

(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
2023年10月5日(05.10.2023)



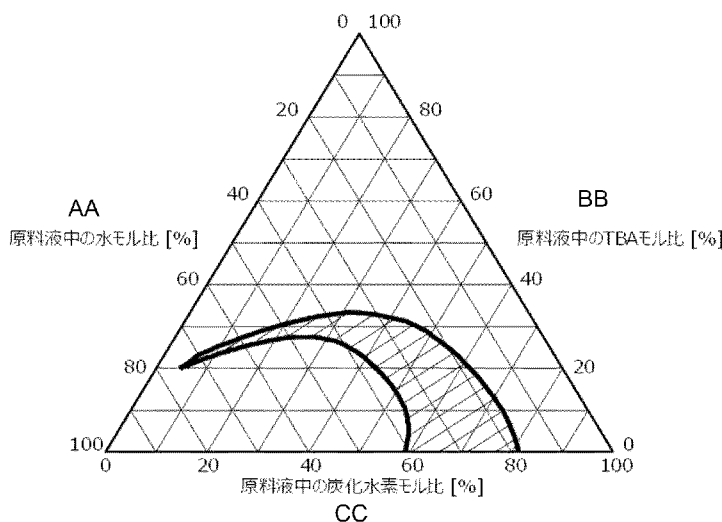
(10) 国際公開番号

WO 2023/190038 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 29/04 (2006.01) C07C 31/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/011523
- (22) 国際出願日: 2023年3月23日(23.03.2023)
- (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 2022-052369 2022年3月28日(28.03.2022) 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: 橋本 隼輔(HASHIMOTO, Shunsuke);
〒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). 溝越 祐吾(MIZOKOSHI, Yugo); 〒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). 柳楽 篤史(NAGIRA, Atsushi); 〒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: 弁理士法人秀和特許事務所(IP FIRM SHUWA); 〒1030004 東京都中央区東

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING TERTIARY BUTYL ALCOHOL

(54) 発明の名称: 第三級ブチルアルコールの製造方法



AA Molar ratio (%) of water in starting material liquid
BB Molar ratio (%) of TBA in starting material liquid
CC Molar ratio (%) of hydrocarbon in starting material liquid

(57) Abstract: The present invention provides a method for producing a tertiary butyl alcohol, the method comprising (i) a step in which a starting material liquid that contains isobutylene and water is supplied into a reactor that comprises a cation exchange resin, and (ii) a step in which a reaction product that contains a tertiary butyl alcohol is produced by a hydration reaction of isobutylene in the reactor. In the step (ii), the average linear velocity of the starting material liquid based on empty tower as calculated by formula (I) is 5 m/hr or more;

[続葉有]

日本橋三丁目4番10号 アクロポリス
21ビル8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, 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))

and the volume (V_w) of the water phase in a fluid (fluid A) in the reactor relative to the total volume of the fluid A is 4% by volume to 12% by volume. Formula (I): (Average linear velocity (m/hr) of starting material liquid) = (Volume flow rate (m^3/hr) of starting material liquid)/(Cross-sectional area (m^2) of reactor)

(57) 要約: 第三級ブチルアルコールの製造方法であって、(i) 陽イオン交換樹脂を有する反応器に、イソブチレンおよび水を含む原料液を供給する工程と、(i i) 前記反応器において、イソブチレンの水和反応により第三級ブチルアルコールを含む反応生成物を製造する工程と、を有し、前記工程(i i)において、下記式(1)で算出される空塔基準での前記原料液の平均線速度が 5 m/hr 以上であり、原料液の平均線速度 (m/hr) = 原料液の体積流量 (m^3/hr) / 反応器の断面積 (m^2) (1) 前記反応器内の流体(流体A)の全体積に対する前記流体A中の水相の体積(V_w)が4~12体積%である、第三級ブチルアルコールの製造方法。

明 細 書

発明の名称： 第三級ブチルアルコールの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、第三級ブチルアルコール（以下、TBAとも称する。）の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 第三級ブチルアルコールは、気相接触酸化法によるメタクリル酸メチル製造の原料として使用される。

第三級ブチルアルコールの製造方法としては、触媒を使用してイソブチレン（２－メチルプロペン）と水とを水和反応させる方法が知られている。この反応においては、原料であるイソブチレンと水の相互溶解性が低いため、一般にイソブチレンと水が相分離した不均一液相での反応となる。

不均一液相で第三級ブチルアルコールを製造する方法として、例えば特許文献１および特許文献２には、イソブチレンと水とを強酸型陽イオン交換樹脂触媒粒子の表面で、所定の方法で接触させる方法が記載されている。

[0003] しかし特許文献１および特許文献２に記載の不均一液相における方法は反応速度が低く、生産量を確保するためには大きな反応器が必要になり、設備費が増加する。そのため工業的には、より高い反応速度を実現できる手法が望まれている。

[0004] 一方特許文献３には、炭素数１～６の脂肪族カルボン酸水溶液を用いて均一液相で反応する方法が記載されている。しかしこの方法では、第三級ブチルアルコールを得るために、反応液から第三級ブチルアルコールのカルボン酸エステルを分離する工程が必要であり、設備費が増加する。

[0005] また特許文献４には均一液相で反応を行い、途中で第三級ブチルアルコール分離工程を含む方法が記載されている。しかしこの方法では、反応器に第三級ブチルアルコール水溶液を添加して均一液相とするため、平衡により転化率が制限される。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開昭54－030104号公報

特許文献2：特開昭54－30105号公報

特許文献3：特公昭60－051451号公報

特許文献4：特開昭60－233024号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は上記の課題を解決するためになされたものであって、その目的は設備費や製造コストを抑え、かつ高いイソブチレン転化率で第三級ブチルアルコールを製造する方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を進めた。その結果驚くべきことに、イソブチレン相と水相に分離した不均一液相での反応においても、原料液の線速度、および水和反応中の流体における水相の体積を特定の範囲とすることで、十分な反応速度が得られることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち本発明は、以下のものを含む。

[1]：第三級ブチルアルコールの製造方法であって、

(i) 陽イオン交換樹脂を有する反応器に、イソブチレンおよび水を含む原料液を供給する工程と、

(ii) 前記反応器において、イソブチレンの水和反応により第三級ブチルアルコールを含む反応生成物を製造する工程と、を有し、

前記工程(ii)において、下記式(1)で算出される空塔基準での前記原料液の平均線速度が 5 m/hr 以上であり、

原料液の平均線速度 (m/hr) = 原料液の体積流量 (m^3/hr) / 反応器の断面積 (m^2) (1)

