記粒子を含む組成物を混練りして、混練物を得る。有効な触媒の細孔形成の観点から、前記工程（１）で得られた前記粒子と、液体とを混合した組成物を混練りし、混練物を得ることが好ましい。該液体としては、水、アルコールが好ましい。該アルコールとしては、エタノール、メチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等の低級アルコールが挙げられる。該液体は１種を用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよいが、少なくともアルコールを含むことが好ましい。該液体の使用量は、前記粒子の種類や大きさ、該液体の種類等により適宜選択される。

[0050] また、前記粒子と前記液体に加えて、更に有機バインダー等の成形助剤を加えることが、触媒の強度が向上する観点から好ましい。該成形助剤としては、例えばメチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース、カルボキシルメチルセルロースナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシブチルメチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等が挙げられる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。これらの他に、前記組成物に、ケイソウ土などの無機化合物、グラファイト、ガラス繊維、セラミックファイバーなどの無機ファイバー、炭素繊維等を添加してもよい。

[0051] 前記組成物を混練りする装置としては、特に限定されず、双腕型の攪拌羽根を備えるバッチ式の混練り機、軸回転往復式やセルフクリーニング型等の連続式の混練り機等を使用できる。しかしながら、混練物の状態を確認しながら混練りを行うことができる点で、バッチ式の混練り機が好ましい。

[0052] （工程（３））

工程（３）では、前記工程（２）で得られた前記混練物を押出成形して触媒押出成形体を得る。工程（３）では、本発明に係る多穴型押出ダイスを用いて前記混練物を押出成形する工程を少なくとも含めば、前記混練物を押出

成形する方法は特に限定されない。例えば、前記混練物をスクリュー押出機やピストン押出機によって、直接最終形状に成形してもよい。また、前記混練物を１次成形して１次成形品を得た後に、ピストン成形機で該１次成形品を最終形状に成形する２次成形を行ってもよい。これらの中でも、１次成形を行った後に２次成形を行う方法が好ましい。２段階で成形を行うことにより、押出時における最終形状品の曲がり等の発生が少なくなり、製品の歩留まりが向上する。また、均一な力で成形を行うことができ、余分な空気が混入することも少ないため、均一な触媒押出成形体が得られ、触媒押出成形体を反応管に充填する際の粉化率が低下し、不飽和カルボン酸選択率が向上する。また、前記混練物をスクリュー押出機等で直接最終形状に押出成形する方法と比べて、よりスムーズに押出成形ができるため、成形中に触媒粒子に余分な負荷を与えず、触媒粒子を破壊しないソフトな成形ができ、得られる触媒中に好ましい細孔が発現することから、触媒活性、不飽和カルボン酸の選択性に優れる触媒が得られる。

[0053] １次成形を行った後に２次成形を行う方法について、以下に説明する。単独または複数のスクリュー押出機を用い、工程（２）と工程（３）の一次成形工程を連続的に行うこともできるが、混練りの状態を確認しながら混練りができ、生産性が高い観点から、バッチ式の混練機で混練りを行い、スクリュー押出機やピストン型押出機で１次成形を行うことが好ましい。前記混練物を１次成形する際の形状は、特に限定されないが、２次成形にてピストン成形機を用いる場合、１次成形品の形状が、２次成形を行うピストン成形機のシリンダー径の０．５倍以上１倍未満の径を有する円柱状であることが好ましく、ピストン成形機のシリンダー径の０．８倍以上１倍未満の径を有する円柱状であることがより好ましい。前記径が２次成形を行うピストン成形機のシリンダー径の０．５倍以上であることにより、２次成形時に余分な空気が入りにくく、１次成形の回数を低減でき、触媒粒子への負荷が小さくなる。また、前記径が２次成形を行うピストン成形機のシリンダー径の１倍未満であることにより、ピストン成形機に１次成形品を容易に充填することが

できる。

[0054] １次成形品の比重は、大きいほど触媒の強度が高くなり、小さいほど触媒の不飽和カルボン酸選択性が向上する。したがって、触媒の強度および不飽和カルボン酸選択性を考慮すると、１次成形品の比重は、１．５～３．５ｋｇ／Ｌが好ましく、２．０～２．９ｋｇ／Ｌがより好ましく、２．２～２．７ｋｇ／Ｌがさらに好ましい。なお、比重とは、水分を含む１次成形品の質量を１次成形品の体積で除して算出した値である。

[0055] 次に、１次成形によって得られた１次成形品を最終形状に２次成形する際には、ピストン成形機、スクリュー成形機などを用いることができるが、ピストン成形機を用いることが好ましい。２次成形において本発明に係る多穴型押出ダイスを用いることが好ましく、ピストン成形機を用いて２次成形を行う際に、本発明に係る多穴型押出ダイスを用いることがより好ましい。本発明に係る多穴型押出ダイスを用いる場合、押出成形の条件は前述した条件を用いることができる。特に、混練物が液体として少なくともアルコールを含む場合、混練物や１次成形品の乾燥が進みやすいが、本発明に係るブレーカープレートにより、部分的に乾燥が進み、流動性が低下した１次成形品を解砕し、再分散させることができる。加えて、ブレーカープレートの効果により、各ダイス穴での差圧を均一化することができるため、形状、比重、細孔分布等の触媒の品質が均一化され、触媒性能が向上する。

