

(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
2011 年 4 月 14 日(14.04.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/043157 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 27/186 (2006.01) B01J 37/00 (2006.01)
B01J 27/057 (2006.01) B01J 37/04 (2006.01)
B01J 27/185 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/065635
- (22) 国際出願日: 2010 年 9 月 10 日(10.09.2010)
- (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 2009-235560 2009 年 10 月 9 日(09.10.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイヤニトリックス株式会社(Dia-Nitrix Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1050014 東京都港区芝一丁目 6 番 1 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮氣 健一(MIYAKI Kenichi) [JP/JP]; 〒2300053 神奈川県横浜市鶴見区大黒町 1 0 番 1 号 ダイヤニトリックス株式会社技術研究所内 Kanagawa (JP). 柳田 元男(YANAGITA Motoo) [JP/JP]; 〒2300053 神奈川県横浜市鶴見区大黒町 1 0 番 1 号 ダイヤニトリックス株式会社技術研究所内 Kanagawa (JP). 渡辺 博一(WATANABE Hirokazu) [JP/JP]; 〒2300053 神奈川県横浜市鶴見区大黒町 1 0 番 1 号 ダイヤニトリックス株式会社技術研究所内 Kanagawa (JP). 烏田 隆志(KARASUDA Takashi) [JP/JP]; 〒2300053 神奈川県横浜市鶴

見区大黒町 1 0 番 1 号 ダイヤニトリックス株式会社技術研究所内 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, 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, IS, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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: PROCESS FOR PRODUCTION OF COMPOSITE OXIDE CATALYST

(54) 発明の名称: 複合酸化物触媒の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a process for producing a composite oxide catalyst, which comprises the steps of: preparing an aqueous slurry comprising at least iron and antimony and composed of a liquid phase and a solid phase; drying the aqueous slurry to produce a dried material; and burning the dried material. The process is characterized in that, in the aqueous slurry, precipitated particles each having a particle diameter of not smaller than 1 μm and smaller than 10 μm and precipitated particles each having a particle diameter of not smaller than 10 μm and smaller than 150 μm make up 40 to 90 vol% and 10 to 60 vol%, respectively, of precipitated particles each having a particle diameter of not less than 1 μm and less than 150 μm .

(57) 要約: 少なくとも鉄と、アンチモンとを含み、液相と固相とからなる水性スラリーを調製する工程と、この水性スラリーを乾燥して乾燥物を得る工程と、得られた乾燥物を焼成する工程とを有する、複合酸化物触媒の製造方法において、この水性スラリー中に含まれる、粒子径が 1 μm 以上 150 μm 未満の沈殿粒子のうち、粒子径が 1 μm 以上 10 μm 未満の沈殿粒子の割合が 40 ~ 90 体積%、粒子径が 10 μm 以上 150 μm 未満の沈殿粒子の割合が 10 ~ 60 体積%であることを特徴とする複合酸化物触媒の製造方法。

WO 2011/043157 A1

明 細 書

発明の名称： 複合酸化物触媒の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、少なくとも鉄およびアンチモンを含有する複合酸化物触媒の製造方法に関する。

本願は、２００９年１０月９日に、日本に出願された特願２００９－２３５５６０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] アンチモン含有複合酸化物触媒は、有機化合物の酸化反応によるアルデヒド類や不飽和酸の製造、アンモ酸化反応によるニトリル類や青酸の製造に適する触媒として広く知られている。特にアンチモン含有複合酸化物触媒はアンモ酸化反応に有用であり、例えば、プロピレンのアンモ酸化反応によるアクリロニトリル製造やメタノールのアンモ酸化反応による青酸製造等に用いられている。

従来、酸化反応およびアンモ酸化反応に用いられる触媒に関しては多くの検討がなされ、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、コバルト、ニッケルよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との複合酸化物触媒が開示されている。

これらの触媒の改良検討も精力的に行われており、例えば、特許文献２～１１には鉄、アンチモンにテルル、バナジウム、タングステン、モリブデン、リン等を添加した触媒が開示されている。

さらに触媒調製法の改良によって目的生成物収率を向上させる検討も続けられている。例えば、特許文献１２～１６にはアンチモンと多価金属化合物を含むスラリーのｐＨを調整する方法やスラリーを加熱処理する方法等が開示されている。

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58－145617号公報
特許文献8：特開平1－257125号公報
特許文献9：特開平3－26342号公報
特許文献10：特開平4－118051号公報
特許文献11：特開2001－114740号公報
特許文献12：特公昭47－18722号公報
特許文献13：特開昭49－40288号公報
特許文献14：特開昭52－14090号公報
特許文献15：特開昭60－137438号公報
特許文献16：特開平1－265068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、これら従来技術における触媒は、目的生成物の収率向上においてある程度の効果は見られるものの、いまだ十分ではなく、工業的見地から更なる改良が望まれていた。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、高収率で目的生成物を製造できる複合酸化物触媒の製造方法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] 本発明の複合酸化物触媒の製造方法は、少なくとも鉄と、アンチモンとを含み、液相と固相とからなる水性スラリーを調製する工程と、前記水性スラリーを乾燥して乾燥物を得る工程と、得られた乾燥物を焼成する工程とを有する、複合酸化物触媒の製造方法において、前記水性スラリー中に含まれる

、粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $150\text{ }\mu\text{m}$ 未満の沈殿粒子のうち、粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満の沈殿粒子の割合が $40\sim 90$ 体積%、粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $150\text{ }\mu\text{m}$ 未満の沈殿粒子の割合が $10\sim 60$ 体積%であることを特徴とする。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、高収率で目的生成物を製造できる複合酸化物触媒が得られる。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の複合酸化物触媒の製造方法（以下、「本発明の触媒製造方法」ということがある。）は、少なくとも鉄と、アンチモンとを含み、液相と固相とからなる水性スラリーを調製する工程（水性スラリー調製工程）と、前記水性スラリーを乾燥して乾燥物を得る工程（乾燥工程）と、得られた乾燥物を焼成する工程（焼成工程）とを有し、前記水性スラリー中に含まれる、粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $150\text{ }\mu\text{m}$ 未満の沈殿粒子のうち、粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満の沈殿粒子の割合が $40\sim 90$ 体積%、粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $150\text{ }\mu\text{m}$ 未満の沈殿粒子の割合が $10\sim 60$ 体積%であることを特徴とする。

[0009] 本発明の触媒製造方法では、まず水性スラリー調製工程において、鉄、アンチモン等の触媒を構成する成分の原料を混合して液相と固相からなる水性スラリーを調製する。次いで、乾燥工程において、得られた水性スラリーを乾燥して乾燥物を得る。

本発明者らは鋭意検討した結果、前記乾燥工程に供する水性スラリー中の沈殿粒子の粒子径を特定の範囲に制御することで、高収率で目的生成物を製造できる触媒が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、前記乾燥工程に供する水性スラリー中に含まれる、粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $150\text{ }\mu\text{m}$ 未満の沈殿粒子のうち、粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満の沈殿粒子の割合の下限を 40 体積%、好ましくは 45 体積%、上限を 9

0体積%、好ましくは85体積%とする。また、粒子径が $10\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 未満の沈殿粒子の割合の下限を10体積%、好ましくは15体積%、上限を60体積%、好ましくは55体積%とする。

[0011] 前記粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 未満の沈殿粒子のうち、粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満の沈殿粒子の割合が上記下限より少ない場合や、粒子径が $10\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 未満の沈殿粒子の割合が上記上限より多い場合、触媒活性や目的生成物の収率が低下する。また、得られる触媒のかさ密度や粒子強度が低下するなど物性面で問題となる場合もある。さらに、粒子径の大きな粒子が極端に多い場合には、水性スラリーを送液する際に、送液ライン内に沈殿粒子が沈降する等の問題も発生しやすくなる。

[0012] 前記粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 未満の沈殿粒子のうち、粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満の沈殿粒子の割合が上記上限より多い場合や、粒子径が $10\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 未満の沈殿粒子の割合が上記下限より少ない場合、目的生成物の収率が低下する。特に反応圧力を高めた条件下で反応する場合に、目的生成物の収率の低下が顕著となる。

[0013] 前記乾燥工程に供する水性スラリー中に、粒子径が $150\mu\text{m}$ 以上の過大な沈殿粒子が存在すると、目的生成物の収率が低下したり、得られる触媒のかさ密度や粒子強度が低下したりすることがある。また、前記水性スラリーを送液する際に、送液ライン内に沈殿粒子が沈降する等の問題も発生しやすくなる。従って、前記水性スラリー中に、粒子径が $150\mu\text{m}$ 以上の過大な沈殿粒子が存在する場合には、粉碎により微小化したり、濾過により除去したりすることが好ましい。粒子径が $150\mu\text{m}$ 以上の沈殿粒子の割合は、粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 未満の沈殿粒子に対して5体積%以下とすることが好ましく、3体積%以下とすることがさらに好ましい。

[0014] 粒子径が $1\mu\text{m}$ 未満の沈殿粒子については特に制限はない。例えば触媒原料として鉄およびアンチモンの他に、シリカ（シリカゾル）を用いた場合には、粒子径が $1\mu\text{m}$ 未満の沈殿粒子が多量に含まれやすくなるが、シリカゾルの添加量は得られる触媒の活性等を考慮して適宜調整すればよい。ただし

、シリカ以外の活性成分については、粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 未満の沈殿粒子が多量に含まれると目的生成物の収率が低下する、活性の制御が困難となるなどの問題が生じる場合がある。

[0015] 前記水性スラリー中の沈殿粒子の粒子径は、公知の任意の方法により測定することができる。測定法の例としては、レーザー回折法、動的光散乱法、遠心沈降法、電気的検知体法などをあげることができる。

[0016] 沈殿粒子の粒子径を制御する方法としては、以下に示す方法が挙げられる。

例えば、原料を分散または溶解させて溶液とし、前記溶液の混合により沈殿が生成する場合には、混合時の溶液の濃度、温度あるいは pH 等を特定の範囲とする方法が挙げられる。原料を固体のまま用いる場合には、固体原料の粒子径を粉碎等により制御する方法が挙げられる。この他、水性スラリーの攪拌強度や時間を調整することによっても沈殿粒子の粒子径を変化させることができる。

[0017] また、水性スラリーの熟成や加熱処理を行うことでも沈殿粒子の粒子径を制御できる。また、ホモジナイザーやファインミル等を用いて水性スラリー中の固体粒子を微粒化処理したり、水性スラリーを超音波処理したりするなどの方法も有効である。ただし、微粒化処理を過度に行うと、粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 未満の沈殿粒子の割合が必要以上に多くなるおそれがある。また、シリカ以外の活性成分については粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 未満の沈殿粒子が多くなることも好ましくない。従って、沈殿粒子が過度に粉碎されるのを防ぐためには、沈殿粒子の粒子径を適宜測定しながら微粒化処理を行うのが好ましい。

[0018] 前記水性スラリー調製工程においては、上記の水性スラリー中の沈殿粒子の粒子径に係る要件を満たしていれば、他の要件については特に制限はなく、公知の調製方法から適宜選択して用いることができる。

[0019] 前記水性スラリーの調製に用いる触媒原料につい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、組み合わせて使用してもよい。

