

(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
2024年9月6日(06.09.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/181436 A1

(51) 国際特許分類:

B01J 23/888 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) C07C 253/24 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) C07C 255/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/007070

(22) 国際出願日: 2024年2月27日(27.02.2024)

(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 2023-032159 2023年3月2日(02.03.2023) JP
特願 2023-032139 2023年3月2日(02.03.2023) JP

(71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 三浦 正太 (MIURA, Shota); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 相木 彰太 (AIKI, Shota); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外 (INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 TMI 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

(54) Title: CATALYST, CATALYST PRODUCTION METHOD, AND ACRYLONITRILE PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 触媒、触媒の製造方法、アクリロニトリルの製造方法

(57) Abstract: Provided is an ammoxidation reaction catalyst comprising a carrier and a metal oxide carried by the carrier, wherein: the carrier contains silica; the metal oxide is represented by formula (1) $Mo_{12-c}Bi_aFe_bW_cCe_dX_eY_fZ_gRb_hO_i$ (in formula (1), X to Z and a to i are as defined in the description); the amount of the carrier is not more than 46.0 mass% with respect to the mass of the ammoxidation reaction catalyst; the value of $a+c+d$, which is calculated from the atom ratios of formula (1), is 0.21-1.82; and the value of $d/(a+d)$, which is calculated from the atom ratios of formula (1), is greater than 0.50 but not more than 0.90.

(57) 要約: 担体と、前記担体に担持された金属酸化物と、を含む、アンモ酸化反応触媒であって、前記担体はシリカを含み、前記金属酸化物は下記式(1): $Mo_{12-c}Bi_aFe_bW_cCe_dX_eY_fZ_gRb_hO_i$ (式(1)中、X~Z及びa~iは明細書に記載のとおりである。)で表され、前記担体の量は、前記アンモ酸化反応触媒の質量を基準として、46.0質量%以下であり、前記式(1)の原子比から算出される $a+c+d$ の値が0.21以上1.82以下であり、前記式(1)記載の原子比から算出される $d/(a+d)$ の値が0.50より大きく0.90以下である、アンモ酸化反応触媒。



WO 2024/181436 A1

明 細 書

発明の名称：

触媒、触媒の製造方法、アクリロニトリルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、触媒及びその製造方法、並びに前記触媒を用いたアクリロニトリルの製造方法に関する。

背景技術

[0002] アクリロニトリルの製造方法としては、触媒の存在下でプロピレン、アンモニア及び分子状酸素を反応させるアンモ酸化反応による製造方法が知られている。また、この反応において、アクリロニトリルの副生物としてアセトニトリルを得ることができる。

[0003] 上記反応において、良好なアクリロニトリル収率を達成するための触媒として、モリブデン、ビスマス及び鉄を主成分とし、他の金属元素も添加した酸化物触媒が数多く提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

[0004] 触媒は、高い触媒活性を確保するため、活性点である金属酸化物を微細粒子の状態担体上に担持させることが一般的である。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第6342091号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] プロピレンのアンモ酸化反応においては、主要生成物であるアクリロニトリルに加えて、副生されるアセトニトリルも産業上有益であり、アクリロニトリル及びアセトニトリルの高収率生産を求められる。上記特許文献1で開示された触媒は、初期のアクリロニトリル収率ならびに長期反応条件下における収率の安定性が大きく改善されているものの、アセトニトリル収率に関する記載はなく、両方の収率を十分に満足する触媒は現状得られていない。

[0007] 触媒は、長期反応条件下において、担体の焼結に伴う触媒の比表面積の低下や活性点である金属酸化物の凝集による活性点の減少によって、触媒活性が経時的に低下することが一般的に知られている。触媒活性が低下すると、プロピレンの転化反応が進行しにくくなり、結果的にアクリロニトリル収率の経時的な低下を誘発する。上記特許文献1で開示された触媒は、初期のアクリロニトリル収率ならびに長期反応条件下における収率の安定性が大きく改善されているものの、長期反応条件下における触媒活性の安定性については明記されておらず、高いアクリロニトリル収率及び触媒活性の安定性を両立できる性能としては未だ十分に満足できるものではない。

[0008] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、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際して、触媒のプロピレン活性を低下させることなく、長期反応条件下においてアクリロニトリル及びアセトニトリルを高収率で生産することができる触媒とその製造方法、及びその触媒を用いたアクリロニトリルの製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、特定の組成を有する金属酸化物と、特定の量のシリカ担体とを有する触媒を用いることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

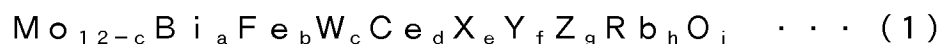
[0010] すなわち、本発明は以下のとおりである。

[1]

担体と、前記担体に担持された金属酸化物と、を含む、アンモ酸化反応触媒であって、

前記担体はシリカを含み、

前記金属酸化物は下記式(1)：



(式(1)中、

Xは、ニッケル、コバルト、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム、及びバリウムからなる群から選ばれる1種以上の元素であり、

Yは、クロム、ランタン、ネオジム、イットリウム、プラセオジム、サマリウム、アルミニウム、ガリウム、及びインジウムからなる群から選ばれる1種以上の元素であり、

Zは、カリウム及びセシウムからなる群から選ばれる1種以上の元素であり、

a～hは、以下の関係を満たし、

$$0.1 \leq a \leq 2.0、$$

$$0.1 \leq b \leq 3.0、$$

$$0.01 \leq c \leq 1.0、$$

$$0 < d \leq 3.0、$$

$$0 \leq e \leq 1.0、$$

$$0 \leq f \leq 3.0、$$

$$0 \leq g \leq 2.0、$$

$$0.1 \leq h \leq 0.2、$$

i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)

で表され、

前記担体の量は、前記アンモ酸化反応触媒の質量を基準として、46.0質量%以下であり、

前記式(1)記載の原子比から算出される $a + c + d$ の値が0.21以上1.82以下であり、

前記式(1)記載の原子比から算出される $d / (a + d)$ の値が0.50より大きく0.90以下である、アンモ酸化反応触媒。

[2]

前記式(1)記載の原子比から算出される c / d の値が0.0010以上0.75以下である、[1]に記載のアンモ酸化反応触媒。

[3]

前記式(1)記載の原子比から算出される c / h の値が0.050以上3

、 5 以下である、 [1] 又は [2] に記載のアンモ酸化反応触媒。

[4]

前記式 (1) 記載の c が 0. 0 1 以上 0. 5 5 以下であり、

前記式 (1) 記載の原子比から算出される $a + c + d$ の値が 0. 3 0 以上 1. 6 以下であり、

前記式 (1) 記載の原子比から算出される c / d の値が 0. 0 7 以上 0. 7 5 以下であり、

前記式 (1) 記載の原子比から算出される c / h の値が 0. 0 5 以上 3. 5 以下であり、

前記担体の量が、前記アンモ酸化反応触媒の質量を基準として、2 0. 0 質量%以上 4 6. 0 質量%以下である、 [1] ~ [3] のいずれかに記載のアンモ酸化反応触媒。

[5]

[1] ~ [4] のいずれかに記載のアンモ酸化反応触媒を製造する方法であって、

原料スラリーを調製する第一の工程、

該原料スラリーを噴霧乾燥して乾燥粒子を得る第二の工程、及び

該乾燥粒子を焼成する第三の工程、

を含む、アンモ酸化反応触媒の製造方法。

[6]

[1] ~ [4] のいずれかに記載のアンモ酸化反応触媒の存在下、プロピレンと、分子状酸素と、アンモニアと、を反応させる工程を含む、アクリロニトリル及び／又はアセトニトリルの製造方法。

[7]

[1] ~ [4] のいずれかに記載のアンモ酸化反応触媒の存在下、イソブテン又は 3 級アルコールと、分子状酸素と、アンモニアと、を反応させる工程を含む、(メタ)アクリロニトリル及び／又はアセトニトリルの製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明のアンモ酸化反応触媒を用いれば、プロピレンのアンモ酸化反応によるアクリロニトリルの製造に際して、触媒のプロピレン活性が低下することなく、長期にわたって高収率でアクリロニトリル及びアセトニトリルを生産することができる。

発明を実施するための形態

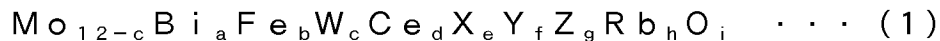
[0012] 次に本発明を実施するための形態を具体的に説明する。なお、本発明は下記実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で様々に変形して実施可能である。