[0056] ２次成形品の形状としては、特に限定されず、反応管への充填の容易性、空隙率、充填斑、反応時の圧損、反応性、目的成分への選択性等を考慮して適宜選択すればよい。例えば、リング状、円柱状、星型状などの任意の形状に成形することができる。なお、ピストン成形機による１次成形品を成形する際には、触媒の細孔容積を減じないように真空脱気を行わない方が好ましい。

[0057] （工程（４））

工程（４）では、前記工程（３）で得られた前記触媒押出成形体を乾燥する。乾燥方法としては、特に限定されず、熱風乾燥、遠赤外線乾燥、マイク

ロ波乾燥などの方法が任意に用いられる。乾燥条件は、目的とする含液率に応じて適宜選択される。乾燥した触媒押出成形体は、必要に応じて焼成することができる。しかし、前記工程（１）で粒子を焼成しており、かつ有機バインダー等を使用していない場合には、焼成を省略することができる。一方、有機バインダー等を使用する場合には、工程の簡便さから、前記工程（１）で焼成を行わず、前記工程（４）で焼成することが好ましい。焼成条件については、特に限定はなく、例えば空気または窒素ガスの雰囲気下、２００～６００℃の温度範囲で焼成が行われる。これにより、不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体が得られる。

[0058] 本発明に係る方法により製造される不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体は、例えばアクロレインの酸化によるアクリル酸の製造や、メタクロレインの酸化によるメタクリル酸の製造に用いることができる。

[0059] 本発明に係る方法により製造される不飽和カルボン酸製造用触媒をアクロレインの酸化によるアクリル酸の製造に用いる場合、該触媒は以下の式（１）で表される組成を有することが好ましい。

[0060] $Mo_{a1}V_{b1}A_{c1}X1_{d1}Y1_{e1}O_{f1}$ （１）

前記式（１）において、Ｍｏ、Ｖ及びＯは、それぞれモリブデン、バナジウム及び酸素を示す。Ａは、鉄、コバルト、クロム、アルミニウム及びストロンチウムからなる群から選択される少なくとも一種の元素を示す。Ｘ１は、ゲルマニウム、ホウ素、ヒ素、セレン、銀、ケイ素、ナトリウム、テルル、リチウム、アンチモン、リン、カリウム及びバリウムからなる群から選択される少なくとも１種の元素を示す。Ｙ１は、マグネシウム、チタン、マンガン、銅、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、タングステン、タンタル、カルシウム、スズ及びビスマスからなる群から選択される少なくとも１種の元素を示す。ａ１、ｂ１、ｃ１、ｄ１、ｅ１は各元素の原子比率を表し、ａ１＝１２のとき、ｂ１＝０．０１～６、ｃ１＝０～５、ｄ１＝０～１０、ｅ１＝０～５であり、ｆ１は前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素原子数である。

[0061] また、本発明に係る方法により製造される不飽和カルボン酸製造用触媒をメタクロレインの酸化によるメタクリル酸の製造に用いる場合、該触媒は以下の式（２）で表される組成を有することが好ましい。

[0062] $P_{a2}Mo_{b2}V_{c2}Cu_{d2}X2_{e2}Y2_{f2}Z2_{g2}O_{h2}$ （２）

前記式（２）において、Ｐ、Ｍｏ、Ｖ、Ｃｕ及びＯは、それぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅及び酸素を示す。Ｘ２は、アンチモン、ビスマス、ヒ素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、セレン、ケイ素、タングステン、ホウ素及び銀からなる群から選択される少なくとも１種の元素を示す。Ｙ２は、鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、マンガン、コバルト、バリウム、ガリウム、セリウム及びランタンからなる群から選択される少なくとも１種の元素を示す。Ｚ２は、カリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群から選択される少なくとも１種の元素を示す。ａ２、ｂ２、ｃ２、ｄ２、ｅ２、ｆ２、ｇ２は各元素の原子比率を表し、ｂ２＝１２のとき、ａ２＝０．５～３、ｃ２＝０．０１～３、ｄ２＝０～２、ｅ２＝０～３、ｆ２＝０～３、ｇ２＝０．０１～３であり、ｈ２は前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素原子数である。なお、これらの触媒組成は触媒製造時の原料仕込み量から算出される値である。

[0063] ［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］

本発明に係るアクロレインおよびアクリル酸の製造方法は、前記（ｉ）に示される方法により、アクロレインおよびアクリル酸製造用触媒押出成形体を製造する工程と、前記押出成形体を反応器に充填し、該押出成形体を使用してプロピレンを分子状酸素により気相接触酸化する工程と、を含む。

[0064] 本発明に係るメタクロレインおよびメタクリル酸の製造方法は、前記（ｉｉ）に示される方法により、メタクロレインおよびメタクリル酸製造用触媒押出成形体を製造する工程と、前記押出成形体を反応器に充填し、該押出成形体を使用してイソブチレンおよび／または第三級ブチルアルコールを分子状酸素により気相接触酸化する工程と、を含む。

[0065] 本発明に係る不飽和カルボン酸の製造方法は、前記（ｉｉｉ）に示される

方法により不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体を製造する工程と、前記押出成形体を反応器に充填し、該押出成形体を使用して不飽和アルデヒドを分子状酸素により気相接触酸化する工程と、を含む。

[0066] これらの方法によれば、高い反応率および選択率で目的生成物を製造することができる。以下、一例として、前記不飽和カルボン酸の製造方法について具体的に説明するが、他の方法についても同様に実施することができる。

[0067] ＜不飽和カルボン酸の製造方法＞

本発明に係る不飽和カルボン酸の製造方法は、本発明に係る方法により不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体を製造し、該不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体を反応器に充填し、該不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体を使用して、不飽和アルデヒドを、分子状酸素を用いて気相接触酸化する。該方法によれば、高い反応率および選択率で不飽和アルデヒドから不飽和カルボン酸を製造することができる。