前記反応器内の流体（流体 A）の全体積に対する前記流体 A 中の水相の体積（ V_w ）が 4 ～ 12 体積％である、第三級ブチルアルコールの製造方法。

〔2〕：前記工程（i i）において、空塔基準での前記原料液の平均線速度が 5 ～ 29 m/h r である、〔1〕に記載の第三級ブチルアルコールの製造方法。

〔3〕：前記工程（i i）において、空塔基準での前記原料液の平均線速度が 7 ～ 13 m/h r である、〔1〕または〔2〕に記載の第三級ブチルアルコールの製造方法。

〔4〕：前記工程（i i）において、前記 V_w が 5 ～ 10 体積％である、〔1〕から〔3〕のいずれかに記載の第三級ブチルアルコールの製造方法。

〔5〕：前記工程（i i）において、前記反応器の出口温度が 75℃以下である、〔1〕から〔4〕のいずれかに記載の第三級ブチルアルコールの製造方法。

〔6〕：（i i i）前記工程（i i）において製造された第三級ブチルアルコールを含む反応生成物から、未反応のイソブチレンを分離して第三級ブチルアルコールを製造する工程をさらに有する、

〔1〕から〔5〕のいずれかに記載の第三級ブチルアルコールの製造方法。

〔7〕：前記工程（i）において前記反応器に単位時間あたりに供給される第三級ブチルアルコールの量を M_i （mol/h r）、前記工程（i i i）において、単位時間あたりに製造される第三級ブチルアルコールの量を $M_{i i i}$ （mol/h r）としたとき、 $M_i/M_{i i i}$ が 1 ～ 7 である、〔6〕に記載の第三級ブチルアルコールの製造方法。

〔8〕：前記 $M_i/M_{i i i}$ が 1 ～ 5 である、〔7〕に記載の第三級ブチルアルコールの製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、設備費や製造コストを抑え、かつ高いイソブチレン転化率で第三級ブチルアルコールを製造する方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明を実施するための反応装置の一例である。

[図2]流体Aにおける炭化水素、水およびTBAの合計を100モル%とした場合の、各成分の割合を示す三相図である。斜線部は、流体Aにおいて、流体Aの全体積に対する流体A中の水相の体積（ V_w ）が4～12体積%である領域を示す。

[図3]流体Aにおける炭化水素、水およびTBAの合計を100モル%とした場合の、各成分の割合を示す三相図である。斜線部は、流体Aにおいて、流体Aの全体積に対する流体A中の水相の体積（ V_w ）が5～10体積%である領域を示す。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明に係る実施形態について説明するが、本発明は以下に限定されるものではない。なお本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載された数値を下限値および上限値として含む範囲を意味し、「A～B」は、A以上B以下であることを意味する。

[0012] 本実施形態に係る第三級ブチルアルコールの製造方法は、下記工程（i）および（ii）を有する。

（i）陽イオン交換樹脂を有する反応器に、イソブチレンおよび水を含む原料液を供給する工程

（ii）前記反応器において、イソブチレンの水和反応により第三級ブチルアルコールを含む反応生成物を製造する工程

また本実施形態に係る第三級ブチルアルコールの製造方法は、前記工程（ii）において、下記式（1）で算出される空塔基準での前記原料液の平均線速度が5 m/h以上である。

原料液の平均線速度（m/h）＝原料液の体積流量（ m^3/h ）／反応器の断面積（ m^2 ） （1）

また前記反応器内の流体（流体A）の全体積に対する前記流体A中の水相の体積（ V_w ）が4～12体積%である。

このような方法を用いることにより、設備費や製造コストを抑え、かつ高

いイソブチレン転化率で第三級ブチルアルコールを製造することができる。

また本実施形態に係る第三級ブチルアルコールの製造方法は、更に下記工程（i i i）を有することが好ましい。

（i i i）前記工程（i i）において製造された第三級ブチルアルコールを含む反応生成物から、未反応のイソブチレンを分離して第三級ブチルアルコールを製造する工程

以下、各工程について詳細に説明する。

[0013] [工程（i）]

工程（i）では、陽イオン交換樹脂を有する反応器に、イソブチレンおよび水を含む原料液を供給する。

[0014] <反応器>

本実施形態において用いられる反応器としては、攪拌槽型反応器、固定床型反応器、塔型反応器等いずれの形態も用いることができる。また反応形態は、回分式、半回分式、連続流通式のいずれでもよい。反応器は直列または並列に設けられていてもよく、図1に示すように複数の反応器が直列に設けられていることが好ましく、2～5個の反応器が直列に設けられていることがより好ましい。

なお反応器が複数存在する場合は、少なくとも1つの反応器において前記原料液の平均線速度、および前記 V_w が規定の条件を満たしていれば、本発明の効果を得ることができる。イソブチレン転化率の観点から、原料液を最初に供給する反応器、すなわち図1に示す第一反応器5において前記条件を満たしていることが好ましい。以下、反応器が複数存在する場合において、本明細書における「反応器」は特に言及が無い限り原料液を最初に供給する反応器を意味するものとする。

陽イオン交換樹脂としては、強酸性陽イオン交換樹脂が好ましい。例えばバイエル社製のレバチット（商品名）やデュポン社のアンバーリスト（商品名）等が挙げられる。

反応器中の陽イオン交換樹脂の位置、反応器における陽イオン交換樹脂の

占める割合などは特に限定されず、通常用いられる形態を適用できる。

[0015] 図1の反応装置は、イソブチレン供給口1及び、水供給口2から、それぞれ原料であるイソブチレンと水とを供給し、ポンプ3により原料を第一反応器5に移送する。第一反応器5への移送の際、原料は原料冷却器4により所定の温度に冷却される。

第一反応器5の反応物は、第二反応器7へ移送されるとともに、その一部は原料として再度供給される。第二反応器7への移送の際、第一反応器5の反応物は原料冷却器6により所定の温度に冷却される。

第二反応器7の反応物は、原料冷却器8により冷却され、第三反応器9へ移送される。

第三反応器9の反応物は、TBA分離塔10へ移送される。TBA分離塔10において、第三反応器9の反応物中の未反応イソブチレンはコンデンサー11により冷却され、未反応イソブチレン排出口13から排出される。また、第三反応器9の反応物中のTBAは、リボイラー12により加熱され、TBA排出口14から排出されるとともに、その一部は原料として、TBA循環ライン15から第一反応器5へ再度供給される。