[0013] <触媒>

本実施形態のアンモ酸化反応触媒は、
担体と、前記担体に担持された金属酸化物と、を含む、アンモ酸化反応触媒であって、

前記担体はシリカを含み、

前記金属酸化物は下記式（１）：



（式（１）中、

Xは、ニッケル、コバルト、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム、及びバリウムからなる群から選ばれる１種以上の元素であり、

Yは、クロム、ランタン、ネオジム、イットリウム、プラセオジム、サマリウム、アルミニウム、ガリウム、及びインジウムからなる群から選ばれる１種以上の元素であり、

Zは、カリウム及びセシウムからなる群から選ばれる１種以上の元素であり、

a～hは、以下の関係を満たし、

$$0.1 \leq a \leq 2.0,$$

$$0.1 \leq b \leq 3.0,$$

$$0.01 \leq c \leq 1.0 \text{ (好ましくは } 0.01 \leq c \leq 0.55 \text{)},$$

$$\begin{aligned}0 < d &\leq 3.0, \\0 &\leq e \leq 1.0, \\0 &\leq f \leq 3.0, \\0 &\leq g \leq 2.0, \\0.10 &\leq h \leq 0.20,\end{aligned}$$

i 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。）

で表され、

前記担体の量は、前記アンモ酸化反応触媒の質量を基準として、46.0質量％以下であり、

前記式（1）記載の原子比から算出される $a + c + d$ の値が0.21以上1.82以下であり、前記式（1）記載の原子比から算出される $d / (a + d)$ の値が0.50より大きく0.90以下である、アンモ酸化反応触媒である。

上記のように構成されているため、本実施形態のアンモ酸化反応触媒は、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際して、触媒のプロピレン活性が低下することなく、長期にわたって高収率でアクリロニトリル及びアセトニトリルを生産することができる。

[0014] [金属酸化物]

本実施形態のアンモ酸化反応触媒に含まれる金属酸化物は、モリブデン（Mo）、ビスマス（Bi）、鉄（Fe）、タングステン（W）、セリウム（Ce）、ルビジウム（Rb）を必須成分として含む。

[0015] モリブデンは、金属酸化物を形成させるための主要元素であり、プロピレンの吸着サイト及びアンモニアの活性化サイトとしての役割を担っている。

[0016] 前記式（1）中、a は、モリブデンとタングステンの総和12原子に対するビスマスの原子比を示す。ビスマスは、モリブデン、鉄、セリウムと複合酸化物を形成し、プロピレンの吸着反応場を形成させる元素となる。ビスマスが少ないとプロピレンの吸着反応場が失われ、プロピレンの活性並びにア

クリロニトリルの収率が下がる。また、多すぎるとプロピレンの分解活性が高まり、アクリロニトリルへの選択的反応が低下する傾向にある。以上の観点から、 a の適性範囲としては、 $0.1 \leq a \leq 2.0$ であり、好ましくは $0.15 \leq a \leq 1.0$ であり、より好ましくは $0.2 \leq a \leq 0.7$ である。

[0017] 前記式(1)中、 b は、モリブデンとタングステンの総和12原子に対する鉄の原子比を示す。鉄は、気相中の酸素を触媒に取り込み、触媒活性点に供給する役割を担っている。鉄は、プロピレンの吸着反応場において、触媒の還元、酸化能を促進する働きがあると推測される。プロピレンが、アンモ酸化される際に触媒中の格子酸素が消費され、触媒が還元作用を受ける。そのままの反応が続くと、触媒中の酸素がなくなり、アンモ酸化反応が進まなくなるとともに触媒が還元劣化する。そのため、気相中の酸素を触媒に取り込んで、触媒の還元劣化を抑える働きが必要となり、その役割を鉄が担うと推測される。また、その原子比は、少ないと十分に働かず、多いと、触媒の酸化能が高まることから、プロピレンの分解活性が高まり、アクリロニトリルへの選択率が低下する。以上の観点から、 b の適性範囲としては、 $0.1 \leq b \leq 3.0$ であり、好ましくは $0.5 \leq b \leq 2.5$ であり、より好ましくは $1.0 \leq b \leq 2.0$ である。

[0018] 前記式(1)中、 c は、モリブデンとタングステンの総和12原子に対するタングステンの原子比を示す。タングステンは、モリブデンと同様にアンモニアの吸着サイトとしての役割を担うほか、触媒中に形成される金属酸化物の結晶において、モリブデンサイトと同じサイトに置換し得る。金属酸化物中のタングステンの酸性度はモリブデンよりも強い傾向にあることが知られており、本実施形態のアンモ酸化触媒においても、モリブデン及びタングステンが複合化した反応点は、モリブデン単独の反応点に比べて、良好なプロピレン転化を発揮すると推察される。すなわち、タングステンを含有することで、触媒の活性を高めることができ、延いては触媒のアクリロニトリル収率及びアセトニトリル収率を高めることができると考えられる。一方で、タングステン由来の反応点は、生成したアクリロニトリル及びアセトニトリ

ルの分解も促進し得る。すなわち、触媒中のモリブデンに対するタングステンが多くなると、プロピレン活性は向上する傾向にあるが、アクリロニトリル及びアセトニトリルの選択率は低下する傾向にある。また、アンモ酸化反応は、通常400～500℃の温度で実施され、このような高温環境下では触媒からモリブデンから徐々に逃散してしまい、経時的な触媒性能の低下を誘発する原因となる。触媒中のタングステンの量が多くなると、モリブデンの逃散に伴い触媒中のタングステンに対するモリブデンの量が経時的に減少してしまい、プロピレン活性は経時的に向上するものの、アクリロニトリルへの選択率は経時的に低下する傾向にある。したがって、 c の値は、触媒の高いアクリロニトリル収率とアセトニトリル収率、及び触媒活性の長期安定性を同時に満足するための重要な因子である。以上の観点から、 c の適性範囲としては、 $0.01 \leq c \leq 1.0$ であり、好ましくは $0.01 \leq c \leq 0.70$ であり、より好ましくは $0.01 \leq c \leq 0.55$ であり、更に好ましくは $0.01 \leq c \leq 0.50$ である。

[0019] 前記式(1)中、 d は、モリブデンとタングステンの総和12原子に対するセリウムの原子比を示す。セリウムは、複合酸化物体の構造安定性を向上させる役割を担っている。触媒の熱安定性が低いと触媒粒子内部で金属元素の移動が生じ、性能低下に影響する可能性を有する。構造安定性の低いものとして、特に、ビスマスとモリブデンから成る複合金属酸化物（ビスマスモリブデート）が挙げられるが、セリウムは、このような複合金属酸化物の構造安定性を向上させる働きがある。 d の適性範囲としては、 $0 < d \leq 3.0$ であり、好ましくは $0.15 \leq d \leq 2.5$ であり、より好ましくは $0.2 \leq d \leq 2.0$ である。

[0020] 前記式(1)中、 e は、モリブデンとタングステンの総和12原子に対する元素Xの原子比を示す。元素Xは、適度の格子欠陥を有するモリブデートを形成し、酸素のバルク内移動を円滑にする役割を担っている。元素Xは、ニッケル、コバルト、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム、及びバリウムからなる群から選ばれる1種以上の元素であり、ニッケル、コ

バルト及びマグネシウムからなる群から選択される1種以上の元素であることが好ましく、ニッケル、コバルト及びマグネシウムからなる群から選択される2種以上の元素であることがより好ましい。 e の適性範囲としては、 $0 \leq e \leq 10$ 、0であり、好ましくは 3 、 $0 \leq e \leq 9$ 、0であり、より好ましくは 5 、 $0 \leq e \leq 8$ 、5である。なお、元素 X が複数の元素の組み合わせの場合には、 e の値は、複数の元素の原子比の合計を意味する。

[0021] 前記式(1)中、 f は、モリブデンとタングステンの総和12原子に対する元素 Y の原子比を示す。元素 Y は、鉄と同様に触媒における酸素の取り込みと供給の機能を担っている。元素 Y は、クロム、ランタン、ネオジム、イットリウム、プラセオジム、サマリウム、アルミニウム、ガリウム、及びインジウムからなる群からから選ばれる1種以上の元素であり、ランタン、ネオジム、プラセオジム、及びサマリウムからなる群から選ばれる1種以上の元素であることが好ましい。 f の適性範囲としては、 $0 \leq f \leq 3$ 、0であり、好ましくは 0 、 $2 \leq f \leq 2$ 、0であり、より好ましくは 0 、 $3 \leq f \leq 1$ 、5である。なお、元素 Y が複数の元素の組み合わせの場合には、 f の値は、複数の元素の原子比の合計を意味する。