[0068] 本発明に係る方法では、例えばステンレス製などの反応管に本発明に係る触媒押出成形体を充填し、触媒層を形成する。そして、該触媒層に、反応原料である不飽和アルデヒドと分子状酸素を含む原料ガスを流通し、該不飽和アルデヒドを気相接触酸化することで、該不飽和アルデヒドに対応する不飽和カルボン酸を製造することができる。該不飽和アルデヒドとしては、例えばアクロレイン、メタクロレイン等が挙げられる。これらは１種類を用いても、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0069] 原料ガス中の不飽和アルデヒドの濃度は広い範囲で変えることができるが、１～２０体積％が好ましく、３～１０体積％がより好ましい。原料の不飽和アルデヒドは、水、低級飽和アルデヒド等の不純物を少量含んでいても良く、これらの不純物は反応に実質的な影響を与えない。分子状酸素源としては、空気を用いることが経済的であるが、必要であれば純酸素で富化した空気を用いることもできる。原料ガス中の酸素濃度は、不飽和アルデヒドに対するモル比で０．３～４であることが好ましく、０．４～２．５であることがより好ましい。原料ガスは不飽和アルデヒドと分子状酸素以外に水を含む

ことが好ましい。また、原料ガスは不活性ガスで希釈して用いることが好ましい。反応圧力は常圧から数１００ｋＰａＧが好ましい。反応温度は２００～４３０℃が好ましく、２２０～４００℃がより好ましい。また、反応管内において、触媒押出成形体はシリカ、アルミナ、シリカ－アルミナ、シリコンカーバイト、チタニア、マグネシア、セラミックボール、ステンレス鋼等の不活性担体で希釈されていてもよい。

実施例

[0070] 以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。なお、実施例および比較例中の「部」は質量部である。混練りにはバッチ式の双腕型の攪拌羽根を備えた混練り機を使用した。また、原料ガスおよび反応ガスの分析はガスクロマトグラフィーによって行った。実施例及び比較例では不飽和アルデヒドを原料として評価した。実施例及び比較例中の不飽和アルデヒドの反応率（以下、反応率という）と、生成する不飽和カルボン酸の選択率は次式により算出した。

[0071] 反応率（％）＝Ａ／Ｂ×１００

不飽和カルボン酸の選択率（％）＝Ｃ／Ａ×１００

ここで、Ａは反応した不飽和アルデヒドのモル数、Ｂは供給した不飽和アルデヒドのモル数、Ｃは生成した不飽和カルボン酸のモル数である。

[0072] 触媒成分を含む粒子の嵩比重は、ＪＩＳＫ６７２１記載の方法で測定した。１次成形品の比重は、水分を含んだ１次成形品の質量を１次成形品の体積で除して算出した。粒子圧壊強度は、微小圧縮試験機（商品名：ＭＣＴＭ－２００、島津製作所社製）で測定した。なお、平均粒子圧壊強度は３０個の粒子を測定した平均値である。触媒押出成形体長さの標準偏差は１００個の触媒押出成形体を測定した結果から算出した。篩上下品の割合（以下、篩上下という）は次式により算出した。

[0073] 篩上下（％）＝（Ｂ＋Ｃ）／Ａ

ここでＡは乾燥後の成形体の総質量、Ｂは目開き３ｍｍ×６ｍｍ、線径１．２ｍｍのＳＵＳ３０４製金網を用いて篩別された小粒径品の質量、Ｃは個

別に測定を行うことによって取り除かれた長さ７ｍｍ以上のものの質量である。

[0074] （実施例１）

純水４０００部に三酸化モリブデン１０００部、メタバナジン酸アンモニウム３４部、８５質量％リン酸水溶液８０部及び硝酸銅１４部を溶解し、これを攪拌しながら９５℃に昇温し、液温を９５℃に保ちつつ３時間攪拌した。４０℃まで冷却後回転翼攪拌機を用いて攪拌しながら、重炭酸セシウム１３５部を純水２００部に溶解した溶液を添加して１５分間攪拌した。次いで炭酸アンモニウム１０７部を純水２００部に溶解した溶液を添加し、更に２０分間攪拌した。そして、得られた触媒成分を含む水性スラリーを、スプレー乾燥機を用いて乾燥し、平均粒径３８μｍの触媒成分を含む乾燥球状粒子を得た。ここで、該乾燥球状粒子の平均粒子圧壊強度は３．９×１０$^{-3}$Ｎ、嵩比重は０．８７ｋｇ／Ｌであった。

[0075] 前記乾燥球状粒子５００部に対してヒドロキシプロピルセルロース２５部を加え、乾式混合した。ここに純水２０部、エタノール８０部を混合し、混練り機で粘土状物質になるまで混練し、混練物を得た。

[0076] その後、不定形の前記混練物をピストン成形機を用いて押出成形し、直径１００ｍｍ、長さ３５０ｍｍの円柱状の１次成形品を得た。ここで、該１次成形品の比重は２．３０ｋｇ／Ｌであった。次いで、該１次成形品をシリンダー径１２０ｍｍ（図１におけるＤ１）、長さ４００ｍｍのシリンダーを有するピストン式押出成形機、及び直径５．５ｍｍのダイス穴２０個を同心円状に配置した多穴型押出ダイスを用いて押出成形を行い、外径５．５ｍｍ、長さ５ｍｍの円柱状の触媒押出成形体を得た。