[0016] <原料液>

本実施形態において、原料液にはイソブチレンおよび水が含まれる。原料液中のイソブチレン濃度は4～35モル%が好ましい。イソブチレン濃度が4モル%以上であると、後述する工程(i i)において、水和反応の反応速度が向上する。またイソブチレン濃度が35モル%以下であると、イソブチレンを安価で得られるため、製造コストを抑えられる。イソブチレン濃度の下限は8モル%以上、上限は18モル%以下がより好ましい。

[0017] 水としては特に限定されないが、脱イオン水、蒸留水等が好ましく、脱イオン水がより好ましい。水中の不純物は、触媒の失活や製品品質に悪影響を与える可能性があり、できるだけ取り除くことが好ましい。

[0018] 原料液は、第三級ブチルアルコールを含んでもよい。このとき、工程(i)において反応器に単位時間あたりに供給される第三級ブチルアルコールの

量を M_i （モル／ h ）、後述する工程（ i ）において、単位時間あたりに製造される第三級ブチルアルコールの量を M_{iii} （モル／ h ）としたとき、 M_i/M_{iii} が1～7であることが好ましい。これにより、後述する工程（ i ）においてイソブチレン転化率が向上するため、後述する工程（ i ）において製造コストが抑制できる。 M_i/M_{iii} の上限は5以下であることがより好ましく、4.5以下であることがさらに好ましく、4以下であることが特に好ましい。なお原料液に含まれる第三級ブチルアルコールは、後述する工程（ i ）において製造された第三級ブチルアルコールを使用したりサイクルTBAを含んでもよい。

M_i/M_{iii} は、例えば反応器に供給する原料液の供給速度や、原料液の第三級ブチルアルコール濃度を変えることで調整できる。

[0019] また原料液は、上記以外に炭化水素等を含んでもよい。炭化水素としては、イソブチレン以外のブテン類（1-ブテンおよび／または2-ブテン）およびブタン類（ n -ブタン、イソブタン等）等の炭素数が4である炭化水素から選ばれる1種以上であることが好ましい。このようなイソブチレン含有炭化水素は、ナフサを水蒸気存在下で熱分解してエチレンを得る際の副生成物や、重質油を触媒接触分解した際の副生成物、またはこれらの副生成物からブタジエンを除去したものとして得ることができる。

[0020] 原料液は、後述する工程（ i ）において、前記式（1）で算出される空塔基準での平均線速度が 5 m/h 以上となるように供給する。これにより、工程（ i ）において V_w が規定範囲内である場合に、水和反応の反応速度が向上する。この理由としては、以下のように考えられる。

後述する工程（ i ）において、 V_w が規定範囲内である場合、水相の一部がイソブチレン相中に分散して水滴となる。このとき、原料液を規定の速度で供給していると、水滴径が減少し、水滴の個数が増加する。これにより流体A中のイソブチレン相と水相の接触界面積が増加し、相間物質移動が促進される。原料液の平均線速度の下限は 7 m/h 以上が好ましく、 8 m/h 以上がより好ましい。また上限は 29 m/h であることが好ましく、

15 m/h rであることがより好ましく、14 m/h rであることがさらに好ましく、13 m/h rであることが特に好ましく、12 m/h rであることが最も好ましい。

[0021] [工程 (i i)]

工程 (i i) では、前記反応器において、イソブチレンの水和反応により第三級ブチルアルコールを含む反応生成物を製造する。

[0022] <水和反応中の反応器内の流体>

工程 (i i) において、下記式 (1) で算出される空塔基準での前記原料液の平均線速度は5 m/h r以上である。

原料液の平均線速度 (m/h r) = 原料液の体積流量 (m³/h r) / 反応器の断面積 (m²) (1)

ここで原料液の体積流量は、前記工程 (i) において反応器に供給した原料液の体積流量を用いる。また反応器の断面積は、反応器における内挿物部分を用いた断面積である。なお反応器の断面積が均一でない場合は、反応器において最も断面積が大きい部位の断面積とする。

空塔基準での原料液の平均線速度は、例えば前記工程 (i) において、反応器に供給する原料液の体積流量を変えることにより調整できる。

[0023] また工程 (i i) において、前記反応器内の流体 (流体 A) の全体積に対する前記流体 A 中の水相の体積 (V_w) は4 ~ 12 体積%である。ここで水相とは、水を90モル%以上含む相を意味する。また流体 A が水相を有することは、反応器内で水相とイソブチレン相に分離した不均一液相での反応となっていることを意味する。

V_wが規定範囲内であることにより、イソブチレン水和反応の反応速度が向上する。これは、水相の一部がイソブチレン相に分散して水滴として存在することにより、イソブチレン相との相間物質移動が促進されるためと考えられる。V_wの下限は4 体積%以上が好ましく、5 体積%以上がより好ましい。また上限は10 体積%以下が好ましく、9 体積%以下がより好ましい。V_wは、例えば原料液に含まれる第三級ブチルアルコールの濃度により調整

できる。流体Aの組成が図2の斜線部分で示した範囲となるように、第三級ブチルアルコールを含む原料液を供給することで、 V_w を4～12体積%とすることができる。同様に、流体Aの組成が図3の斜線部分で示した範囲となるように、第三級ブチルアルコールを含む原料液を供給することで、 V_w を5～10体積%とすることができる。

[0024] V_w が4～12体積%であることは、図2を用いて確認することができる。第三級ブチルアルコールを含む原料液の炭化水素、水およびTBAの組成から、流体Aの組成が図2の斜線部分で示した範囲内であれば、 V_w が4～12体積%であると判断できる。同様に、流体Aの組成が図3の斜線部分で示した範囲内であれば、 V_w が5～10体積%であると判断できる。

また V_w は、以下の方法にて求めることもできる。

プロセスシミュレータを用い、流体Aの組成、温度および圧力から、流体Aの密度 D （モル/ m^3 ）、流体Aの水相の密度 D_w （モル/ m^3 ）および流体Aのイソブチレン相の密度 D_o （モル/ m^3 ）を算出する。なおプロセスシミュレータとしては、例えばAspen Technology社製Aspen Plus等を用いることができる。次いで、得られた D 、 D_w および D_o の値を用い、下記式（11）および（111）からなる連立方程式を解くことで、流体Aの全体積に対する流体A中の水相の体積 V_w （体積%）、および流体Aの全体積に対する流体A中のイソブチレン相の体積 V_i （体積%）を算出することができる。

$$D = D_w \times V_w / 100 + D_o \times V_o / 100 \quad (11)$$

$$V_w + V_i = 100 \quad (111)$$

[0025] <その他の水和反応条件>

水和反応中の反応器の出口温度は、75℃以下が好ましい。これにより、水和反応における副生成物の生成量を抑制することができる。これは、反応温度を75℃以下とすることで、イソブチレンの水和反応速度に対する、イソブチレンの二量化反応等の副反応の相対的な反応速度を、小さく維持できるためと考えられる。反応器の出口温度の下限は40℃以上、上限は65℃