[0022] 前記式(1)中、 g は、モリブデンとタングステンの総和12原子に対する元素 Z の原子比を示す。元素 Z は、カリウム及びセシウムからなる群から選ばれる1種以上の元素である。前記式(1)中、 h は、モリブデンとタングステンの総和12原子に対する Rb の原子比を示す。元素 Z 及びルビジウムは、触媒表面に存在する酸点を被覆することで、プロピレンやアクリロニトリル及びアセトニトリルの分解反応を抑制する役割を担っている。アクリロニトリルの選択性にも違いが見られ、カリウムよりもセシウムの方が好ましく、セシウムよりもルビジウムの方がより好ましい。 g の適性範囲としては、 $0 \leq g \leq 2$ 、0であり、好ましくは 0 、 $0.5 \leq g \leq 1$ 、0である。

また、 h の適性範囲としては、 0 、 $1 \leq h \leq 0$ 、2であり、好ましくは 0 、 $1 \leq h \leq 0$ 、19であり、さらに好ましくは 0 、 $1 \leq h \leq 0$ 、18である。なお、元素 Z が複数の元素の組み合わせの場合には、 g の値は、複数の元

素の原子比の合計を意味する。

[0023] 前記式(1)中、 i は、モリブデンとタングステンの総和12原子に対する酸素の原子比を示し、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。

[0024] 本実施形態のアンモ酸化反応触媒において、ビスマスの原子比 a とセリウムの原子比 d の関係は、アクリロニトリルの収率と触媒活性の長期安定性に影響する。ビスマスが少ないとプロピレンの吸着反応場が失われ、プロピレン活性、並びにアクリロニトリル収率が低下する。セリウムは、前述の通りビスマスモリブデートの構造安定性を高める働きがあるが、プロピレンの分解活性を持ち、過剰に存在するとアクリロニトリルの選択率を低下させてしまう。アクリロニトリル収率及び触媒活性を長期維持するためには、ビスマスとセリウムの量関係が重要であり、原子比から算出される $d/(a+d)$ の値が、0.50よりも大きくなると触媒性能の長期安定性が確保され、0.90以下になるとアクリロニトリル収率の低下を回避できる傾向に各々ある。すなわち、 $d/(a+d)$ の値の適正範囲としては、0.50より大きく0.90以下であり、好ましくは0.50以上0.85以下であり、さらに好ましくは0.50以上0.80以下である。

[0025] 本実施形態のアンモ酸化反応触媒において、触媒中のビスマス、タングステン、セリウムの総和は、触媒中の活性点である主触媒ビスマスセリウムモリブデートの生成量に関係する。ビスマス、タングステン、セリウムの総和が大きくなると、タングステンを含有し強い酸点を持つビスマスモリブデート量が相対的に増えるため、生成したアクリロニトリルの分解を誘発し、収率が低下する傾向にある。よって、アクリロニトリル収率を高めるためには、ビスマス、タングステン、セリウムの量関係が重要であり、前記式(1)に示す a 、 c 、 d の総和 $a+c+d$ が特定範囲にあることが必要である。すなわち、 $a+c+d$ の値の適正範囲としては、 $0.21 \leq a+c+d \leq 1.82$ であり、好ましくは $0.25 \leq a+c+d \leq 1.80$ であり、さらに好ましくは $0.3 \leq a+c+d \leq 1.60$ である。

[0026] 本実施形態のアンモ酸化反応触媒において、触媒中のセリウム、タングステンが反応点となる主触媒結晶相を構成する元素であり、高いアクリロニトリル選択率を示す主触媒結晶相を形成するためには、セリウムとタングステンの量関係が重要であり、前記式（１）に示す c と d との比 c/d が特定範囲であることが必要である。すなわち、 c/d の値の適正範囲としては、好ましくは $0.0010 \leq c/d \leq 0.75$ であり、より好ましくは $0.0030 \leq c/d \leq 0.75$ であり、更に好ましくは、 $0.03 \leq c/d \leq 0.75$ であり、特に好ましくは $0.07 \leq c/d \leq 0.75$ である。

[0027] 本実施形態のアンモ酸化反応触媒において、触媒中のタングステンを含む結晶相はプロピレンや生成物を分解する酸点となり、ルビジウムは触媒中の分解点を被覆する効果がある。長期間にわたって触媒活性、アクリロニトリル及びアセトニトリルの高収率を維持するためには、触媒中の分解点の制御が必須であり、タングステンとルビジウムの量関係が重要である。すなわち、前記式（１）に示す c と h との比 c/h が特定範囲であることが必要であり、 c/h の値の適正範囲としては、好ましくは $0.050 \leq c/h \leq 3.5$ である。

[0028] [担体]

本実施形態のアンモ酸化反応触媒では、金属酸化物は微細粒子の状態で担体に担持されている。アンモ酸化反応触媒の担体としては、例えばシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア等の酸化物が挙げられ、このなかでも、アクリロニトリルの選択性低下が小さく、触媒の耐摩耗性、粒子強度に優れるシリカが好ましい。

[0029] 単体として用いるシリカの原料としては、特に限定されないがシリカゾルが好ましい。異なる一次粒子径のシリカゾルを混合して使用してもよく、シリカゾルの一次粒子径は特に限定されないが、好ましくは 1 nm 以上 70 nm 以下であり、より好ましくは 10 nm 以上 50 nm 以下である。

[0030] [触媒]

本実施形態の触媒は、気相接触アンモ酸化反応への使用に好適である。気

相接触アンモ酸化反応とは、炭化水素とアンモニアと分子状酸素とを気相反応させて不飽和ニトリルを製造する反応である。

[0031] 本実施形態のアンモ酸化反応触媒は、比表面積を $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上とすることで、アクリロニトリルの製造において、より高い触媒活性を得ることができ、比表面積を $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下とすることで、プロピレン又はアクリロニトリルの分解活性点の露出を低減し、アクリロニトリルの選択率低下をより抑制することができる。触媒の比表面積は、好ましくは $10 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、より好ましくは $15 \sim 46 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、更に好ましくは $20 \sim 42 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

[0032] 本実施形態のアンモ酸化反応触媒における担体の割合は、触媒の質量を基準として、 46 質量%以下である。前記割合の下限值は、好ましくは 20 質量%であり、より好ましくは 30 質量%であり、更に好ましくは 35 質量%である。前記割合の上限値は、 46 質量%が好ましく、 44 質量%がより好ましい。シリカの量が 20 質量%以上であると、流動床触媒として必要な球状粒子の形成しやすい傾向があり、粒子表面の平滑性も向上し、耐摩耗強度、圧壊強度も向上する。その一方で、シリカの量が 46 質量%以下であると、アクリロニトリル収率が低下しにくい傾向にある。担体の割合は、触媒の質量を基準として、好ましくは $20 \sim 46$ 質量%であり、より好ましくは $30 \sim 44$ 質量%であり、更に好ましくは $35 \sim 44$ 質量%である。

[0033] 金属酸化物の割合は、触媒の質量を基準として、好ましくは $54 \sim 80$ 質量%であり、より好ましくは $56 \sim 70$ 質量%であり、更に好ましくは $56 \sim 65$ 質量%である。

[0034] <触媒の製造方法>

本発明の一実施形態は、シリカ原料とモリブデンとタングステンを含む第一の混合液を準備する工程と、前記第一の混合液とビスマスと鉄とセリウムを混合して、第二の混合液（原料スラリー）を得る工程と、前記第二の混合液を噴霧乾燥して、粒子を得る工程と、前記粒子を焼成して、触媒を得る工程と、を含む、触媒の製造方法に関する。