[0077] 前記多穴型押出ダイスには、図１に示されるように、径ａが５ｍｍの貫通穴７が放射状に複数個設けられ、開口率が３６．５％である、厚さｂが８ｍｍのブレーカープレート４（ｂ／ａ＝１．６）、及び、先端部に直径Ｄ３が２０ｍｍの円形平面が設けられ、ブレーカープレート４の中央部を支える構造とした、角度αが１１８°の円錐台型の整流部３とダイス穴６を有するダ

イス本体１を設置した。なお、ブレーカープレート４の、整流部３の平面部と接する部分（ブレーカープレート４の中央部）については、貫通穴７を設けなかった。この貫通穴７を設けなかった部分の直径Ｄ２は、２５ｍｍとした。また、ブレーカープレート４と整流部３の平面部とは接しているのみで、ボルト留め等の固定は行わなかった。ブレーカープレート４は、耐力が１７５ＭＰａ以上であるＳＵＳ６３０Ｈ９００からなり、ブレーカープレート４以外の構造部材はＳＵＳ３０４からなった。触媒押出成形体の切断には、ダイス面中央部を軸に回転する切断刃を用いた。なお、成形の際には真空脱気を行わなかった。また、押出圧力は、ブレーカープレート４の一次側のシリンダー２の壁面にノズルを設置し、測定した。

[0078] 前記触媒押出成形体を１３０℃で６時間乾燥し、触媒押出成形体長さの標準偏差および篩上下品の割合の測定を実施した後、空気流通下に３８０℃で５時間熱処理して不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体を得た。得られた触媒押出成形体の酸素以外の元素の組成は、$P_{1.2}Mo_{12}V_{0.5}Cu_{0.1}Cs_{1.2}$であった。

[0079] 前記触媒押出成形体をステンレス製反応管に充填し、メタクロレイン５容量％、酸素１０容量％、水蒸気１０容量％及び窒素７５容量％からなる原料ガスを接触時間４．３秒にて触媒層を通過させ、３００℃で反応させた。結果を表１に示す。

[0080] （比較例１）

図２に示されるように、前記多穴型押出ダイスにおいて、ブレーカープレート４を設置せず、整流部３の形状を、先端部に平面を有する円錐台型から、先端部に頂点を有する円錐型へ変更した以外は、実施例１と同様に触媒押出成形体を製造し、反応を行った。結果を表１に示す。

[0081] （比較例２）

図３に示されるように、前記多穴型押出ダイスにおいて、整流部３の形状を、先端部に平面を有する円錐台型から、先端部に頂点を有する円錐型へ変更した。また、ブレーカープレート４の厚さｂを２ｍｍに変更し、ブレーカ

ープレート４の、整流部３の先端部と接する部分（ブレーカープレート４の中央部）についても、貫通穴７を設けるように変更した。これら以外は実施例１と同様に触媒押出成形体を製造した。しかしながら、押出成形開始後、異音が発生したため、直ちに運転を停止した。装置内部を確認した所、ブレーカープレート４全体、特にブレーカープレート４の中央部が変形し、破損が認められた。

[0082] （比較例３）

ブレーカープレート４の厚さｂを３０ｍｍに変更した以外は、実施例１と同様に触媒押出成形体を製造した。しかしながら、押出成形開始後、押出圧力が装置の上限である３５ＭＰａＧに達したため、直ちに運転を中止した。

[0083] （比較例４）

ブレーカープレート４の貫通穴７の直径ａを１．５ｍｍに変更した以外は、実施例１と同様に触媒押出成形体を製造し、反応を行った。結果を表１に示す。しかしながら、押出成形開始後、押出圧力が３０ＭＰａＧを超え、成形終盤に押出圧力が装置の上限である３５ＭＰａＧに達したため、運転を中止した。その後、装置内部を開放し、ブレーカープレート４の状態を確認した所、ほぼすべての貫通穴７が閉塞していた。

[0084] （比較例５）

図３に示されるように、前記多穴型押出ダイスにおいて、整流部３の形状を、先端部に平面を有する円錐台型から、先端部に頂点を有する円錐型へ変更した。また、ブレーカープレート４の材料をＳＳ４００（耐力：３００ＭＰａ未満）に変更し、ブレーカープレート４の、整流部３の先端部と接する部分（ブレーカープレート４の中央部）についても、貫通穴７を設けるように変更した。これら以外は実施例１と同様に触媒押出成形体を製造した。結果を表１に示す。しかしながら、ブレーカープレート４の表面に無電解ニッケルめっき処理等を施さなかったため、押出成形１回目において、得られた触媒押出成形体が黒色に変色した状態となり、直ちに運転を中止した。その後、装置内部を開放し、ブレーカープレート４の状態を確認した所、全面に

腐食が確認されたと共に、ブレーカープレート４全体、特にブレーカープレート４の中央部分に変形が確認された。

[0085] （比較例６）

図３に示されるように、前記多穴型押出ダイスにおいて、整流部３の形状を、先端部に平面を有する円錐台型から、先端部に頂点を有する円錐型へ変更した。また、ブレーカープレート４の材料をＳＵＳ３０４（耐力：３００ＭＰａ未満）に変更し、ブレーカープレート４の、整流部３の先端部と接する部分（ブレーカープレート４の中央部）についても、貫通穴７を設けるように変更した。これら以外は実施例１と同様に触媒押出成形体を製造し、反応を行った。結果を表１に示す。触媒押出成形体の製造終了後、装置内部を開放し、ブレーカープレート４の状態を確認したところ、ブレーカープレート４全体、特にブレーカープレート４の中央部分に変形が確認された。