[0020] 前記鉄成分の原料としては、例えば、酸化第一鉄、酸化第二鉄、硝酸第一鉄、硝酸第二鉄、硫酸鉄、塩化鉄、鉄有機酸塩および水酸化鉄等を用いることができるほか、金属鉄を加熱した硝酸に溶解して用いてもよい。

[0021] 前記アンチモン成分の原料としては、例えば、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。

[0022] 前記触媒原料としては、上述した鉄およびアンチモン以外に、例えばシリカを併用するのが好ましい。

前記シリカ成分の原料としてはシリカゾルが好ましく、市販のものから適宜選択して用いることができる。

前記シリカゾルにおけるシリカ粒子の大きさは特に制限されないが、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。前記シリカゾルは、シリカ粒子の大きさが均一のものでもよく、数種類の大きさのシリカ粒子が混ざったものでもよい。また、平均粒子やpHなどの異なる複数種のシリカゾルを混合して用いてもよい。

[0023] 本発明の触媒製造方法により製造しようとする鉄、アンチモンを含有する複合酸化物触媒は、上述した鉄、アンチモン、シリカ以外の他の触媒成分を含有してもよい。前記複合酸化物触媒が他の触媒成分を含有する場合、前記他の触媒成分の原料としては、この触媒成分の酸化物、あるいは強熱することにより酸化物になり得る塩化物、硫酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩、炭酸塩、水酸化物、有機酸塩、酸素酸、酸素酸塩、ヘテロポリ酸、ヘテロポリ酸塩またはそれらの混合物等を用いることができる。

[0024] これらの原料化合物を、水性媒体中で固体、溶液または水性スラリーなどの状態で混合し、目的とする水性スラリーを得る。前記水性媒体としては水、硝酸等を挙げることができる。

上記水性スラリー中には、必ずしも触媒を構成する全ての元素を含有して

いる必要はなく、前記水性スラリーに含有されていない元素の原料は乾燥工程までに各工程で添加してもよく、乾燥後の触媒に含浸する等の方法により添加してもよい。

[0025] 次に、乾燥工程において前記水性スラリーを乾燥する。これにより、乾燥物（触媒前駆体）を得る。

乾燥の方法については特に制限はなく、公知の方法から適宜選択して用いることができる。

本発明の触媒製造方法により製造される複合酸化物触媒は、流動層触媒として用いるのが好適であるが、その場合には噴霧乾燥により球状の粒子とすることが好ましい。前記噴霧乾燥の際には、加圧ノズル式、二流体ノズル式、回転円盤式などの噴霧乾燥器が用いられる。

[0026] 前記噴霧乾燥に際して、噴霧乾燥器の乾燥室内に流通させる熱風の温度は、乾燥室内への導入口付近における温度の下限は、好ましくは 130°C 、さらに好ましくは 140°C であり、上限は、好ましくは 400°C 、さらに好ましくは 380°C である。また、前記乾燥室出口付近における温度の下限は、好ましくは 100°C 、さらに好ましくは 110°C であり、上限は、好ましくは 250°C 、さらに好ましくは 230°C である。更には、前記導入口付近における温度と前記乾燥室出口付近における温度との差が、 $20\sim 250^{\circ}\text{C}$ に保たれていることが好ましく、 $30\sim 230^{\circ}\text{C}$ に保たれていることがより好ましい。

上記の各温度が所定の範囲外である場合には、得られる触媒の活性や目的生成物の収率が低下したり、触媒粒子のかさ密度、粒子強度が低下したりする等の問題が生じるおそれがある。

[0027] また、得られる触媒の粒径は $5\sim 200\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、 $10\sim 180\mu\text{m}$ の範囲であることがより好ましい。得られる触媒の粒径分布を所望の範囲とするためには、前記噴霧乾燥の条件を適宜調整すればよい。

[0028] 次に、焼成工程において前記乾燥物（触媒前駆体）を焼成し、少なくとも

鉄およびアンチモンを含む複合酸化物触媒を得る。前記焼成工程により、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。

本発明においては、焼成を2回以上に分けて実施することが好ましい。焼成を2回以上に分けて行うことで、目的生成物収率が向上する場合がある。

最後に実施する焼成を最終焼成、最終焼成に先立って実施する焼成を仮焼成とすると、最終焼成の温度の下限は好ましくは550℃、さらに好ましくは570℃、上限は好ましくは1100℃、さらに好ましくは1000℃である。最終焼成の温度が下限より低い場合には十分な触媒性能が発現せず、目的生成物の収率が低下するおそれがある。逆に最終焼成の温度が上限より高い場合には、目的生成物の収率が低下したり、触媒の活性が低下したりするおそれがある。また、最終焼成の温度が上限値より高い場合には、アンモ酸化反応においてはアンモニア燃焼性が著しく増大し、アンモニア原単位が低下する場合があります。好ましくない。

[0029] 前記最終焼成の時間の下限は、好ましくは0.1時間であり、さらに好ましくは0.5時間である。前記最終焼成の時間が下限より短い場合には、十分な触媒性能が発現せず、目的生成物の収率が低下するおそれがある。前記最終焼成の時間の上限は、特に制限はないが、必要以上に時間を延長しても得られる効果は一定以上とはならないため、通常20時間以内である。

[0030] 一方、前記仮焼成の温度の下限は好ましくは160℃、さらに好ましくは180℃、上限は好ましくは520℃、さらに好ましくは500℃である。また、前記仮焼成の温度は、前記最終焼成の温度よりも50～400℃低い温度とするのが好ましい。