- [0035] 本実施形態の製造方法によって、上記＜触媒＞の欄に記載したアンモ酸化反応触媒を製造することができる。
- [0036] 各元素源の原料は、特に限定されないが、水または硝酸に可溶性の塩であることが好ましい。モリブデン、ビスマス、鉄、セリウム、タングステンの各元素源の原料としては、特に限定されないが、例えば、アンモニウム塩、硝酸塩、塩酸塩、硫酸塩、有機酸塩、無機塩が挙げられる。特に、モリブデンおよびタングステンの元素源としては、アンモニウム塩もしくは酸化物が好ましく、アンモニウム塩がより好ましい。ニッケル、コバルト、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム、バリウム、クロム、イットリウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、カリウム、セシウムおよびルビジウムの元素源としては、それぞれの硝酸塩が好ましい。
- [0037] シリカ原料としてはシリカゾルが好ましい。シリカゾル中の好ましいシリカ濃度は、10～50質量％である。
- [0038] 原料スラリーの調製に際して、原料スラリーへカルボン酸化合物を添加することが好ましい。カルボン酸化合物は代表的な配位性有機化合物であり、原料スラリー中の金属成分の高分散化を促進し、得られる触媒のアクリロニトリル収率が向上する傾向にある。カルボン酸化合物としては、特に限定されないが、例えば、シュウ酸、酒石酸、コハク酸、リンゴ酸、クエン酸などの多価カルボン酸化合物が挙げられ、シュウ酸及び酒石酸が好ましく、シュウ酸がより好ましい。また、シリカ原料とカルボン酸化合物は予め混合しておくことが好ましい。
- [0039] 第一の混合液の調製方法は特に限定されず、シリカゾルとモリブデンとタングステンを混合すればよい。
- [0040] 第二の混合液の調製方法は特に限定されず、第1の混合液とビスマスと鉄とセリウムを混合すればよい。所望の触媒組成となるように、更なる金属原子を混合してもよい。更なる金属原子及び触媒組成の詳細は、上記＜触媒＞の欄に記載したとおりである。
- [0041] 第二の混合液の噴霧乾燥において、噴霧乾燥器の入口温度は、好ましくは

100～400℃であり、より好ましくは150～350℃であり、更に好ましくは200～300℃である。

[0042] 第二の混合液の噴霧乾燥において、噴霧乾燥器の出口温度は、好ましくは100～180℃であり、より好ましくは100～150℃である。

[0043] 噴霧乾燥により得られた粒子の焼成温度は、好ましくは150～750℃であり、より好ましくは300～700℃であり、更に好ましくは500～650℃である。

[0044] <アンモ酸化反応触媒>

本実施形態の触媒は、プロピレンと、アンモニアと、分子状酸素とを反応させてアクリロニトリル及び／又はアセトニトリルを製造するためのアンモ酸化反応触媒である。本実施形態のアンモ酸化反応触媒は、上記のように構成されているため、高いアクリロニトリル収率及びアセトニトリル収率を長期にわたり安定して示すほか、反応中の触媒活性の低下を抑制できる。

[0045] 本実施形態の触媒は、イソブテン又は3級アルコールと、アンモニアと、分子状酸素とを反応させて（メタ）アクリロニトリル及び／又はアセトニトリルを製造するためのアンモ酸化反応触媒である。本実施形態のアンモ酸化反応触媒は、上記のように構成されているため、高い（メタ）アクリロニトリル収率及びアセトニトリル収率を長期にわたり安定して示すほか、反応中の触媒活性の低下を抑制できる。

[0046] <アクリロニトリルの製造方法>

本発明における一実施形態は、前記<触媒>の欄に記載した触媒の存在下で、プロピレンとアンモニアと分子状酸素とを反応させて、アクリロニトリル及び／又はアセトニトリルを得る工程、を含む、アクリロニトリル及び／又はアセトニトリルの製造方法に関する。

本発明における一実施形態は、前記<触媒>の欄に記載した触媒の存在下で、イソブテン又は3級アルコールとアンモニアと分子状酸素とを反応させて、（メタ）アクリロニトリル及び／又はアセトニトリルを得る工程、を含む、（メタ）アクリロニトリル及び／又はアセトニトリルの製造方法に関する。

る。

[0047] 前記反応を実施するための反応器の種類は、特に限定されないが、流動床反応器もしくは固定床反応器が好ましく、流動床反応器がより好ましい。

[0048] 前記反応において、プロピレン（又はイソブテン又は3級アルコール）とアンモニアと空気とのモル比は、好ましくは1.0 : 0.8 ~ 2.5 : 7.0 ~ 14.0であり、より好ましくは1.0 : 0.7 ~ 1.5 : 8.0 ~ 13.5である。

3級アルコールは、反応性の観点から、tert-ブチルアルコールが好ましい。

[0049] 反応温度は、好ましくは300 ~ 500℃であり、より好ましくは400 ~ 500℃である。

[0050] 反応圧力は、好ましくは0.01 ~ 0.5 MPaであり、より好ましくは0.05 ~ 0.3 MPaである。

[0051] 原料ガスと触媒の接触時間は、好ましくは2 ~ 7秒であり、より好ましくは3 ~ 6秒である。

実施例

[0052] 以下、実施例及び比較例を用いて本実施形態をより詳細に説明するが、本発明の技術的範囲はこれに限定されるものではない。なお、実施例及び比較例に記載した触媒組成は、各元素の仕込み組成と同値である。触媒組成の分析手法としては、蛍光X線分析装置（XRF：X-ray Fluorescence）などが挙げられる。

[0053] [アクリロニトリル収率及びアセトニトリル収率]

下記評価方法Aに従い、実施例及び比較例で得られた触媒を用いて、プロピレンのアンモ酸化反応によりアクリロニトリルを製造し、アクリロニトリル収率及びアセトニトリル収率を算出した。

[0054] [評価方法A]

10メッシュの金網を1cm間隔で16枚内蔵した内径25mmのパイレックス（登録商標）ガラス管を反応器として使用し、当該反応器にアンモ酸

化反応触媒を50cc充填し、反応温度は430℃、反応器入口部における反応圧力を0.17MPaに設定し、プロピレン9容積%であるプロピレン、アンモニア、酸素及びヘリウムの混合ガスを供給し、反応を実施した。ここで、プロピレンに対するアンモニアの容積比は、下記式で定義される硫酸原単位が $20 \pm 2 \text{ kg} / \text{T-AN}$ となるように設定した。プロピレンに対する酸素の容積比は、反応器出口ガスの酸素濃度が $0.2\% \pm 0.02$ 容積%となるように設定し、混合ガスの流速を変更することで、下記式で定義される接触時間を変更し、これによって下記式で定義されるプロピレン転化率が $99.3 \pm 0.2\%$ となるように設定した。ここで、反応器出口ガスの酸素濃度及びプロピレン転化率は、反応器出口ガスをサンプリングし、ガスクロマトグラフにより分析し、得た。この反応によって生成するアクリロニトリル収率及びアセトニトリル収率は下記式により算出した。アクリロニトリル収率及びアセトニトリル収率はプロピレンの炭素数基準の物質質量で計算するため、式中では生成物の炭素数に対応して係数を掛けている。

[数1]

$$\text{硫酸原単位 (kg / T-AN)} = \frac{\text{未反応のアンモニアを中和するのに必要な硫酸の重量 (kg)}}{\text{アクリロニトリルの生産重量 (T)}}$$

$$\text{接触時間 (sec)} = \frac{\text{触媒量 (cc)}}{\text{混合ガス流量 (cc-NTP/sec)}} \times \frac{273}{273 + \text{反応温度 (}^\circ\text{C)}} \times \frac{\text{反応圧力 (MPa)}}{0.10}$$

$$\text{プロピレン転化率 (\%)} = \frac{\text{消費されたプロピレン (mol)}}{\text{供給されたプロピレン (mol)}} \times 100$$

$$\text{アクリロニトリル収率 (\%)} = \frac{\text{生成したアクリロニトリル (mol)}}{\text{供給されたプロピレン (mol)}} \times 100$$

$$\text{アセトニトリル収率 (\%)} = \frac{\text{生成したアセトニトリル (mol)}}{\text{供給されたプロピレン (mol)}} \times \frac{2}{3} \times 100$$

なお、反応開始から300時間経過毎に、触媒50ccあたり0.4gのパラモリブデン酸アンモニウム〔 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 〕を触媒に添加した。

[0055] [触媒活性 (プロピレン活性)]

触媒活性は、触媒のプロピレン活性の高さを表す指標であり、上記評価手法Aによって求められたプロピレンの転化率から算出される反応速度によって算出される。

[0056] 下記評価方法Bに従い、実施例及び比較例で得られた触媒を用いて、プロピレンのアンモ酸化反応によりアクリロニトリルを製造し、触媒活性を算出した。

〔評価方法B〕

内径10mmのSUS316製反応管を反応器として使用し、当該反応器にアンモ酸化反応触媒を1cc充填し、反応温度440℃、反応器入口部における反応圧力は成行き圧とし、プロピレン／アンモニア／酸素／ヘリウムの混合ガスを全ガス流量として40cc/sec（NTP換算）で供給し、反応を実施した。その際、混合ガス中のプロピレンの含有量は5.4容積%とし、プロピレン／アンモニア／酸素／水のモル比は1／1.2／1.89／1.85とし、ヘリウムは全ガス流量が40cc/sec（NTP換算）となる流量とした。前述の式に基づき、混合ガスの流速から接触時間を算出し、供給及び消費されたプロピレンの値からプロピレン転化率を算出し、これら値を用いて触媒活性を下記式で算出した。

$$\text{触媒活性 (1/Hr)} = -3600 / (\text{接触時間 (sec)}) \times \ln \left((100 - \text{プロピレン転化率 (\%)}) / 100 \right)$$