[0086] 本発明に係る多穴型押出ダイスを用いた実施例１では、触媒押出成形体長さの標準偏差および篩上下の値が小さく、高い反応率およびメタクリル酸選択率を示す触媒が得られた。

[0087] 一方、比較例１では、ブレーカープレートを設置しなかったため、各ダイス穴での差圧が均一とならず、触媒押出成形体長さの標準偏差および篩上下の値が増加しただけでなく、反応率及びメタクリル酸選択率が低下した。

[0088] 比較例２では、ブレーカープレートの厚さｂを２ｍｍとしたため、ｂ／ａの値が０．５未満となり、ブレーカープレートの強度が低く、押出圧に耐えられなかったと考えられる。

[0089] 比較例３では、ブレーカープレートの厚さｂを３０ｍｍとしたため、ｂ／ａの値が３．０以上となり、圧力損失が高くなったと考えられる。

[0090] 比較例４では、ブレーカープレートの貫通穴の直径ａを１．５ｍｍとしたため、ｂ／ａの値が３．０以上となり、ブレーカープレートでの差圧が大きくなり、目詰りが発生したと考えられる。更に、１次成形体に強いせん断が生じることで触媒性能が低下し、反応率及びメタクリル酸選択率が低下したと考えられる。

[0091] 比較例５では、ブレーカープレートの材料をＳＳ４００に変更したため、触媒押出成形体が還元されたと考えられる。

[0092] 比較例６では、ブレーカープレートの材料をＳＵＳ３０４に変更し、加えて、ブレーカープレートの中央部にも貫通穴を設けるように変更したため、ブレーカープレートの強度が低くなったと考えられる。また、整流部を先端部に平面を有する円錐台型とせず、頂点を有する円錐型としたため、ブレーカープレートを安定に支えることができなかったと考えられる。

[0093] [表1]

			実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
整流部の先端部の形状			平面	頂点有	頂点有	平面	平面	平面	頂点有
ブレーカープレート	材料の耐力	MPa	≥1175	－	≥1175	≥1175	≥1175	<300	<300
	貫通穴の直径(a)	mm	5	－	5	5	1.5	5	5
	厚さ(b)	mm	8	－	2	30	8	8	8
	b／a	―	1.6	－	0.4	6	5.3	1.6	1.6
押出圧力		MPaG	9.7	7.9	－	－	>30	12.1	11.2
触媒押出成形体長さの標準偏差		mm	0.46	1.23	－	－	0.42	－	0.51
篩上下		%	1.0	5.3	－	－	2.0	－	2.4
反応率		%	53.5	51.8	－	－	50.2	－	50.8
メタクリル酸選択率		%	94.0	92.7	－	－	91.5	－	91.8

[0094] この出願は、２０１６年２月２４日に出願された日本出願特願２０１６－３３０４４を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

[0095] 以上、実施形態及び実施例を参照して本願発明を説明したが、本願発明は上記実施形態及び実施例に限定されるものではない。本願発明の構成や詳細には、本願発明のスコープ内で当業者が理解し得る様々な変更をすることができる。

符号の説明

[0096] １ ダイス本体

２ シリンダー

３ 整流部

４ ブレーカープレート

５ ピストンヘッド

6 ダイス穴

7 貫通穴

請求の範囲

[請求項1] ダイス穴と、該ダイス穴に成形される材料を均一に流入させるための整流部とを有するダイス本体と、

３００ＭＰａ以上の耐力を有する材料を含み、径がａ（ｍｍ）の貫通穴を複数有し、厚さがｂ（ｍｍ）であるブレーカープレートと、

を備える多穴型押出ダイスであって、

ｂ／ａが０．５以上、３．０未満であり、

前記ブレーカープレートの中央部が、前記ダイス本体の前記整流部に設けられた平面部で支えられた構造を有する、多穴型押出ダイス。

[請求項2] 請求項１に記載の多穴型押出ダイスを用いて金属化合物の混練物を押出成形し、金属化合物押出成形体を製造する工程を含む金属化合物押出成形体の製造方法。

[請求項3] 前記金属化合物が金属化合物触媒である請求項２に記載の金属化合物押出成形体の製造方法。

[請求項4] 前記金属化合物触媒がモリブデンを含む請求項３に記載の金属化合物押出成形体の製造方法。

[請求項5] 前記多穴型押出ダイスが、前記混練物を還元しない材料を含む請求項２から４のいずれか１項に記載の金属化合物押出成形体の製造方法。

[請求項6] 前記ブレーカープレートが、マルテンサイト系、二相系および析出硬化系からなる群から選択される少なくとも一種のステンレス鋼材を含む請求項２から５のいずれか１項に記載の金属化合物押出成形体の製造方法。

[請求項7] 前記多穴型押出ダイスの前記ブレーカープレート以外の部材が、オーステナイト系、マルテンサイト系、フェライト系、二相系、析出硬化系および超合金からなる群から選択される少なくとも一種のステンレス鋼材を含む請求項２から６のいずれか１項に記載の金属化合物押出成形体の製造方法。

[請求項8] 前記多穴型押出ダイスを用いて前記混練物を押出成形する際の前記混練物の押出圧力が、０．１～３０ＭＰａＧである請求項２から７のいずれか１項に記載の金属化合物押出成形体の製造方法。