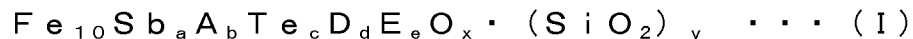
前記仮焼成の時間の下限は、好ましくは0.1時間であり、さらに好ましくは0.5時間である。前記仮焼成の時間が下限より短い場合には、十分な触媒性能が発現せず、目的生成物の収率が低下するおそれがある。前記仮焼成の時間の上限は、特に制限はないが、必要以上に時間を延長しても得られる効果は一定以上にはならないため、通常20時間以内である。

[0031] 前記最終焼成、前記仮焼成には汎用の焼成炉を用いることができる。本発

明の触媒製造方法により製造される複合酸化物触媒が流動層触媒である場合には、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。

前記最終焼成、前記仮焼成の際に用いるガス雰囲気は、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いが、空気を用いるのが便利である。

[0032] 本発明の触媒製造方法により製造される複合酸化物触媒は、下記一般式（I）で示される組成であることが好ましい。



[0033] 上記一般式（I）中、Fe、Sb、Te、およびOはそれぞれ鉄、アンチモン、テルル、および酸素を表す。Aはバナジウム、モリブデンおよびタングステンからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素；Dはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタン、ジルコニウム、ニオブ、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、銀、亜鉛、ホウ素、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、スズ、鉛、リン、ヒ素およびビスマスからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素；E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；SiO₂はシリカを表す。

符号a、b、c、d、e、xおよびyは原子比を表す。aの下限は好ましくは3、さらに好ましくは5であり、上限は好ましくは100、さらに好ましくは90である。bの下限は好ましくは0.1、さらに好ましくは0.2であり、上限は好ましくは15、さらに好ましくは14である。cの下限は0であり、上限は好ましくは12、さらに好ましくは10である。dの下限は0であり、上限は好ましくは50、さらに好ましくは40である。eの下限は0であり、上限は好ましくは5、さらに好ましくは4.5である。yの下限は好ましくは10、さらに好ましくは20であり、上限は200、さらに好ましくは180である。xはシリカを除く前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子数である。

[0034] 触媒の組成は、ICP（誘導結合高周波プラズマ）発光分析法、蛍光X線

分析法、原子吸光分析法等により元素分析を行うことにより確認できる。著しく揮発性の高い元素を用いない場合は、触媒製造時に用いた各原料の仕込み量から算出しても差し支えない。

- [0035] 本発明の触媒製造方法により製造される複合酸化物触媒の組成が上記一般式（I）の範囲外である場合には、目的生成物の収率が低下したり、得られる触媒の性状が好ましいものでなくなったりするなど、本発明の効果が十分に発現されない場合がある。

触媒組成を前記一般式（I）の範囲内とするためには、例えば、前記水性スラリー調製工程における各原料の添加量や、前記水性スラリー調製工程後から乾燥までの各工程で添加する原料の添加量を適宜選択すればよい。また、乾燥後の触媒に含浸する等の方法により触媒を製造する場合には、前記含浸等により添加される原料の添加量を適宜選択すればよい。

- [0036] 本発明の触媒製造方法により製造される複合酸化物触媒は、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（例えば特開平4-118051号公報等参照）、 FeSbO_4 が最も一般的である。アンチモン酸鉄は、X線回折法によりその結晶相の存在を確認することができる。

なお、本明細書において、「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たものを含むものとする。

- [0037] アンチモン酸鉄を結晶相として含有する複合酸化物触媒を調製するには、少なくとも鉄成分原料、アンチモン成分原料および硝酸イオンを含む水性スラリーのpHを7以下に調整した後、加熱処理を行えばよい。

加熱処理に供する前記水性スラリーのpHの上限は、好ましくは6、さらに好ましくは5である。前記スラリーのpHが上記の上限を超える場合、前記水性スラリー中で鉄成分が水酸化物等の形態で沈降し、アンチモン酸鉄の生成反応が進行しない、あるいは反応速度が著しく遅くなり現実的でない。

前記水性スラリーのpHの下限は特に限定されないが、pHを1以上、特に好ましくは1.2以上とすることで、アンチモンの硝酸酸化反応を促進す

ることができ好適である。

- [0038] 前記 pH を調整した水性スラリーを加熱処理する際の加熱処理温度の下限は 60℃、好ましくは 70℃、さらに好ましくは 80℃である。前記加熱処理温度が上記の下限未満では、アンチモン酸鉄の生成反応が進行しない、あるいは反応速度が著しく遅くなり現実的でない。

前記加熱処理温度の上限は特に制限はなく、前記スラリーの状圧における沸点以下、例えば 120℃以下で行われるのが一般的である。必要により、前記水性スラリーは、加圧下 120℃以上の温度で加熱処理を行うこともできる。

- [0039] また、加熱処理時間の下限は特に制限されないが、加熱処理時間が短すぎるとアンチモン酸鉄の生成反応が完結せず、得られる触媒の物性や活性が不良となる恐れがある。そのため、前記加熱処理時間の下限は 30 分以上とするのが好ましく、さらに好ましくは 60 分以上である。

前記加熱処理時間の上限は特に制限はないが、必要以上に長時間の処理を行っても得られる触媒の性能は向上しないことから通常は 10 時間以内である。

- [0040] 本発明の触媒製造方法によれば、水性スラリー中の沈殿粒子の粒子径を特定の範囲に制御することで、高収率で目的生成物を製造できる複合酸化物触媒が得られる。この複合酸化物触媒は、有機化合物のアンモ酸化反応によるニトリル類等の製造に好適に利用できる。前記複合酸化物触媒は、アンモ酸化反応の中でもプロピレンのアンモ酸化反応によるアクリロニトリルの製造、並びにメタノールのアンモ酸化反応によるシアン化水素の製造に好適である。特に、前記複合酸化物触媒は、アクリロニトリルの製造に用いた場合に、高いアクリロニトリル収率が得られ好ましい。