以下がより好ましい。

水和反応中の反応器内の圧力は、 $0.2 \sim 2.0 \text{ MPa (G)}$ が好ましい。ただし、(G) はゲージ圧であることを示す。これにより原料のイソブチレンが十分に液化する。反応器内の圧力の下限は 0.4 MPa (G) 、上限は 1.6 MPa (G) がより好ましい。水和反応中の反応器内の圧力を維持するために、水和反応に関与しない不活性ガスを反応器内に導入してもよい。不活性ガスとしては窒素、アルゴン等が挙げられる。

[0026] [工程 (iii)]

工程 (iii) では、前記工程 (ii) において製造された第三級ブチルアルコールを含む反応生成物から、未反応のイソブチレンを分離して第三級ブチルアルコールを製造する。前記工程 (ii) においてイソブチレンの転化率が高いと、工程 (iii) における製造コストが抑制される。

未反応のイソブチレンの分離には、蒸留装置、抽出装置、膜分離装置等の分離装置を用いることができ、蒸留装置を用いることが好ましい。蒸留装置としては、蒸留塔またはフラッシュドラムを用いることが好ましい。蒸留塔としては棚段塔や充填塔が用いられ、棚段塔が好ましい。

分離装置として蒸留塔を用いる場合は、通常、未反応イソブチレンが気化し、第三級ブチルアルコールが液化する温度および圧力とする。塔頂温度は $20 \sim 70^\circ\text{C}$ 、塔底温度は $100 \sim 160^\circ\text{C}$ が好ましい。また塔頂圧力は $0.25 \sim 0.9 \text{ MPa (G)}$ が好ましい。

以上のようにして、設備費や製造コストを抑え、かつ高いイソブチレン転化率で第三級ブチルアルコールを製造することができる。

実施例

[0027] 以下、実施例及び比較例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例中の「部」は質量部を意味する。反応装置としては図 1 に示すものを用いた。また各反応器は断熱型の固定床式反応器である。

[0028] (原料液の平均線速度)

空塔基準での原料液の平均線速度は、反応器に供給した原料液の体積流量から、下記式（１）にて求めた。

$$\text{原料液の平均線速度 (m/hr)} = \text{原料液の体積流量 (m}^3\text{/hr)} / \text{反応器の断面積 (m}^2\text{)} \quad (1)$$

なお反応器の断面積は、反応器における内挿物を除いた断面積とした。

[0029] (V_w)

V_wは、以下の手順で求めた。

Aspen Technology社製Aspen Plusを用い、流体Aの組成、温度および圧力から、流体Aの密度D（モル／m³）、流体Aの水相の密度D_w（モル／m³）および流体Aのイソブチレン相の密度D_o（モル／m³）を算出した。なお、流体のAの温度および圧力として、第一反応器5の出口温度および圧力を用いた。次いで、得られたD、D_wおよびD_oの値を用い、下記式（１１）および（１１１）からなる連立方程式を解くことで、流体Aの全体積に対する流体A中の水相の体積V_w（体積％）、および流体Aの全体積に対する流体A中のイソブチレン相の体積V_i（体積％）を算出した。

$$D = D_w \times V_w / 100 + D_o \times V_o / 100 \quad (11)$$

$$V_w + V_i = 100 \quad (111)$$

[0030] (リボイラー加熱蒸気量)

リボイラー加熱蒸気量は、リボイラー１２に供給した蒸気量を流量計で測定して求めた。

[0031] (イソブチレン転化率の算出)

実施例及び比較例における生成物の分析は、ガスクロマトグラフィー（島津製作所GC-2014、カラム：ULBON HR-20M 50m、直径：0.32mm、膜厚：0.25μm）を用いた。ガスクロマトグラフィーの結果から、イソブチレン転化率を下記式にて求めた。

$$\text{イソブチレン転化率 (\%)} = M_2 / M_1 \times 100$$

上記式中、M₁は単位時間に供給したイソブチレンのモル数、M₂は単位

時間に反応したイソブチレンのモル数である。

[0032] <実施例 1>

図 1 に示す反応装置を用い、陽イオン交換樹脂としてデュポン社製アンバーリスト 15 を充填した。なお、第一反応器 5、第二反応器 7 および第三反応器 9 として固定床式反応器を用い、陽イオン交換樹脂の充填量は第一反応器 5 に 100 部、第二反応器 7 および第三反応器 9 に 50 部とした。

イソブチレン濃度 12.0 モル%、水濃度 33.6 モル%、TBA 濃度 29.8 モル%である原料液を、第一反応器内 5 における平均線速度が表 1 に示す値となるように供給した。なお、原料液にはリサイクル TBA が含まれており、 $M_i / M_{i,i}$ は 4.15 であった。

第一反応器 5 の反応器入口温度を 52.2℃に調整し、反応器出口温度 65.0℃、圧力 0.876 MPa (G)、平均滞留時間 0.634 時間の条件でイソブチレンの水和反応を行った。次いで、第一反応器 5 で得られた反応生成物の 30.3 質量%を第二反応器 7 に供給した。第二反応器 7 は反応器入口温度を 50.0℃に調整し、反応器出口温度 53.8℃、圧力 0.804 MPa (G)、平均滞留時間 1.05 時間の条件でイソブチレンの水和反応を行った。次いで、第二反応器 7 で得られた反応生成物の全量を第三反応器 9 に供給した。第三反応器 9 は反応器入口温度を 53.1℃に調整し、反応器出口温度 56.3℃、圧力 0.800 MPa (G)、平均滞留時間 1.04 時間の条件でイソブチレンの水和反応を行った。第一反応器 5 における V_w 、および全ての反応器における合計のイソブチレン転化率を表 1 に示す。

第三反応器 9 から得られた TBA を含む反応生成物を TBA 分離塔 10 に供給し、蒸留により未反応のイソブチレンを分離して、TBA 濃度が 61.1 モル%である TBA 水溶液を得た。該 TBA 水溶液 1000 部の生産に要したリボイラー加熱蒸気量を表 1 に示す。