[請求項9] 請求項１に記載の多穴型押出ダイスを用いてアクロレインおよびアクリル酸製造用触媒の混練物を押出成形する工程を含む、アクロレインおよびアクリル酸製造用触媒押出成形体の製造方法であって、

前記アクロレインおよびアクリル酸製造用触媒押出成形体が、プロピレンを分子状酸素により気相接触酸化してアクロレインおよびアクリル酸を製造する際に用いられ、少なくともモリブデンおよびビスマスを含む、アクロレインおよびアクリル酸製造用触媒押出成形体の製造方法。

[請求項10] 請求項１に記載の多穴型押出ダイスを用いてメタクロレインおよびメタクリル酸製造用触媒の混練物を押出成形する工程を含む、メタクロレインおよびメタクリル酸製造用触媒押出成形体の製造方法であって、

前記メタクロレインおよびメタクリル酸製造用触媒押出成形体が、イソブチレンおよび／または第三級ブチルアルコールを分子状酸素により気相接触酸化してメタクロレインおよびメタクリル酸を製造する際に用いられ、少なくともモリブデンおよびビスマスを含む、メタクロレインおよびメタクリル酸製造用触媒押出成形体の製造方法。

[請求項11] 請求項１に記載の多穴型押出ダイスを用いて不飽和カルボン酸製造用触媒の混練物を押出成形する工程を含む、不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体の製造方法であって、

前記不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体が、不飽和アルデヒドを分子状酸素により気相接触酸化して不飽和カルボン酸を製造する際に用いられ、モリブデンを含み、かつ、リンおよび／またはバナジウムを含む、不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体の製造方法。

[請求項12] 前記不飽和アルデヒドが（メタ）アクロレインであり、前記不飽和

カルボン酸が（メタ）アクリル酸である請求項１１に記載の不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体の製造方法。

[請求項13] 請求項９に記載の方法により、アクロレインおよびアクリル酸製造用触媒押出成形体を製造する工程と、

前記押出成形体を反応器に充填し、該押出成形体を使用してプロピレンを分子状酸素により気相接触酸化する工程と、

を含むアクロレインおよびアクリル酸の製造方法。

[請求項14] 請求項１０に記載の方法により、メタクロレインおよびメタクリル酸製造用触媒押出成形体を製造する工程と、

前記押出成形体を反応器に充填し、該押出成形体を使用してイソブチレンおよび／または第三級ブチルアルコールを分子状酸素により気相接触酸化する工程と、

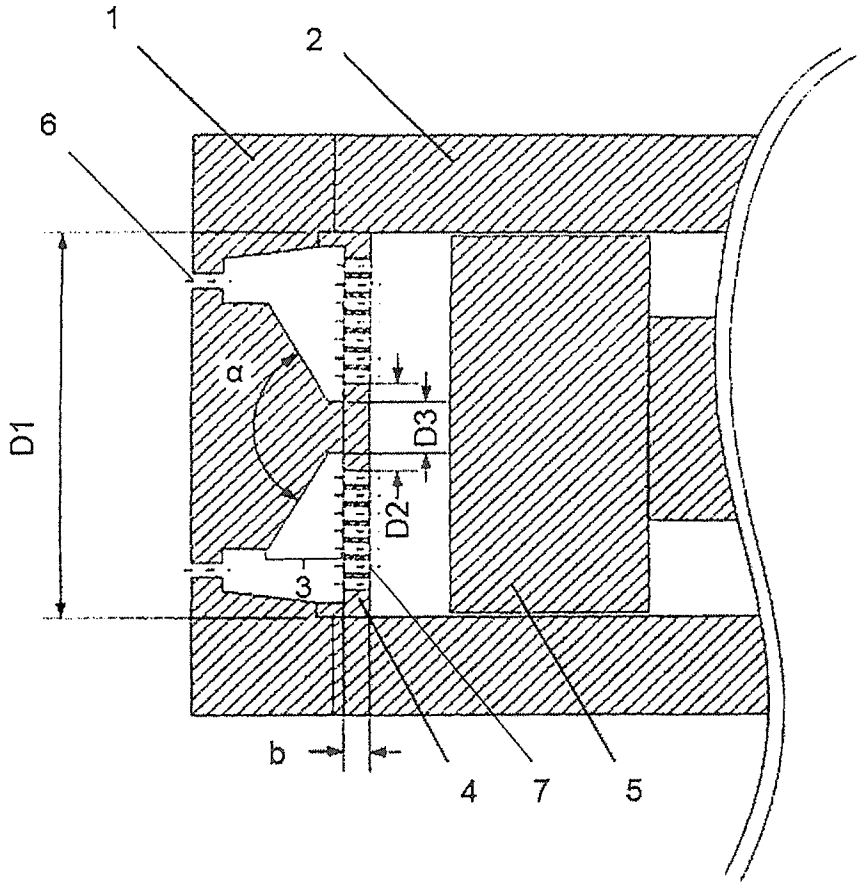
を含むメタクロレインおよびメタクリル酸の製造方法。

[請求項15] 請求項１１または１２に記載の方法により不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体を製造する工程と、