(式中、lnは自然対数を表す。)

[0057] 上記評価方法Bにより得られる触媒活性は、工業的に用いる触媒として7.5（10³/Hr）以上あれば好ましく、更に、反応開始から24時間経過後、及び1000時間経過後の活性変化率が正であればより好ましいと判断した。

[0058] [実施例1]

組成がMo_{11.66}Bi_{0.34}Fe_{1.7}Ce_{0.68}W_{0.34}Co_{4.2}Ni_{3.3}Rb_{0.14}で表される金属酸化物を40質量%のシリカに担持した触媒を、以下手順で製造した。

- [0059] 一次粒子の平均粒子直径が12 nmであるシリカを30質量%含む第一の水性シリカゾル1133.3 gと、一次粒子の平均粒子直径が41 nmであるシリカを30質量%含む第二の水性シリカゾル200.0 gとを、質量比で85 : 15となるよう混合し、シリカゾルの混合液を得た。
- [0060] 次に、水287.5 gに溶解させたシュウ酸二水和物25.0 gを上記水性シリカゾル混合液に加えた。次に、水759.7 gに468.0 gのパラモリブデン酸アンモニウム〔 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 〕を溶解させた液と、15.0質量%のアンモニア水溶液35.1 gとを混合し、上記混合液に加えた。さらに、水100.0 gに19.2 gのメタタングステン酸アンモニウム〔 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 〕を溶解させた液を、上記シリカゾルの混合液に加え、第一の混合液を得た。
- [0061] 次に、16.6質量%濃度の硝酸水溶液393.1 gに、37.8 gの硝酸ビスマス〔 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 〕、156.0 gの硝酸鉄〔 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 〕、279.6 gの硝酸コバルト〔 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕、220.2 gの硝酸ニッケル〔 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕、66.9 gの硝酸セリウム〔 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕、4.67 gの硝酸ルビジウム〔 RbNO_3 〕を溶解させて得られた液を、上記の第一の混合液に加え、40℃で1時間攪拌したのち第二の混合液を得た。
- [0062] 次に、乾燥器上部中央に設置された皿型回転子を備えた噴霧装置を用い、入口温度約230℃、出口温度約110℃の条件で上記第二の混合液の噴霧乾燥を行った。この際、円盤の回転数は12500回転／分に設定した。得られた乾燥粒子を、200℃で5分間、さらに200℃から450℃まで2.5℃／分で昇温したのち、450℃で20分間加熱・脱硝し、脱硝粉を得た。得られた脱硝粉を585℃で2時間焼成して、触媒を得た。得られた触媒の比表面積は36.0 m²／gとなった。
- [0063] 得られた触媒を用いて、前述の評価方法Aに従って、プロピレンのアンモ酸化反応によりアクリロニトリルを製造した。反応開始から24時間経過後、及び1000時間経過後のアクリロニトリル（表1中、「AN」と表記。

）収率は、それぞれ、84.8%、84.3%となった。触媒の調製条件、性能評価結果を表1に示す。また、反応開始から24時間経過後、及び1000時間経過後のアセトニトリル（表1中、「MeCN」と表記。）収率は、それぞれ、2.1%、2.3%となった。触媒の調製条件、性能評価結果を表1に示す。

[0064] 上記反応を実施し、反応開始から24時間経過後、及び1000時間経過後の触媒を用いて、下記測定方法Bにより、触媒のプロピレン活性を評価した。活性は、それぞれ、8.7 ($10^3/\text{Hr}$)、11.2 ($10^3/\text{Hr}$)となった。性能評価結果を表1に示す。

[0065] [実施例2～5、実施例7～10、比較例2、比較例4～6]

表1の条件に従い、実施例1と同様の操作にて、触媒を得た。また、実施例1と同様の操作にて、触媒の性能評価を実施した。触媒の調製条件、性能評価結果を表1に示す。

[0066] [実施例6]

組成が $\text{Mo}_{11.66}\text{Bi}_{0.34}\text{Fe}_{1.7}\text{Ce}_{0.68}\text{W}_{0.34}\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.5}\text{Rb}_{0.14}$ となる金属酸化物を40質量%のシリカに担持した触媒を、以下手順で製造した。

[0067] 一次粒子の平均粒子直径が12nmであるシリカを30質量%含む第一の水性シリカゾル1133.3gと、一次粒子の平均粒子直径が41nmであるシリカを30質量%含む第二の水性シリカゾル200.0gとを、質量比で85:15となるよう混合し、シリカゾルの混合液を得た。

[0068] 次に、水287.5gに溶解させたシュウ酸二水和物25.0gを上記水性シリカゾル混合液に加えた。次に、水788.8gに483.8gのパラモリブデン酸アンモニウム〔 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 〕を溶解させた液と、15.0質量%のアンモニア水溶液36.3gとを混合し、上記混合液に加えた。さらに、水100.0gに19.9gのメタタングステン酸アンモニウム〔 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 〕を溶解させた液を、上記シリカゾルの混合液に加え、第一の混合液を得た。

[0069] 次に、16.6質量%濃度の硝酸水溶液393.1gに、39.0gの硝酸ビスマス〔 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 〕、161.2gの硝酸鉄〔 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 〕、344.9gの硝酸ニッケル〔 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕、152.6gの硝酸マグネシウム〔 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕、69.1gの硝酸セリウム〔 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕、4.82gの硝酸ルビジウム〔 RbNO_3 〕を溶解させて得られた液を、上記の第一の混合液に加え、40℃で1時間攪拌したのち第二の混合液を得た。

[0070] 以降、実施例1と同様の操作にて、触媒を得た。また、実施例1と同様の操作にて、触媒の性能評価を実施した。触媒の調製条件、性能評価結果を表1に示す。

[0071] [比較例1]

表1の条件に従い、メタタングステン酸アンモニウム〔 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 〕を使用しなかったこと以外は、実施例1と同様の操作で調製し、触媒を得た。また、実施例1と同様の操作にて、触媒の性能評価を実施した。触媒の調製条件、性能評価結果を表1に示す。

[0072] [比較例3]

表1の条件に従い、メタタングステン酸アンモニウム〔 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 〕を使用しなかったこと以外は、実施例6と同様の操作で調製し、触媒を得た。また、実施例1と同様の操作にて、触媒の性能評価を実施した。触媒の調製条件、性能評価結果を表1に示す。

[0073] [比較例7]

組成が $\text{Mo}_{11.66}\text{Bi}_{0.34}\text{Fe}_{1.7}\text{Ce}_{0.68}\text{W}_{0.34}\text{Co}_{4.2}\text{Ni}_{3.3}\text{K}_{0.14}\text{Cs}_{0.05}$ となる金属酸化物を40質量%のシリカに担持した触媒を、以下手順で製造した。

[0074] 一次粒子の平均粒子直径が12nmであるシリカを30質量%含む第一の水性シリカゾル1133.3gと、一次粒子の平均粒子直径が41nmであるシリカを30質量%含む第二の水性シリカゾル200.0gとを、質量比で85:15となるよう混合し、シリカゾルの混合液を得た。

[0075] 次に、水 287.5 g に溶解させたシュウ酸二水和物 25.0 g を上記水性シリカゾル混合液に加えた。次に、水 759.5 g に 467.9 g のパラモリブデン酸アンモニウム〔 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 〕を溶解させた液と、15.0 質量%のアンモニア水溶液 35.1 g とを混合し、上記混合液に加えた。さらに、水 100.0 g に 19.2 g のメタタングステン酸アンモニウム〔 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 〕を溶解させた液を、上記シリカゾルの混合液に加え、第一の混合液を得た。

[0076] 次に、16.6 質量%濃度の硝酸水溶液 393.1 g に、37.8 g の硝酸ビスマス〔 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 〕、156.0 g の硝酸鉄〔 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 〕、279.6 g の硝酸コバルト〔 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕、220.1 g の硝酸ニッケル〔 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕、66.8 g の硝酸セリウム〔 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕、3.20 g の硝酸カリウム〔 KNO_3 〕、2.20 g の硝酸セシウム〔 CsNO_3 〕を溶解させて得られた液を、上記の第一の混合液に加え、40℃で1時間攪拌したのち第二の混合液を得た。