- [0041] なお、本発明により製造される複合酸化物触媒をプロピレンのアンモ酸化反応によるアクリロニトリルの製造に用いる場合には、上記一般式 (I) において、 c の下限は 0.1 とすることが好ましく、0.3 とすることがさらに好ましい。

[0042] 本発明により製造される複合酸化物触媒を用い、有機化合物のアンモ酸化反応によるニトリル類等の製造を行うには、流動層反応器を用いることが好ましい。前記ニトリル類等の製造は、流動層反応器に複合酸化物触媒を充填し、触媒層に、原料有機化合物、アンモニアおよび酸素を含有する原料ガスを供給することにより実施できる。

[0043] 原料ガスとしては、特に限定されないが、有機化合物／アンモニア／酸素が1／1.1～1.5／1.5～3（モル比）の範囲の原料ガスが好ましい。

酸素源としては空気を用いるのが便利である。原料ガスは水蒸気、窒素、二酸化炭素等の不活性ガスや、飽和炭化水素等で希釈して用いてもよく、また酸素濃度を高めて用いてもよい。

アンモ酸化反応の反応温度は370～500℃、反応圧力は常圧から500kPaの範囲内が好ましい。

見掛けの接触時間は、0.1～20秒であることが好ましい。

実施例

[0044] 以下、本発明を実施例、比較例により具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

下記の実施例および比較例中の「部」は質量部を意味する。

なお、実施例および比較例で得られた触媒の組成は、触媒の製造に用いた各原料の仕込み量から求めた。

また、水性スラリー中の沈殿粒子の粒子径の測定、および各例で得られた触媒の活性試験は、以下の手順で実施した。

[0045] [粒子径の測定]

水性スラリーを所定の濃度で水媒体中に分散させ、レーザー回折式粒度分布測定装置（ベックマン・コールター社製 LS13320）を用い、約1分間循環させた後に測定を行い、体積基準の粒度分布を得た。得られた粒度分布の測定値から粒子径を算出した。測定条件を下記に示す。

・ポンプスピード：70、

- ・分散媒：水、
- ・分散媒屈折率：1.333、
- ・使用光学モデル：ガーネット、
- ・PIDS (Polarization Intensity Differential Scattering) 相対濃度：40～60%。

[0046] [触媒の活性試験]

触媒の活性を評価するため、下記の要領でプロピレンのアンモ酸化反応によるアクリロニトリルの製造を行った。

触媒流動部の内径が55mm、高さが2000mmである流動層反応器に、触媒と原料ガスの見掛け接触時間が表2の通りとなるように触媒を充填した。その際の接触時間は下記の式により求めた。

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

[0047] 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 : 2.3 (モル比) である原料ガスを、ガス線速度17cm/秒で触媒層に送入了。反応圧力は200kPa、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、反応開始から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およびアクリロニトリル収率は下記の式により求めた。

プロピレン転化率 (%) = { (供給したプロピレンの炭素質量 - 未反応プロピレンの炭素質量) / 供給したプロピレンの炭素質量 × 100 }

アクリロニトリル収率 (%) = (生成したアクリロニトリルの炭素質量 / 供給したプロピレンの炭素質量) × 100

[0048] 各実施例および比較例で得られた触媒の組成を表1に示す。表1中の数値は、各元素の原子比を示す。

また、各実施例および比較例において、乾燥工程に供した水性スラリー中に含まれる、粒子径が1μm以上150μm未満の沈殿粒子のうち、粒子径が1μm以上10μm未満の沈殿粒子の割合、粒子径が10μm以上150

μm 未満の沈殿粒子の割合、焼成工程における最終焼成条件（温度、時間）、および活性試験の条件とその結果を表2に示す。

[0049] [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4000部に銅粉末70.4部を溶解した。この溶液に純水3700部を添加してから60℃に加熱し、電解鉄粉309.4部、テルル粉末155.5部を少量ずつ添加し、溶解した（A液）。

別途、純水2000部にパラタングステン酸アンモニウム72.3部を溶解した溶液（B液）、純水50部にパラモリブデン酸アンモニウム19.6部を溶解した溶液（C液）を各々調製した。

次いで、回転数250rpmで攪拌しながらA液に20質量%シリカゾル9985部、三酸化アンチモン粉末2018.6部、B液、C液を順次添加して水性スラリーを得た。

回転数250rpmで攪拌を続けながら、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2.2に調整し、得られた水性スラリーを還流下、98℃で3時間加熱処理した。

加熱処理後の水性スラリーを80℃まで冷却し、硝酸ニッケル161.1部、85質量%リン酸12.8部、ホウ酸34.3部を順次添加した。

得られた水性スラリーを、水性スラリー中の $1\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 未満の沈殿粒子のうち、粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満の沈殿粒子の割合が62体積%、粒子径が $10\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 未満の沈殿粒子の割合が38体積%となるまで、ホモジナイザーを用いて微粒化処理を行った。

微粒化処理後の水性スラリーを、噴霧乾燥器により、乾燥空気の温度を乾燥器入口で330℃、乾燥器出口で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250℃で2時間、450℃で2時間焼成し、最終的に流動焼成炉を用いて800℃で3時間流動焼成して触媒を得た。

得られた触媒について、活性試験を実施した。

[0050] [実施例 2]

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 5200 部に銅粉末 53.9 部を溶解した。この溶液に純水 4000 部を添加してから 60℃に加熱し、電解鉄粉 473.5 部を少量ずつ添加し、溶解した。さらにこの溶液に硝酸マグネシウム 173.9 部、硝酸コバルト 49.3 部、硝酸カリウム 4.3 部を順次添加し、溶解した（D 液）。