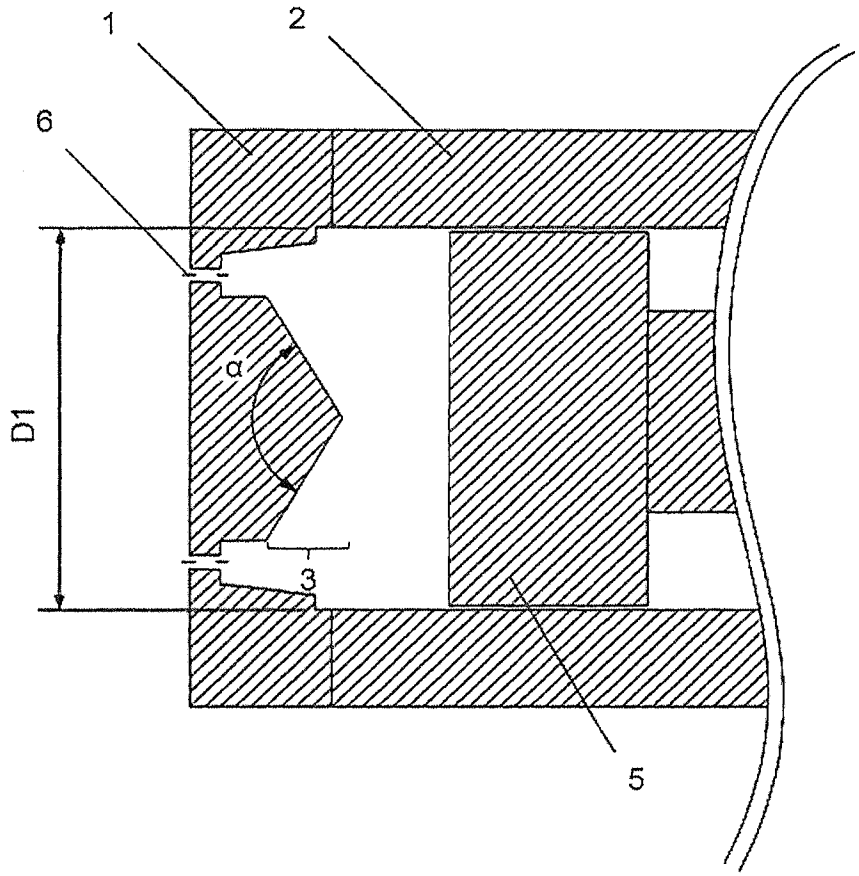
前記押出成形体を反応器に充填し、該押出成形体を使用して不飽和アルデヒドを分子状酸素により気相接触酸化する工程と、

を含む不飽和カルボン酸の製造方法。

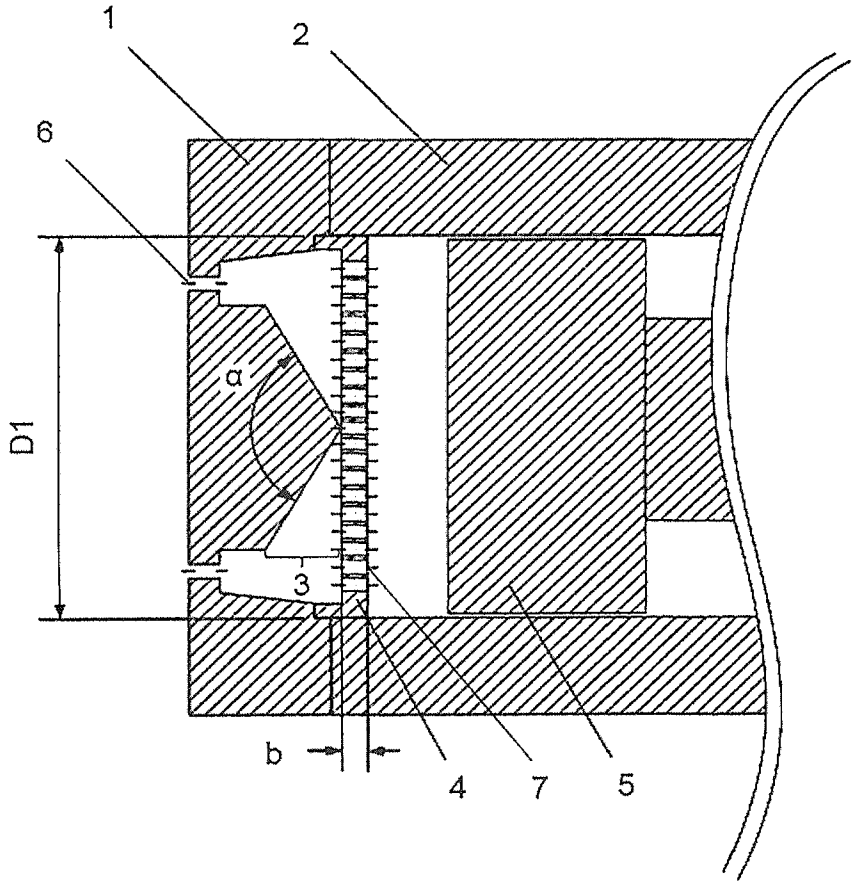
[図1]