[0077] 以降、実施例 1 と同様の操作にて、触媒を得た。また、実施例 1 と同様の操作にて、触媒の性能評価を実施した。触媒の調製条件、性能評価結果を表 1 に示す。

[0078] [実施例 1 1]

組成が $\text{Mo}_{11.70}\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{1.7}\text{Ce}_{0.70}\text{W}_{0.30}\text{Co}_{4.0}\text{Ni}_{3.5}\text{Rb}_{0.15}$ で表される金属酸化物を 40 質量%のシリカに担持した触媒を、以下手順で製造した。

[0079] 一次粒子の平均粒子直径が 12 nm であるシリカを 30 質量%含む第一の水性シリカゾル 1133.3 g と、一次粒子の平均粒子直径が 41 nm であるシリカを 30 質量%含む第二の水性シリカゾル 200.0 g とを、質量比で 85 : 15 となるよう混合し、シリカゾルの混合液を得た。

[0080] 次に、水 287.5 g に溶解させたシュウ酸二水和物 25.0 g を上記水性シリカゾル混合液に加えた。次に、水 761.0 g に 470.3 g のパラ

モリブデン酸アンモニウム〔 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 〕を溶解させた液と、15.0質量%のアンモニア水溶液35.3gとを混合し、上記混合液に加えた。さらに、水100.0gに17.0gのメタタングステン酸アンモニウム〔 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 〕を溶解させた液を、上記シリカゾルの混合液に加え、第一の混合液を得た。

[0081] 次に、16.6質量%濃度の硝酸水溶液393.4gに、35.6gの硝酸ビスマス〔 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 〕、156.2gの硝酸鉄〔 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 〕、266.7gの硝酸コバルト〔 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕、233.9gの硝酸ニッケル〔 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕、68.9gの硝酸セリウム〔 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕、5.01gの硝酸ルビジウム〔 RbNO_3 〕を溶解させて得られた液を、上記の第一の混合液に加え、40℃で1時間攪拌したのち第二の混合液を得た。

[0082] 次に、乾燥器上部中央に設置された皿型回転子を備えた噴霧装置を用い、入口温度約230℃、出口温度約110℃の条件で上記第二の混合液の噴霧乾燥を行った。この際、円盤の回転数は12500回転/分に設定した。得られた乾燥粒子を、200℃で5分間、さらに200℃から450℃まで2.5℃/分で昇温したのち、450℃で20分間加熱・脱硝し、脱硝粉を得た。得られた脱硝粉を585℃で2時間焼成して、触媒を得た。得られた触媒の比表面積は36.4m²/gとなった。

[0083] 得られた触媒を用いて、前述の評価方法Aに従って、プロピレンのアンモ酸化反応によりアクリロニトリルを製造した。反応開始から24時間経過後、及び1000時間経過後のアクリロニトリル（表2中、「AN」と表記。）収率は、それぞれ、84.9%、84.4%となった。また、反応開始から24時間経過後、及び1000時間経過後のアセトニトリル（表2中、「MeCN」と表記。）収率は、それぞれ、2.1%、2.4%となった。触媒の調製条件、性能評価結果を表2に示す。

[0084] [実施例12～19、実施例21～22、比較例9～10、比較例12、比較例14～15]

表2の条件に従い、実施例11と同様の操作にて、触媒を得た。また、実施例11と同様の操作にて、触媒の性能評価を実施した。触媒の調製条件、性能評価結果を表2に示す。

[0085] [実施例20]

組成が $\text{Mo}_{11.70}\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{1.7}\text{Ce}_{0.70}\text{W}_{0.30}\text{Ni}_{4.0}\text{Mg}_{3.5}\text{Rb}_{0.15}$ となる金属酸化物を40質量%のシリカに担持した触媒を、以下手順で製造した。

[0086] 一次粒子の平均粒子直径が12nmであるシリカを30質量%含む第一の水性シリカゾル1133.3gと、一次粒子の平均粒子直径が41nmであるシリカを30質量%含む第二の水性シリカゾル200.0gとを、質量比で85:15となるよう混合し、シリカゾルの混合液を得た。

[0087] 次に、水287.5gに溶解させたシュウ酸二水和物25.0gを上記水性シリカゾル混合液に加えた。次に、水802.2gに492.8gのパラモリブデン酸アンモニウム〔 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 〕を溶解させた液と、15.0質量%のアンモニア水溶液37.0gとを混合し、上記混合液に加えた。さらに、水100.0gに17.8gのメタタングステン酸アンモニウム〔 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 〕を溶解させた液を、上記シリカゾルの混合液に加え、第一の混合液を得た。

[0088] 次に、16.6質量%濃度の硝酸水溶液401.8gに、37.3gの硝酸ビスマス〔 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 〕、163.7gの硝酸鉄〔 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 〕、280.1gの硝酸ニッケル〔 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕、216.9gの硝酸マグネシウム〔 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕、72.2gの硝酸セリウム〔 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕、5.25gの硝酸ルビジウム〔 RbNO_3 〕を溶解させて得られた液を、上記の第一の混合液に加え、40℃で1時間攪拌したのち第二の混合液を得た。

[0089] 以降、実施例11と同様の操作にて、触媒を得た。また、実施例11と同様の操作にて、触媒の性能評価を実施した。触媒の調製条件、性能評価結果を表2に示す。

[0090] [比較例 8]

表 2 の条件に従い、メタタングステン酸アンモニウム〔 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 〕を使用しなかったこと以外は、実施例 11 と同様の操作で調製し、触媒を得た。また、実施例 11 と同様の操作にて、触媒の性能評価を実施した。触媒の調製条件、性能評価結果を表 2 に示す。

[0091] [比較例 11]

表 2 の条件に従い、メタタングステン酸アンモニウム〔 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 〕を使用しなかったこと以外は、実施例 20 と同様の操作で調製し、触媒を得た。また、実施例 11 と同様の操作にて、触媒の性能評価を実施した。触媒の調製条件、性能評価結果を表 2 に示す。

[0092] [比較例 13]

組成が $\text{Mo}_{11.70}\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{1.7}\text{Ce}_{0.70}\text{W}_{0.30}\text{Co}_{4.0}\text{Ni}_{3.5}\text{K}_{0.08}\text{Cs}_{0.07}$ となる金属酸化物を 40 質量%のシリカに担持した触媒を、以下手順で製造した。

[0093] 一次粒子の平均粒子直径が 12 nm であるシリカを 30 質量%含む第一の水性シリカゾル 1133.3 g と、一次粒子の平均粒子直径が 41 nm であるシリカを 30 質量%含む第二の水性シリカゾル 200.0 g とを、質量比で 85 : 15 となるよう混合し、シリカゾルの混合液を得た。

[0094] 次に、水 287.5 g に溶解させたシュウ酸二水和物 25.0 g を上記水性シリカゾル混合液に加えた。次に、水 761.1 g に 470.4 g のパラモリブデン酸アンモニウム〔 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 〕を溶解させた液と、15.0 質量%のアンモニア水溶液 35.3 g とを混合し、上記混合液に加えた。さらに、水 100.0 g に 17.0 g のメタタングステン酸アンモニウム〔 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 〕を溶解させた液を、上記シリカゾルの混合液に加え、第一の混合液を得た。

[0095] 次に、16.6 質量%濃度の硝酸水溶液 393.4 g に、35.6 g の硝酸ビスマス〔 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 〕、156.2 g の硝酸鉄〔 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 〕、266.8 g の硝酸コバルト〔 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2$ 〕

O〕、233.9 gの硝酸ニッケル〔Ni (NO₃)₂・6H₂O〕、68.9 gの硝酸セリウム〔Ce (NO₃)₃・6H₂O〕、1.83 gの硝酸カリウム〔KNO₃〕、3.09 gの硝酸セシウム〔CsNO₃〕を溶解させて得られた液を、上記の第一の混合液に加え、40℃で1時間攪拌したのち第二の混合液を得た。

[0096] 以降、実施例11と同様の操作にて、触媒を得た。また、実施例11と同様の操作にて、触媒の性能評価を実施した。触媒の調製条件、性能評価結果を表2に示す。

[0097]

[表1]