[0033] <実施例 2>

反応装置、陽イオン交換樹脂およびその充填量は、実施例 1 と同様とした

。

イソブチレン濃度 11.7 モル%、水濃度 31.4 モル%、TBA 濃度 30.0 モル%である原料液を、第一反応器 5 内における平均線速度が表 1 に示す値となるように供給した。なお、原料液にはリサイクル TBA が含まれており、 $M_i/M_{i,i}$ は 4.34 であった。

第一反応器 5 の反応器入口温度を 52.7℃に調整し、反応器出口温度 64.9℃、圧力 0.875 MPa (G)、平均滞留時間 0.618 時間の条件でイソブチレンの水和反応を行った。次いで、第一反応器 5 で得られた反応生成物の 30.0 質量%を第二反応器 7 に供給した。第二反応器 7 は反応器入口温度を 50.0℃に調整し、反応器出口温度 53.3℃、圧力 0.805 MPa (G)、平均滞留時間 1.04 時間の条件でイソブチレンの水和反応を行った。次いで、第二反応器 7 で得られた反応生成物の全量を第三反応器 9 に供給した。第三反応器 9 は反応器入口温度を 52.9℃に調整し、反応器出口温度 55.5℃、圧力 0.800 MPa (G)、平均滞留時間 1.03 時間の条件でイソブチレンの水和反応を行った。第一反応器 5 における V_w 、および全ての反応器における合計のイソブチレン転化率を表 1 に示す。

第三反応器 9 から得られた TBA を含む反応生成物を TBA 分離塔 10 に供給し、蒸留により未反応のイソブチレンを分離して、TBA 濃度が 63.9 モル%である TBA 水溶液を得た。該 TBA 水溶液 1000 部の生産に要したリボイラー加熱蒸気量を表 1 に示す。

[0034] <実施例 3>

反応装置、陽イオン交換樹脂およびその充填量は、実施例 1 と同様とした。

イソブチレン濃度 16.8 モル%、水濃度 31.2 モル%、TBA 濃度 18.8 モル%である原料液を、第一反応器 5 内における平均線速度が表 1 に示す値となるように供給した。なお、原料液にはリサイクル TBA が含まれておらず、 $M_i/M_{i,i}$ は 2.22 であった。

第一反応器5の反応器入口温度を49.2℃に調整し、反応器出口温度65.0℃、圧力0.860MPa(G)、平均滞留時間0.642時間の条件でイソブチレンの水和反応を行った。次いで、第一反応器5で得られた反応生成物の27.1質量%を第二反応器7に供給した。第二反応器7は反応器入口温度を50.0℃に調整し、反応器出口温度58.8℃、圧力0.797MPa(G)、平均滞留時間1.18時間の条件でイソブチレンの水和反応を行った。次いで、第二反応器7で得られた反応生成物の全量を第三反応器9に供給した。第三反応器9は反応器入口温度を50.0℃に調整し、反応器出口温度54.0℃、圧力0.800MPa(G)、平均滞留時間1.18時間の条件でイソブチレンの水和反応を行った。第一反応器5における V_w 、および全ての反応器における合計のイソブチレン転化率を表1に示す。

第三反応器9から得られたTBAを含む反応生成物をTBA分離塔10に供給し、蒸留により未反応のイソブチレンを分離して、TBA濃度が64.6モル%であるTBA水溶液を得た。該TBA水溶液1000部の生産に要したリボイラー加熱蒸気量を表1に示す。

[0035] <実施例4>

反応装置、陽イオン交換樹脂およびその充填量は、実施例1と同様とした。

イソブチレン濃度16.0モル%、水濃度32.4モル%、TBA濃度22.7モル%である原料液を、第一反応器5内における平均線速度が表1に示す値となるように供給した。なお、原料液にはリサイクルTBAが含まれており、 $M_i/M_{i,i}$ は3.50であった。

第一反応器5の反応器入口温度を54.6℃に調整し、反応器出口温度64.9℃、圧力0.903MPa(G)、平均滞留時間0.482時間の条件でイソブチレンの水和反応を行った。次いで、第一反応器5で得られた反応生成物の23.3質量%を第二反応器7に供給した。第二反応器7は反応器入口温度を50.0℃に調整し、反応器出口温度61.2℃、圧力0.8

0.7 MPa (G)、平均滞留時間 1.05 時間の条件でイソブチレンの水和反応を行った。次いで、第二反応器 7 で得られた反応生成物の全量を第三反応器 9 に供給した。第三反応器 9 は反応器入口温度を 53.0℃に調整し、反応器出口温度 58.3℃、圧力 0.800 MPa (G)、平均滞留時間 1.04 時間の条件でイソブチレンの水和反応を行った。第一反応器 5 における V_w 、および全ての反応器における合計のイソブチレン転化率を表 1 に示す。

第三反応器 9 から得られた TBA を含む反応生成物を TBA 分離塔 10 に供給し、蒸留により未反応のイソブチレンを分離して、TBA 濃度が 63.5 モル%である TBA 水溶液を得た。該 TBA 水溶液 1000 部の生産に要したリボイラー加熱蒸気量を表 1 に示す。

[0036] <実施例 5>

反応装置、陽イオン交換樹脂およびその充填量は、実施例 1 と同様とした。

イソブチレン濃度 14.6 モル%、水濃度 28.0 モル%、TBA 濃度 20.6 モル%である原料液を、第一反応器 5 内における平均線速度が表 1 に示す値となるように供給した。なお、原料液にはリサイクル TBA が含まれておらず、 $M_i/M_{i,i}$ は 4.71 であった。

第一反応器 5 の反応器入口温度を 58.6℃に調整し、反応器出口温度 65.0℃、圧力 1.06 MPa (G)、平均滞留時間 0.425 時間の条件でイソブチレンの水和反応を行った。次いで、第一反応器 5 で得られた反応生成物の 14.2 質量%を第二反応器 7 に供給した。第二反応器 7 は反応器入口温度を 50.0℃に調整し、反応器出口温度 62.0℃、圧力 0.870 MPa (G)、平均滞留時間 1.52 時間の条件でイソブチレンの水和反応を行った。次いで、第二反応器 7 で得られた反応生成物の全量を第三反応器 9 に供給した。第三反応器 9 は反応器入口温度を 52.0℃に調整し、反応器出口温度 56.2℃、圧力 0.841 MPa (G)、平均滞留時間 1.52 時間の条件でイソブチレンの水和反応を行った。第一反応器 5 における