別途、純水 2000 部にパラタングステン酸アンモニウム 88.5 部を溶解した溶液（E 液）、純水 100 部にパラモリブデン酸アンモニウム 59.9 部を溶解した溶液（F 液）、純水 100 部にメタバナジン酸アンモニウム 9.9 部を溶解した溶液（G 液）、純水 200 部にテルル酸 38.9 部を溶解した溶液（H 液）を各々調製した。

次いで、回転数 250 rpm で攪拌しながら、D 液に 20 質量%シリカゾル 10186 部、三酸化アンチモン粉末 1853.5 部、E 液、F 液を順次添加して水性スラリーを得た。

回転数 250 rpm で攪拌を続けながら、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 2.5 に調整し、得られた水性スラリーを還流下、98℃で 3 時間加熱処理した。

加熱処理後の水性スラリーを 80℃まで冷却し、G 液、H 液、ホウ酸 104.8 部を順次添加した。

得られた水性スラリーを、水性スラリー中の 1 μ m 以上 150 μ m 未満の沈殿粒子のうち、粒子径が 1 μ m 以上 10 μ m 未満の沈殿粒子の割合が 74 体積%、粒子径が 10 μ m 以上 150 μ m 未満の沈殿粒子の割合が 26 体積%となるまで、超音波処理を行った。

超音波処理後の水性スラリーを、噴霧乾燥器により、乾燥空気の温度を乾燥器入口で 330℃、乾燥器出口で 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 250℃で 2 時間、450℃で 2 時間焼成し、最終的に流動焼成炉を用いて 760℃で 3 時間流動焼成して触

媒を得た。

得られた触媒について、活性試験を実施した。

[0051] [実施例 3]

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 2100 部に銅粉末 74.0 部を溶解した。この溶液に純水 1800 部を添加してから 60℃に加熱し、電解鉄粉 162.5 部、テルル粉末 111.4 部を少量ずつ添加し、溶解した。さらにこの溶液に硝酸クロム 11.6 部、硝酸マンガン 16.7 部、オキシ硝酸ジルコニウム 38.9 部を順次添加し、溶解した（I 液）。

別途、純水 1500 部にパラタングステン酸アンモニウム 76.0 部を溶解した溶液（J 液）を調製した。

次いで、回転数 10 rpm で攪拌しながら、I 液に 20 質量%シリカゾル 8741 部、三酸化アンチモン粉末 2544.8 部、J 液を順次添加して水性スラリーを得た。

回転数 10 rpm で攪拌を続けながら、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 1.8 に調整し、得られた水性スラリーを還流下、98℃で 3 時間加熱処理した。

加熱処理後の水性スラリーを 80℃まで冷却し、85 質量%リン酸 16.8 部を添加した。

得られた水性スラリーを、回転数 10 rpm で攪拌しながら、室温で 48 時間熟成した。

熟成後の水性スラリーを、水性スラリー中の 1 μ m 以上 150 μ m 未満の沈殿粒子のうち、粒子径が 1 μ m 以上 10 μ m 未満の沈殿粒子の割合が 55 体積%、粒子径が 10 μ m 以上 150 μ m 未満の沈殿粒子の割合が 45 体積%となるまで、ホモジナイザーを用いて微粒化処理を行った。

微粒化処理後の水性スラリーを、噴霧乾燥器により、乾燥空気の温度を乾燥器入口で 330℃、乾燥器出口で 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 250℃で 2 時間、450℃で 2

時間焼成し、最終的に流動焼成炉を用いて730℃で3時間流動焼成して触媒を得た。

得られた触媒について、活性試験を実施した。

[0052] [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2800部に銅粉末87.0部を溶解した。この溶液に純水2500部を添加してから60℃に加熱し、電解鉄粉254.8部、テルル粉末87.3部を少量ずつ添加し、溶解した（K液）。

別途、純水1000部にパラタングステン酸アンモニウム47.6部を溶解した溶液（L液）、純水100部にパラモリブデン酸アンモニウム40.3部を溶解した溶液（M液）を調製した。

次いで、回転数250rpmで攪拌しながら、K液に20質量%シリカゾル10964部、三酸化アンチモン粉末1994.9部、L液、M液を順次添加して水性スラリーを得た。

回転数250rpmで攪拌を続けながら、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、98℃で3時間加熱処理した。

加熱処理後の水性スラリーを80℃まで冷却し、硝酸ニッケル66.3部、硝酸亜鉛27.1部、85質量%リン酸21.0部、ホウ酸14.1部を順次添加した。

得られた水性スラリーを、水性スラリー中の1μm以上150μm未満の沈殿粒子のうち、粒子径が1μm以上10μm未満の沈殿粒子の割合が58体積%、粒子径が10μm以上150μm未満の沈殿粒子の割合が42体積%となるまで、ホモジナイザーを用いて微粒化処理を行った。

微粒化処理後の水性スラリーを、噴霧乾燥器により、乾燥空気の温度を乾燥器入口で330℃、乾燥器出口で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250℃で2時間、450℃で2時間焼成し、最終的に流動焼成炉を用いて780℃で3時間流動焼成して触

媒を得た。

得られた触媒について、活性試験を実施した。

[0053] [比較例 1]

組成が実施例 1 と同一である触媒を、実施例 1 と同様の方法で製造した。

ただし、ホウ酸添加後の水性スラリーを、水性スラリー中の $1\ \mu\text{m}$ 以上 $150\ \mu\text{m}$ 未満の沈殿粒子のうち、粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 未満の沈殿粒子の割合が 94 体積%、粒子径が $10\ \mu\text{m}$ 以上 $150\ \mu\text{m}$ 未満の沈殿粒子の割合が 6 体積%となるまで、ホモジナイザーを用いて微粒化処理を行った。