	金屬組成 (原子比)										シリカ担体 (質量%)	反転終止時間 (Hr)	AN収率 (%)	収差 (%)	MeCN収率 (%)	活性 (10 ³ /Hr)	活性化率 (%)	a + c + d	c / d	d / (a+d)	c / h
	Mo	Bi	Fe	Ce	W	Co	Ni	Mg	K	Cs	Rb										
実施例 1	11.66	0.34	1.7	0.68	0.34	4.2	3.3	0	0	0	0.14	40	84.8	-0.5	2.1	8.7	30	1.36	0.50	0.67	2.4
												1000	84.3		2.3	11.2					
実施例 2	11.90	0.34	1.7	0.68	0.10	4.2	3.3	0	0	0	0.14	40	84.8	-0.5	2.1	7.5	15	1.12	0.15	0.67	0.71
												1000	84.3		2.3	8.6					
実施例 3	11.95	0.34	1.7	0.68	0.05	4.2	3.3	0	0	0	0.14	40	84.7	-0.4	2.0	7.7	8	1.07	0.074	0.67	0.36
												1000	84.3		2.1	8.4					
実施例 4	11.55	0.34	1.7	0.68	0.49	4.2	3.3	0	0	0	0.14	40	84.7	-0.4	2.0	8.0	31	1.51	0.72	0.67	3.5
												1000	84.3		2.2	10.5					
実施例 5	11.20	0.34	1.7	0.68	0.80	4.2	3.3	0	0	0	0.14	40	84.6	-0.6	2.0	7.8	26	1.82	1.2	0.67	5.7
												1000	84.0		2.1	9.8					
実施例 6	11.66	0.34	1.7	0.68	0.34	0	5.0	2.5	0	0	0.14	40	84.4	-0.5	2.0	8.5	25	1.36	0.50	0.67	2.4
												1000	83.9		2.2	10.6					
実施例 7	11.66	0.34	1.7	0.68	0.34	4.2	3.3	0	0	0	0.14	45	84.7	-0.4	2.1	8.9	24	1.36	0.50	0.67	2.4
												1000	84.3		2.2	11.0					
実施例 8	11.66	0.47	1.7	0.55	0.34	4.2	3.3	0	0	0	0.14	40	84.3	-0.6	2.0	7.5	1	1.36	0.62	0.54	2.4
												1000	83.7		2.1	7.6					
実施例 9	11.66	0.12	1.7	0.92	0.34	4.2	3.3	0	0	0	0.14	40	84.1	-0.2	2.0	7.3	11	1.38	0.37	0.88	2.4
												1000	83.9		2.0	8.1					
実施例 10	11.66	0.34	1.7	0.68	0.03	4.2	3.3	0	0	0	0.16	40	84.8	-0.4	2.0	6.9	1	1.05	0.044	0.88	0.19
												1000	84.4		2.0	7.0					
比較例 1	12.00	0.34	1.7	0.68	0	4.2	3.3	0	0	0	0.14	40	84.8	-0.5	1.8	8.8	-9	1.02	0	0.67	0
												1000	84.3		1.8	7.9					
比較例 2	10.90	0.34	1.7	0.68	1.10	4.2	3.3	0	0	0	0.14	40	84.6	-1.6	1.8	7.9	31	2.12	1.6	0.67	7.9
												1000	83.0		1.8	10.4					
比較例 3	12.00	0.54	1.7	0.48	0	0	5.0	2.5	0	0	0.14	40	84.3	-0.5	1.9	8.3	-6	1.02	0	0.67	0
												1000	83.8		1.9	7.8					
比較例 4	11.66	0.54	1.7	0.48	0.34	4.2	3.3	0	0	0	0.14	40	84.3	-0.8	1.9	7.9	-10	1.36	0.71	0.47	2.4
												1000	83.5		2.0	7.1					
比較例 5	11.66	0.34	1.7	0.68	0.34	4.2	3.3	0	0	0	0.14	50	83.2	-0.3	2.0	7.5	12	1.36	0.50	0.67	2.4
												1000	82.9		2.1	8.4					
比較例 6	11.66	0.08	1.7	0.96	0.34	4.2	3.3	0	0	0	0.14	40	82.8	-0.6	2.0	7.1	-11	1.38	0.35	0.92	2.4
												1000	82.2		2.0	6.3					
比較例 7	11.66	0.34	1.7	0.68	0.34	4.2	3.3	0	0.14	0.05	0	40	84.2	-0.6	1.9	8.4	25	1.36	0.50	0.67	-
												1000	83.6		1.9	10.5					

[0098]

[表2]

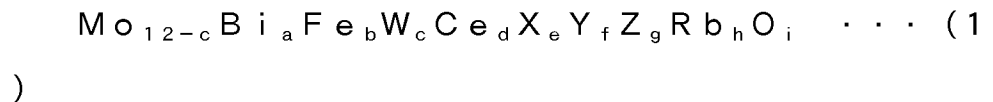
	金屬組成 (原子比)											シリカ担体 (Wt%)	反応経過時間 (Hr)	AN収率 (%)	収率差 (%)	MeCN収率 (%)	活性 (10 ³ /Hr)	活性炭化率 (%)	a + c + d	c / d	d/(a+d)	c / h
	Mo	Bi	Fe	Ce	W	Co	Ni	Mg	K	Cs	Rb											
実施例 1 1	11.70	0.32	1.7	0.70	0.30	4.0	3.5	0	0	0	0.15	40	24 1000	84.9 84.4	-0.5	2.1 2.4	8.4 10.5	25	1.32	0.43	0.69	2.0
実施例 1 2	11.90	0.32	1.7	0.70	0.10	4.0	3.5	0	0	0	0.15	40	24 1000	84.8 84.3	-0.5	2.1 2.3	7.4 8.4	14	1.12	0.14	0.69	0.67
実施例 1 3	11.95	0.32	1.7	0.70	0.05	4.0	3.5	0	0	0	0.15	40	24 1000	84.7 84.3	-0.4	2.0 2.2	7.5 8.0	7	1.07	0.071	0.69	0.33
実施例 1 4	11.95	0.32	1.7	0.70	0.51	4.0	3.5	0	0	0	0.15	40	24 1000	84.6 84.2	-0.4	2.0 2.1	7.8 10.1	30	1.53	0.73	0.69	3.4
実施例 1 5	11.20	0.32	1.7	0.70	0.80	4.0	3.5	0	0	0	0.15	40	24 1000	84.6 83.9	-0.7	2.1 2.2	7.5 9.6	28	1.82	1.1	0.69	5.3
実施例 1 6	11.70	0.32	1.7	0.70	0.30	4.0	3.5	0	0	0	0.15	45	24 1000	84.7 84.3	-0.4	2.0 2.2	7.9 9.8	25	1.32	0.43	0.69	2.0
実施例 1 7	11.70	0.32	1.7	0.70	0.30	4.0	3.5	0	0	0	0.12	40	24 1000	84.6 84.4	-0.2	2.1 2.2	8.9 10.9	22	1.32	0.43	0.69	2.5
実施例 1 8	11.70	0.32	1.7	0.70	0.30	4.0	3.5	0	0	0	0.18	40	24 1000	84.9 84.4	-0.5	2.0 2.1	7.8 9.9	27	1.32	0.43	0.69	1.7
実施例 1 9	11.70	0.32	1.7	0.70	0.02	4.0	3.5	0	0	0	0.16	40	24 1000	84.9 84.3	-0.5	2.0 2.1	8.6 8.7	2	1.04	0.03	0.69	0.13
実施例 2 0	11.70	0.32	1.7	0.70	0.30	0	4.0	3.5	0	0	0.15	40	24 1000	84.4 83.9	-0.5	2.1 2.3	8.1 10.1	26	1.32	0.43	0.69	2.0
実施例 2 1	11.70	0.47	1.7	0.55	0.30	4.0	3.5	0	0	0	0.15	40	24 1000	84.2 83.6	-0.6	2.1 2.2	7.3 7.5	3	1.32	0.55	0.54	2.0
実施例 2 2	11.70	0.12	1.7	0.92	0.30	4.0	3.5	0	0	0	0.15	40	24 1000	84.1 83.9	-0.2	2.0 2.2	7.2 7.9	10	1.34	0.33	0.88	2.0
比較例 8	12.00	0.32	1.7	0.70	0	4.0	3.5	0	0	0	0.15	40	24 1000	84.8 84.4	-0.3	1.8 1.8	8.3 7.4	-11	1.02	0	0.69	0
比較例 9	10.90	0.32	1.7	0.70	1.10	4.0	3.5	0	0	0	0.15	40	24 1000	84.6 83.0	-1.6	1.8 1.8	7.7 10.2	33	2.12	1.6	0.69	7.3
比較例 1 0	10.90	0.50	1.7	0.75	0.60	4.0	3.5	0	0	0	0.15	40	24 1000	83.8 83.1	-0.7	1.8 1.9	7.0 8.4	20	1.85	0.80	0.60	4.0
比較例 1 1	12.00	0.32	1.7	0.70	0	0	4.0	3.5	0	0	0.15	40	24 1000	84.2 83.7	-0.5	1.8 1.8	8.0 7.3	-8	1.02	0	0.69	0
比較例 1 2	11.70	0.32	1.7	0.70	0.30	4.0	3.5	0	0	0	0.15	50	24 1000	83.6 83.4	-0.3	2.0 2.1	8.4 9.2	10	1.32	0.43	0.69	2.0
比較例 1 3	11.70	0.32	1.7	0.70	0.30	4.0	3.5	0	0.08	0.07	0	40	24 1000	84.2 83.6	-0.6	1.9 2.0	8.1 10.0	24	1.32	0.43	0.69	-
比較例 1 4	11.70	0.32	1.7	0.70	0.30	4.0	3.5	0	0	0	0.08	40	24 1000	83.4 82.6	-0.8	1.9 2.0	9.3 11.5	23	1.32	0.43	0.69	3.8
比較例 1 5	11.70	0.32	1.7	0.70	0.30	4.0	3.5	0	0	0	0.22	40	24 1000	84.4 83.6	-0.8	1.8 1.9	6.1 7.6	23	1.32	0.43	0.69	1.4