V_w、および全ての反応器における合計のイソブチレン転化率を表1に示す。

第三反応器9から得られたTBAを含む反応生成物をTBA分離塔10に供給し、蒸留により未反応のイソブチレンを分離して、TBA濃度が62.6モル%であるTBA水溶液を得た。該TBA水溶液1000部の生産に要したリボイラー加熱蒸気量を表1に示す。

[0037] <比較例1>

反応装置、陽イオン交換樹脂およびその充填量は、実施例1と同様とした。

イソブチレン濃度12.2モル%、水濃度33.8モル%、TBA濃度32.6モル%である原料液を、第一反応器5内における平均線速度が表1に示す値となるように供給した。なお、原料液にはリサイクルTBAが含まれており、 $M_i/M_{i,i}$ は4.92であった。

第一反応器5の反応器入口温度を52.4℃に調整し、反応器出口温度64.8℃、圧力0.885MPa(G)、平均滞留時間0.617時間の条件でイソブチレンの水和反応を行った。次いで、第一反応器5で得られた反応生成物の31.0質量%を第二反応器7に供給した。第二反応器7は反応器入口温度を50.0℃に調整し、反応器出口温度54.1℃、圧力0.812MPa(G)、平均滞留時間0.999時間の条件でイソブチレンの水和反応を行った。次いで、第二反応器7で得られた反応生成物の全量を第三反応器9に供給した。第三反応器9は反応器入口温度を50.0℃に調整し、反応器出口温度53.2℃、圧力0.800MPa(G)、平均滞留時間0.999時間の条件でイソブチレンの水和反応を行った。第一反応器5において、流体Aは均一相となっており、イソブチレン相および水相を有していなかった。全ての反応器における合計のイソブチレン転化率を表1に示す。

第三反応器9から得られたTBAを含む反応生成物をTBA分離塔10に供給し、蒸留により未反応のイソブチレンを分離して、TBA濃度が62.

5 モル％である T B A 水溶液を得た。該 T B A 水溶液 1 0 0 0 部の生産に要したリボイラー加熱蒸気量を表 1 に示す。

[0038] <比較例 2>

反応装置、陽イオン交換樹脂およびその充填量は、実施例 1 と同様とした。

イソブチレン濃度 1 2 . 0 モル％、水濃度 3 5 . 4 モル％、T B A 濃度 3 1 . 9 モル％である原料液を、第一反応器 5 内における平均線速度が表 1 に示す値となるように供給した。なお、原料液にはリサイクル T B A が含まれており、 $M_i / M_{i,i}$ は 4 . 7 1 であった。

第一反応器 5 の反応器入口温度を 5 2 . 6 °C に調整し、反応器出口温度 6 5 . 3 °C、圧力 0 . 8 8 9 M P a (G) 、平均滞留時間 0 . 6 1 7 時間の条件でイソブチレンの水和反応を行った。次いで、第一反応器 5 で得られた反応生成物の 3 1 . 7 質量％を第二反応器 7 に供給した。第二反応器 7 は反応器入口温度を 5 0 . 0 °C に調整し、反応器出口温度 5 3 . 4 °C、圧力 0 . 8 1 5 M P a (G) 、平均滞留時間 0 . 9 7 8 時間の条件でイソブチレンの水和反応を行った。次いで、第二反応器 7 で得られた反応生成物の全量を第三反応器 9 に供給した。第三反応器 9 は反応器入口温度を 5 0 . 0 °C に調整し、反応器出口温度 5 3 . 1 °C、圧力 0 . 8 0 0 M P a (G) 、平均滞留時間 0 . 9 7 8 時間の条件でイソブチレンの水和反応を行った。第一反応器 5 において、流体 A は均一相となっており、イソブチレン相および水相を有していなかった。全ての反応器における合計のイソブチレン転化率を表 1 に示す。

第三反応器 9 から得られた T B A を含む反応生成物を T B A 分離塔 1 0 に供給し、蒸留により未反応のイソブチレンを分離して、T B A 濃度が 6 1 . 9 モル％である T B A 水溶液を得た。該 T B A 水溶液 1 0 0 0 部の生産に要したリボイラー加熱蒸気量を表 1 に示す。

<比較例 3>

反応装置、陽イオン交換樹脂およびその充填量は、実施例 1 と同様とした

。

イソブチレン濃度 13.7 モル%、水濃度 34.1 モル%、TBA 濃度 29.4 モル%である原料液を、第一反応器 5 内における平均線速度が表 1 に示す値となるように供給した。なお、原料液にはリサイクル TBA が含まれており、 $M_i / M_{i,i}$ は 3.79 であった。

第一反応器 5 の反応器入口温度を 51.1℃に調整し、反応器出口温度 65.1℃、圧力 0.902 MPa (G)、平均滞留時間 0.610 時間の条件でイソブチレンの水和反応を行った。次いで、第一反応器 5 で得られた反応生成物の 35.0 質量%を第二反応器 7 に供給した。第二反応器 7 は反応器入口温度を 50.0℃に調整し、反応器出口温度 54.0℃、圧力 0.828 MPa (G)、平均滞留時間 0.873 時間の条件でイソブチレンの水和反応を行った。次いで、第二反応器 7 で得られた反応生成物の全量を第三反応器 9 に供給した。第三反応器 9 は反応器入口温度を 50.0℃に調整し、反応器出口温度 53.3℃、圧力 0.800 MPa (G)、平均滞留時間 0.873 時間の条件でイソブチレンの水和反応を行った。第一反応器 5 における V_w 、および全ての反応器における合計のイソブチレン転化率を表 1 に示す。

第三反応器 9 から得られた TBA を含む反応生成物を TBA 分離塔 10 に供給し、蒸留により未反応のイソブチレンを分離して、TBA 濃度が 61.4 モル%である TBA 水溶液を得た。該 TBA 水溶液 1000 部の生産に要したリボイラー加熱蒸気量を表 1 に示す。

[0039] [表1]

表1

	原料液の平均線速度 [m/hr]	流体Aの水相の体積 V_w [体積%]	イソブチレン 転化率 [%]	リボイラー加熱蒸気量 [部/TBA水溶液1000部]
実施例1	10.0	5.6	90.5	455
実施例2	10.3	5.7	89.1	496
実施例3	10.0	9.4	87.9	396
実施例4	13.2	9.0	88.0	384
実施例5	14.9	8.5	87.5	449
比較例1	10.3	0.0	86.5	560
比較例2	10.3	0.0	87.0	545
比較例3	10.5	3.9	85.6	510