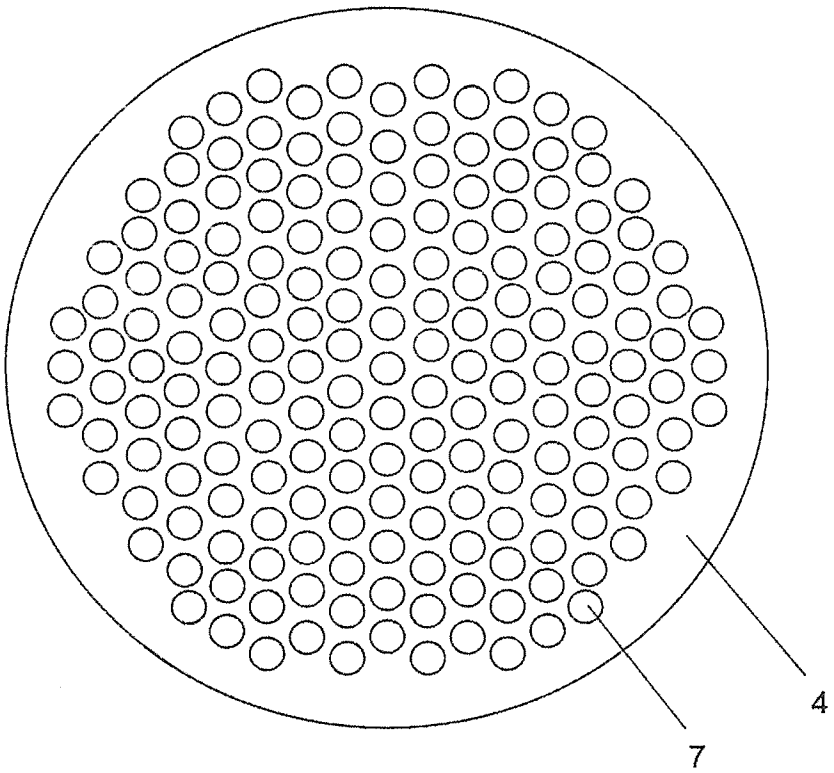
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/006133

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J37/00(2006.01)i, *B01J27/199*(2006.01)i, *B01J37/04*(2006.01)i, *B28B3/26*(2006.01)i, *C07C51/25*(2006.01)i, *C07C57/055*(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)
B01J21/00-38/74, B28B3/20-3/26, B29C47/30, B29B47/68, B29C47/70, C07C51/25, C07C57/055, 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	1996-2017
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 A	JP 8-276487 A (Corning Inc.), 22 October 1996 (22.10.1996), claims; paragraphs [0020] to [0025]; examples; fig. 1, 2 & US 5552102 A claims; column 4, lines 11 to 65; examples; fig. 1, 2 & EP 716909 A1 & DE 69521668 T2 & BR 9505905 A & ES 2160658 T3	1-8 9-15
Y A	WO 2008/093571 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 07 August 2008 (07.08.2008), paragraphs [0014], [0022]; fig. 1 & US 2009/0285924 A1 paragraphs [0019], [0027]; fig. 1 & EP 2127835 A1 & CN 101610883 A	1-8 9-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 April 2017 (07.04.17)	18 April 2017 (18.04.17)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/006133

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-132624 A (JGC Catalysts and Chemicals Ltd.), 08 July 2013 (08.07.2013), claims 10 to 12; paragraph [0042] & WO 2013/099253 A1 & CN 104023840 A & KR 10-2014-0103126 A	3,4
A	JP 2012-130919 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 12 July 2012 (12.07.2012), claim 1; paragraphs [0011] to [0012], [0032] (Family: none)	1-15
A	JP 2003-93882 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 02 April 2003 (02.04.2003), claims 1, 8, 11; paragraphs [0012], [0017] to [0019] (Family: none)	1-15
A	JP 4-278325 A (Kobe Steel, Ltd.), 02 October 1992 (02.10.1992), claim 1; fig. 1 (Family: none)	1-15
A	JP 2010-23464 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 04 February 2010 (04.02.2010), claim 1; paragraphs [0033] to [0035] & US 2010/0022735 A1 claim 1; paragraphs [0047] to [0049] & DE 102009034388 A1 & CN 101633234 A	1-15

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／００６１３３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J37/00(2006.01)i, B01J27/199(2006.01)i, B01J37/04(2006.01)i, B28B3/26(2006.01)i, C07C51/25(2006.01)i, C07C57/055(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J21/00-38/74, B28B3/20-3/26, B29C47/30, B29B47/68, B29C47/70, C07C51/25, C07C57/055, C07B61/00,

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７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 A	JP 8-276487 A（コーニング　インコーポレイテッド）1996.10.22, 特許請求の範囲，［００２０］－［００２５］，実施例，図１，２ & US 5552102 A, claims, 4欄11行-65行, EXAMPLE, FIGS.1,2 & EP 716909 A1 & DE 69521668 T2 & BR 9505905 A & ES 2160658 T3	1-8 9-15
Y A	WO 2008/093571 A1（日本碍子株式会社）2008.08.07, ［００１４］，［００２２］，図１ & US 2009/0285924 A1, [0019], [0027], FIG.1 & EP 2127835 A1 & CN 101610883 A	1-8 9-15

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０７．０４．２０１７	１８．０４．２０１７

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

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　９４３９
安齋　美佐子
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
Y	JP 2013-132624 A（日揮触媒化成株式会社）2013.07.08, 請求項１０－１２，［００４２］ & WO 2013/099253 A1 & CN 104023840 A & KR 10-2014-0103126 A	3,4
A	JP 2012-130919 A（三菱レイヨン株式会社）2012.07.12, 請求項１，［００１１］－［００１２］，［００３２］ （ファミリーなし）	1-15
A	JP 2003-93882 A（三菱レイヨン株式会社）2003.04.02, 請求項１，８，１１，［００１２］，［００１７］－［００１９］ （ファミリーなし）	1-15
A	JP 4-278325 A（株式会社神戸製鋼所）1992.10.02, 請求項１，図１（ファミリーなし）	1-15
A	JP 2010-23464 A（住友化学株式会社）2010.02.04, 請求項１，［００３３］－［００３５］ & US 2010/0022735 A1, claim 1, [0047]-[0049] & DE 102009034388 A1 & CN 101633234 A	1-15