請求の範囲

[請求項1] 担体と、前記担体に担持された金属酸化物と、を含む、アンモ酸化反応触媒であって、

前記担体はシリカを含み、

前記金属酸化物は下記式（１）：



（式（１）中、

Xは、ニッケル、コバルト、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム、及びバリウムからなる群から選ばれる１種以上の元素であり、

Yは、クロム、ランタン、ネオジム、イットリウム、プラセオジム、サマリウム、アルミニウム、ガリウム、及びインジウムからなる群から選ばれる１種以上の元素であり、

Zは、カリウム及びセシウムからなる群から選ばれる１種以上の元素であり、

a～hは、以下の関係を満たし、

$$0, 1 \leq a \leq 2, 0,$$

$$0, 1 \leq b \leq 3, 0,$$

$$0, 0 \leq c \leq 1, 0,$$

$$0 < d \leq 3, 0,$$

$$0 \leq e \leq 1, 0,$$

$$0 \leq f \leq 3, 0,$$

$$0 \leq g \leq 2, 0,$$

$$0, 1 \leq h \leq 2,$$

i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）

で表され、

前記担体の量は、前記アンモ酸化反応触媒の質量を基準として、46.0質量%以下であり、

前記式(1)記載の原子比から算出される $a + c + d$ の値が0.21以上1.82以下であり、

前記式(1)記載の原子比から算出される $d / (a + d)$ の値が0.50より大きく0.90以下である、アンモ酸化反応触媒。

[請求項2] 前記式(1)記載の原子比から算出される c / d の値が0.0010以上0.75以下である、請求項1に記載のアンモ酸化反応触媒。

[請求項3] 前記式(1)記載の原子比から算出される c / h の値が0.050以上3.5以下である、請求項1又は2に記載のアンモ酸化反応触媒。

[請求項4] 前記式(1)記載の c が0.01以上0.55以下であり、
前記式(1)記載の原子比から算出される $a + c + d$ の値が0.30以上1.6以下であり、
前記式(1)記載の原子比から算出される c / d の値が0.07以上0.75以下であり、
前記式(1)記載の原子比から算出される c / h の値が0.05以上3.5以下であり、
前記担体の量が、前記アンモ酸化反応触媒の質量を基準として、20.0質量%以上46.0質量%以下である、請求項1に記載のアンモ酸化反応触媒。

[請求項5] 請求項1に記載のアンモ酸化反応触媒を製造する方法であって、
原料スラリーを調製する第一の工程、
該原料スラリーを噴霧乾燥して乾燥粒子を得る第二の工程、及び
該乾燥粒子を焼成する第三の工程、
を含む、アンモ酸化反応触媒の製造方法。

[請求項6] 請求項1に記載のアンモ酸化反応触媒の存在下、プロピレンと、分子状酸素と、アンモニアと、を反応させる工程を含む、アクリロニト

リル及び／又はアセトニトリルの製造方法。

[請求項7] 請求項1に記載のアンモ酸化反応触媒の存在下、イソブテン又は3級アルコールと、分子状酸素と、アンモニアと、を反応させる工程を含む、（メタ）アクリロニトリル及び／又はアセトニトリルの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/007070

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J 23/888 (2006.01)i; B01J 37/00 (2006.01)i; B01J 37/08 (2006.01)i; C07B 61/00 (2006.01)i; C07C 253/24 (2006.01)i; C07C 255/08 (2006.01)i FI: B01J23/888 Z; B01J37/00 F; B01J37/08; C07C253/24; C07C255/08; C07B61/00 300 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; C07B61/00; C07C1/00-409/44 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/129363 A1 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 06 September 2013 (2013-09-06) claims 1, 2, paragraphs [0039], [0042], example 3	1, 3, 5, 6
Y		7
A		2,4
Y	JP 10-43595 A (ASAHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 17 February 1998 (1998-02-17) claims 1, 2, paragraph [0001], example 1	7
A	JP 2008-237963 A (DAIYANITORIKKUSU KK) 09 October 2008 (2008-10-09) example 1	1-7
A	JP 2013-169482 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 02 September 2013 (2013-09-02) example 1	1-7
☒ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 25 April 2024		Date of mailing of the international search report 28 May 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-207974 A (DAIYANITORIKKUSU KK) 17 September 2009 (2009-09-17) example 1	1-7
A	JP 2010-172851 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) 12 August 2010 (2010-08-12) example 15	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/007070

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2013/129363	A1	06 September 2013	EP 2821392 A1 claims 1, 2, paragraphs [0085]- [0091], [0097], example 3 US 2015/0065744 A1 CN 104144910 A KR 10-2014-0117597 A	
JP	10-43595	A	17 February 1998	(Family: none)	
JP	2008-237963	A	09 October 2008	(Family: none)	
JP	2013-169482	A	02 September 2013	(Family: none)	
JP	2009-207974	A	17 September 2009	US 2009/0221843 A1 example 1 EP 2098288 A1 CN 101524645 A KR 10-2009-0094765 A	
JP	2010-172851	A	12 August 2010	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

B01J 23/888(2006.01)i; B01J 37/00(2006.01)i; B01J 37/08(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; C07C 253/24(2006.01)i; C07C 255/08(2006.01)i
FI: B01J23/888 Z; B01J37/00 F; B01J37/08; C07C253/24; C07C255/08; C07B61/00 300

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））

B01J21/00-38/74; C07B61/00; C07C1/00-409/44

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 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024年

国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語）

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2013/129363 A1（三菱レイヨン株式会社）06.09.2013（2013-09-06） 請求項1, 2, [0039], [0042], 実施例3	1, 3, 5, 6
Y		7
A		2, 4
Y	JP 10-43595 A（旭化成工業株式会社）17.02.1998（1998-02-17） 請求項1, 2, [0001], 実施例1	7
A	JP 2008-237963 A（ダイヤニトリックス株式会社）09.10.2008（2008-10-09） 実施例1	1-7
A	JP 2013-169482 A（三菱レイヨン株式会社）02.09.2013（2013-09-02） 実施例1	1-7
A	JP 2009-207974 A（ダイヤニトリックス株式会社）17.09.2009（2009-09-17） 実施例1	1-7

☒ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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抵触するものではなく、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 25.04.2024

国際調査報告の発送日 28.05.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

安齋 美佐子 4Q 9439

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-172851 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 12.08.2010 (2010 - 08 - 12) 実施例15	1-7

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/007070

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2013/129363	A1	06.09.2013	EP 2821392 A1 請求項1, 2, [0085]-[0091], [0097], 実施例3	
				US 2015/0065744 A1	
				CN 104144910 A	
				KR 10-2014-0117597 A	
JP	10-43595	A	17.02.1998	(ファミリーなし)	
JP	2008-237963	A	09.10.2008	(ファミリーなし)	
JP	2013-169482	A	02.09.2013	(ファミリーなし)	
JP	2009-207974	A	17.09.2009	US 2009/0221843 A1 実施例1	
				EP 2098288 A1	
				CN 101524645 A	
				KR 10-2009-0094765 A	
JP	2010-172851	A	12.08.2010	(ファミリーなし)	