[0040] 表 1 に示されるように、原料液の平均線速度および V_w が規定の条件を満たしている実施例 1 ～ 5 は、比較例よりも高いイソブチレン転化率で T B A を製造することができた。また、T B A 分離塔におけるリボイラー加熱蒸気量が比較例よりも少なく、製造コストを抑制できることが示された。さらに、従来のように T B A のカルボン酸エステルを分離する工程を必要としないため、設備費を抑えられる。

産業上の利用可能性

[0041] 本発明によれば、設備費や製造コストを抑え、かつ高い転化率で第三級ブチルアルコールを得ることができる。

符号の説明

[0042] 1 : イソブチレン供給口
2 : 水供給口
3 : ポンプ
4 : 原料冷却器
5 : 第一反応器
6 : 原料冷却器
7 : 第二反応器
8 : 原料冷却器
9 : 第三反応器
10 : T B A 分離塔
11 : コンデンサー
12 : リボイラー
13 : 未反応イソブチレン排出口
14 : T B A 排出口
15 : T B A 循環ライン

請求の範囲

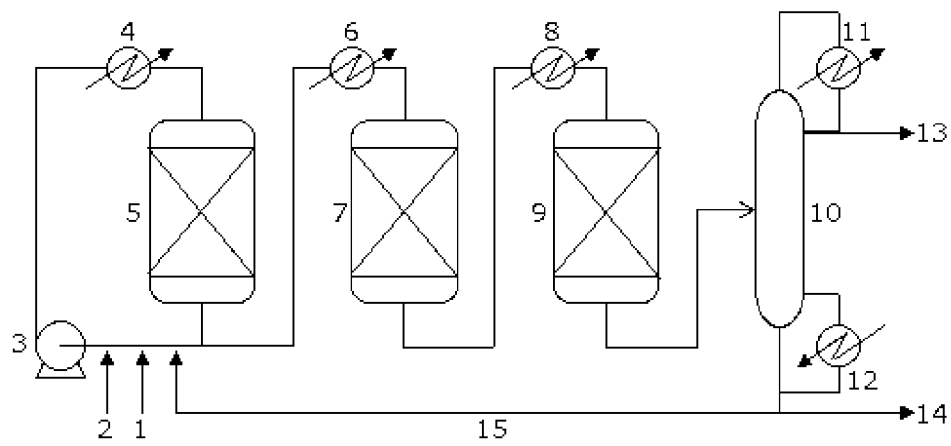
- [請求項1] 第三級ブチルアルコールの製造方法であって、
- (i) 陽イオン交換樹脂を有する反応器に、イソブチレンおよび水を含む原料液を供給する工程と、
- (ii) 前記反応器において、イソブチレンの水和反応により第三級ブチルアルコールを含む反応生成物を製造する工程と、を有し、
- 前記工程(ii)において、下記式(1)で算出される空塔基準での前記原料液の平均線速度が 5 m/h r 以上であり、
- $$\text{原料液の平均線速度 (m/h r)} = \text{原料液の体積流量 (m}^3\text{/h r)} / \text{反応器の断面積 (m}^2\text{)} \quad (1)$$
- 前記反応器内の流体(流体A)の全体積に対する前記流体A中の水相の体積(Vw)が4～12体積%である、第三級ブチルアルコールの製造方法。
- [請求項2] 前記工程(ii)において、空塔基準での前記原料液の平均線速度が $5\sim 29\text{ m/h r}$ である、請求項1に記載の第三級ブチルアルコールの製造方法。
- [請求項3] 前記工程(ii)において、空塔基準での前記原料液の平均線速度が $7\sim 13\text{ m/h r}$ である、請求項1または2に記載の第三級ブチルアルコールの製造方法。
- [請求項4] 前記工程(ii)において、前記Vwが5～10体積%である、請求項1から3のいずれか1項に記載の第三級ブチルアルコールの製造方法。
- [請求項5] 前記工程(ii)において、前記反応器の出口温度が 75°C 以下である、請求項1から4のいずれか1項に記載の第三級ブチルアルコールの製造方法。
- [請求項6] (iii) 前記工程(ii)において製造された第三級ブチルアルコールを含む反応生成物から、未反応のイソブチレンを分離して第三級ブチルアルコールを製造する工程をさらに有する、

請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の第三級ブチルアルコールの製造方法。

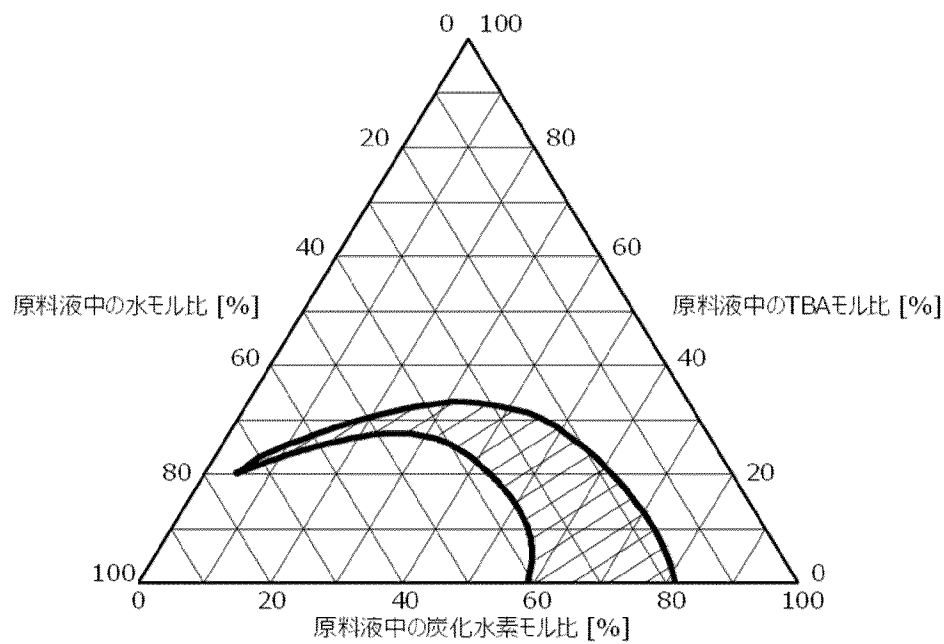
[請求項7] 前記工程 (i) において前記反応器に単位時間あたりに供給される第三級ブチルアルコールの量を M_i (モル/h r)、前記工程 (i i i) において単位時間あたりに製造される第三級ブチルアルコールの量を $M_{i i i}$ (モル/h r) としたとき、 $M_i / M_{i i i}$ が 1 ~ 7 である、請求項 6 に記載の第三級ブチルアルコールの製造方法。