得られた触媒について、活性試験を実施した。

[0054] [比較例 2]

組成が実施例 1 と同一である触媒を、下記の手順で製造した。

まず、63 質量%の硝酸 4000 部に銅粉末 70.4 部を溶解した。この溶液に純水 3700 部を添加してから 60°C に加熱し、電解鉄粉 309.4 部、テルル粉末 155.5 部を少量ずつ添加し、溶解した (N 液)。

別途、純水 2000 部にパラタングステン酸アンモニウム 72.3 部を溶解した溶液 (O 液)、純水 50 部にパラモリブデン酸アンモニウム 19.6 部を溶解した溶液 (P 液) を各々調製した。

次いで、回転数 $10\ \text{rpm}$ で攪拌しながら N 液に 20 質量%シリカゾル 9985 部、純水 10000 部、三酸化アンチモン粉末 2018.6 部、O 液、P 液を順次添加して水性スラリーを得た。

回転数 $10\ \text{rpm}$ で攪拌を続けながら、この水性スラリーに 10 質量%アンモニア水を滴下して、pH を 2.2 に調整し、得られた水性スラリーを還流下、 98°C で 3 時間加熱処理した。

加熱処理後の水性スラリーを 80°C まで冷却し、硝酸ニッケル 161.1 部、85 質量%リン酸 12.8 部、ホウ酸 34.3 部を順次添加した。

得られた水性スラリーの攪拌を停止し、室温で 24 時間熟成した。

熟成後の水性スラリー中の沈殿粒子の粒径分布を測定したところ、水性スラリー中の $1\ \mu\text{m}$ 以上 $150\ \mu\text{m}$ 未満の沈殿粒子のうち、粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以

上 10 μm 未満の沈殿粒子の割合が22体積%、粒子径が10 μm 以上150 μm 未満の沈殿粒子の割合が78体積%であった。

この水性スラリーを、噴霧乾燥器により、乾燥空気の温度を乾燥器入口で330℃、乾燥器出口で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250℃で2時間、450℃で2時間焼成し、最終的に流動焼成炉を用いて800℃で3時間流動焼成して触媒を得た。

得られた触媒について、活性試験を実施した。

[0055] [比較例3]

組成が実施例3と同一である触媒を、実施例3と同一の方法で製造した。

ただし、熟成後の水性スラリーの微粒化処理は行わなかった。

熟成後の水性スラリー中の沈殿粒子の粒径分布を測定したところ、水性スラリー中の1 μm 以上150 μm 未満の沈殿粒子のうち、粒子径が1 μm 以上10 μm 未満の沈殿粒子の割合が26体積%、粒子径が10 μm 以上150 μm 未満の沈殿粒子の割合が74体積%であった。

得られた触媒について、活性試験を実施した。

[0056] [比較例4]

組成が実施例3と同一である触媒を、下記の手順で製造した。

まず、63質量%の硝酸2100部に銅粉末74.0部を溶解した。この溶液に純水1800部を添加してから60℃に加熱し、電解鉄粉162.5部、テルル粉末111.4部を少量ずつ添加し、溶解した。さらにこの溶液に硝酸クロム11.6部、硝酸マンガン16.7部、オキシ硝酸ジルコニウム38.9部を順次添加し、溶解した（Q液）。

別途、純水1500部にパラタングステン酸アンモニウム76.0部を溶解した溶液（R液）を調製した。

次いで、回転数10rpmで攪拌しながら、Q液に20質量%シリカゾル8741部、三酸化アンチモン粉末2544.8部、R液を順次添加して水性スラリーを得た。

回転数10rpmで攪拌を続けながら、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1.8に調整し、得られた水性スラリーを還流下、98℃で3時間加熱処理した。

加熱処理後の水性スラリーを80℃まで冷却し、85質量%リン酸16.8部を添加した。

得られた水性スラリーを、水性スラリー中の1μm以上150μm未満の沈殿粒子のうち、粒子径が1μm以上10μm未満の沈殿粒子の割合が95体積%、粒子径が10μm以上150μm未満の沈殿粒子の割合が5体積%となるまで、ホモジナイザーを用いて微粒化処理を行った。

微粒化処理後の水性スラリーを、噴霧乾燥器により、乾燥空気の温度を乾燥器入口で330℃、乾燥器出口で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250℃で2時間、450℃で2時間焼成し、最終的に流動焼成炉を用いて730℃で3時間流動焼成して触媒を得た。

得られた触媒について、活性試験を実施した。

[0057]

[表1]

触媒組成（原子比）											
	Fe	Sb	A		Te	D				E	SiO ₂
実施例 1	10	25	Mo 0.2	W 0.5		Cu 2	Ni 1	P 0.2	B 1		60
実施例 2	10	15	Mo 0.4	W 0.4	V 0.1	Cu 1	Mg 0.8	Co 0.2	B 2	K 0.05	40
実施例 3	10	60	W 1			Cu 4	Cr 0.1	Mn 0.2	Zr 0.5	P 0.5	100
実施例 4	10	30	Mo 0.5	W 0.4		Cu 3	Ni 0.5	Zn 0.2	P 0.4	B 0.5	80
比較例 1	10	25	Mo 0.2	W 0.5		Cu 2	Ni 1	P 0.2	B 1		60
比較例 2	10	25	Mo 0.2	W 0.5		Cu 2	Ni 1	P 0.2	B 1		60
比較例 3	10	60	W 1			Cu 4	Cr 0.1	Mn 0.2	Zr 0.5	P 0.5	100
比較例 4	10	60	W 1			Cu 4	Cr 0.1	Mn 0.2	Zr 0.5	P 0.5	100