[請求項8] 前記 $M_i / M_{i i i}$ が 1 ~ 5 である、請求項 7 に記載の第三級ブチルアルコールの製造方法。

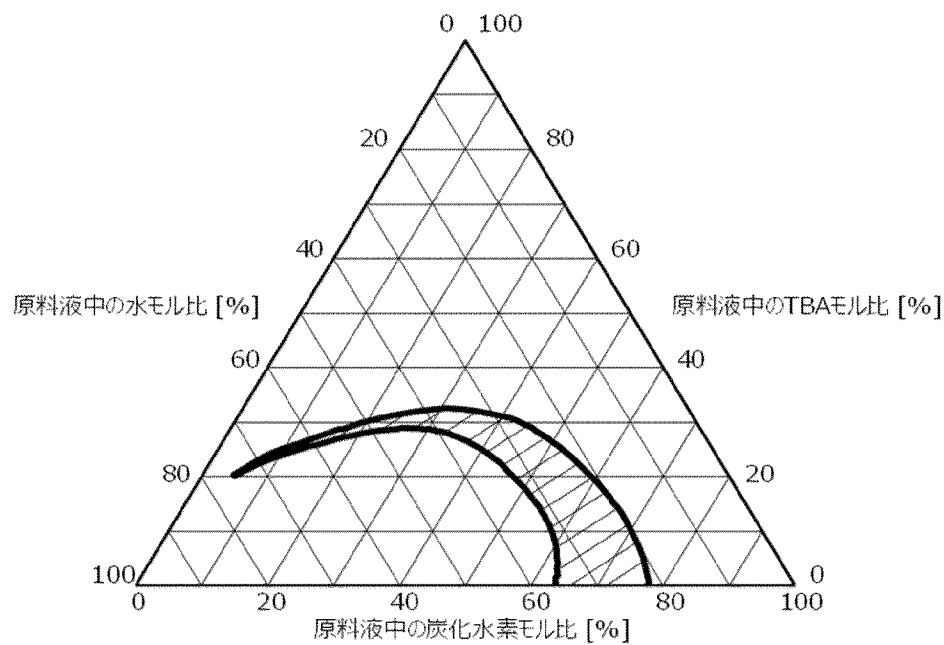
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/011523

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C07C 29/04**(2006.01)i; **C07C 31/12**(2006.01)i

FI: C07C29/04; C07C31/12

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)

C07C29/04; C07C31/12

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 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-219042 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD) 12 November 2012 (2012-11-12) claims, paragraphs [0007]-[0008], [0028], examples, drawings, etc.	1-8
A	WO 2006/064874 A1 (MITSUBISHI RAYON CO LTD) 22 June 2006 (2006-06-22) claims, examples	1-8
A	JP 55-85529 A (NIPPON OIL CO LTD) 27 June 1980 (1980-06-27) claims, examples, drawings, etc.	1-8
A	JP 54-30104 A (NIPPON OIL CO LTD) 06 March 1979 (1979-03-06) claims, examples, etc.	1-8
A	JP 60-233024 A (MITSUI TOATSU KAGAKU KK) 19 November 1985 (1985-11-19) claims, examples, drawings	1-8
A	CN 101423454 A (PETROCHINA CO., LTD.) 06 May 2009 (2009-05-06) claims, examples	1-8

☐ 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

01 May 2023

Date of mailing of the international search report

23 May 2023

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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/011523

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2012-219042	A	12 November 2012	(Family: none)	
WO	2006/064874	A1	22 June 2006	JP	6-64874 A1
				US	2009/0253945 A1
				claims, examples	
				CN	101124188 A
				KR	10-2007-0086175 A
				MY	142026 A
				TW	200624413 A
JP	55-85529	A	27 June 1980	US	4208540 A
				claims, examples, figures	
				GB	2022129 A
				FR	2422613 A1
				CA	1114844 A
JP	54-30104	A	06 March 1979	US	4180688 A
				claims, examples	
				GB	2003141 A
				FR	2398711 A1
				CA	1098545 A
JP	60-233024	A	19 November 1985	(Family: none)	
CN	101423454	A	06 May 2009	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 29/04(2006.01)i; C07C 31/12(2006.01)i FI: C07C29/04; C07C31/12										
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）） C07C29/04; C07C31/12										
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										
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)										
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 2012-219042 A (三菱レイヨン株式会社) 12.11.2012 (2012 - 11 - 12) 特許請求の範囲、段落0007-0008、0028、実施例、図面等	1-8								
A	WO 2006/064874 A1 (三菱レイヨン株式会社) 22.06.2006 (2006 - 06 - 22) 請求の範囲、実施例	1-8								
A	JP 55-85529 A (日本石油株式会社) 27.06.1980 (1980 - 06 - 27) 特許請求の範囲、実施例、図面等	1-8								
A	JP 54-30104 A (日本石油株式会社) 06.03.1979 (1979 - 03 - 06) 特許請求の範囲、実施例等	1-8								
A	JP 60-233024 A (三井東圧化学株式会社) 19.11.1985 (1985 - 11 - 19) 特許請求の範囲、実施例、図面	1-8								
A	CN 101423454 A (PETROCHINA CO., LTD.) 06.05.2009 (2009 - 05 - 06) Claims, Examples	1-8								
☐ 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。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 </td> <td> “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 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 01.05.2023	国際調査報告の発送日 23.05.2023									
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） 奥谷 暢子 4H 6118 電話番号 03-3581-1101 内線 3443									

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/JP2023/011523

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2012-219042	A	12.11.2012	(ファミリーなし)			
WO	2006/064874	A1	22.06.2006	JP	6-64874	A1	
				US	2009/0253945	A1	
				Claims, Examples			
				CN	101124188	A	
				KR	10-2007-0086175	A	
				MY	142026	A	
				TW	200624413	A	
JP	55-85529	A	27.06.1980	US	4208540	A	
				Claims, Examples, Figures			
				GB	2022129	A	
				FR	2422613	A1	
				CA	1114844	A	
JP	54-30104	A	06.03.1979	US	4180688	A	
				Claims, Examples			
				GB	2003141	A	
				FR	2398711	A1	
				CA	1098545	A	
JP	60-233024	A	19.11.1985	(ファミリーなし)			
CN	101423454	A	06.05.2009	(ファミリーなし)			