[0058]

[表2]

	水性スラリー中の沈殿粒子の粒子径分布		最終焼成条件		活性試験		
	1 μ m以上10 μ m未満 の沈殿粒子の割合 [体積%]	10 μ m以上150 μ m未満 の沈殿粒子の割合 [体積%]	焼成温度 [°C]	焼成時間 [時間]	接触時間 [sec.]	プロピレン 転化率 [%]	アクリロニトリル 収率 [%]
実施例 1	62	38	800	3	2.7	98.4	82.4
実施例 2	74	26	740	3	3.2	98.0	81.4
実施例 3	55	45	730	3	3.0	97.8	81.0
実施例 4	58	42	780	3	2.6	98.1	82.0
比較例 1	94	6	800	3	2.7	99.7	81.1
比較例 2	22	78	800	3	2.7	97.2	80.4
比較例 3	26	74	780	3	2.6	95.8	79.2
比較例 4	95	5	780	3	2.6	99.5	79.6

[0059] 表 2 から明らかなように、実施例 1 ～ 4 で得られた複合酸化物触媒は、いずれも高収率でアクリロニトリルを製造できた。

一方、比較例 1、2 で得られた複合酸化物触媒は、実施例 1 で得られた複合酸化物触媒と同じ組成であるにもかかわらず、実施例 1 に比べてアクリロニトリルの収率が低かった。

また、比較例 3、4 で得られた複合酸化物触媒は、実施例 3 で得られた複合酸化物触媒と同じ組成であるにもかかわらず、実施例 3 に比べてアクリロニトリルの収率が低かった。

産業上の利用可能性

[0060] 本発明によれば、高収率で目的生成物を製造できる複合酸化物触媒が得られる。従って、本願発明は産業上極めて有用である。

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも鉄と、アンチモンとを含み、液相と固相とからなる水性スラリーを調製する工程と、該水性スラリーを乾燥して乾燥物を得る工程と、得られた乾燥物を焼成する工程とを有する、複合酸化物触媒の製造方法において、

前記水性スラリー中に含まれる、粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 未満の沈殿粒子のうち、粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満の沈殿粒子の割合が $40\sim 90$ 体積%、粒子径が $10\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 未満の沈殿粒子の割合が $10\sim 60$ 体積%であることを特徴とする複合酸化物触媒の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/065635

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J27/186(2006.01)i, B01J27/057(2006.01)i, B01J27/185(2006.01)i,
B01J37/00(2006.01)i, B01J37/04(2006.01)i, B01J37/08(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)

B01J27/186, B01J27/057, B01J27/185, B01J37/00, B01J37/04, B01J37/08

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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	JP 06-285372 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 11 October 1994 (11.10.1994), claims 1 to 5; paragraph [0020] & US 5422328 A & EP 603836 A1 & DE 69318684 C & DE 69318684 D	1
A	JP 2002-306970 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 22 October 2002 (22.10.2002), claims 1 to 3; paragraph [0020] (Family: none)	1
A	JP 2004-268027 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 30 September 2004 (30.09.2004), claim 1; paragraph [0027] (Family: none)	1



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
26 November, 2010 (26.11.10)

Date of mailing of the international search report
07 December, 2010 (07.12.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/065635

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 2004-313992 A (Dia-Nitrix Co., Ltd.), 11 November 2004 (11.11.2004), claims 1, 2; paragraph [0027] & US 2006/0194693 A1 & EP 1634645 A1 & WO 2004/091776 A1 & KR 10-2005-0120802 A & CN 1774294 A & BRA PI0409407	1
A	JP 2003-24787 A (Rohm and Haas Co.), 28 January 2003 (28.01.2003), paragraphs [0044] to [0047] & US 6740620 B2 & US 2004/0176244 A1 & US 2005/0245761 A1 & US 2006/0052634 A1 & US 2007/0100155 A1 & EP 1254710 A2 & BR 201367 A & TW 240649 B & KR 10-2002-0082763 A & CN 1395996 A	1

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J27/186(2006.01)i, B01J27/057(2006.01)i, B01J27/185(2006.01)i, B01J37/00(2006.01)i, B01J37/04(2006.01)i, B01J37/08(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（I P C））

Int.Cl. B01J27/186, B01J27/057, B01J27/185, B01J37/00, B01J37/04, B01J37/08

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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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	JP 06-285372 A（三菱化成株式会社）1994. 10. 11, 請求項 1-5、【0020】 & US 5422328 A & EP 603836 A1 & DE 69318684 C & DE 69318684 D	1
A	JP 2002-306970 A（三菱レイヨン株式会社）2002. 10. 22, 請求項 1-3、 【0020】（ファミリーなし）	1
A	JP 2004-268027 A（三菱レイヨン株式会社）2004. 09. 30, 請求項 1、 【0027】（ファミリーなし）	1

☒ 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
2 6 . 1 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日
0 7 . 1 2 . 2 0 1 0

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）

安齋 美佐子

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

4 G

4 7 6 0

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 2004-313992 A (ダイヤニトリックス株式会社) 2004. 11. 11, 請求項 1, 2, 【0027】 & US 2006/0194693 A1 & EP 1634645 A1 & WO 2004/091776 A1 & KR 10-2005-0120802 A & CN 1774294 A & BRA PI0409407	1
A	JP 2003-24787 A (ローム アンド ハース カンパニー) 2003. 01. 28, 【0044】 ~ 【0047】 & US 6740620 B2 & US 2004/0176244 A1 & US 2005/0245761 A1 & US 2006/0052634 A1 & US 2007/0100155 A1 & EP 1254710 A2 & BR 201367 A & TW 240649 B & KR 10-2002-0082763 A & CN 1395996 A	1