

(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



(10) 国際公開番号

WO 2010/071016 A1

PCT

(43) 国際公開日

2010 年 6 月 24 日(24.06.2010)

(51) 国際特許分類:

C07C 51/12 (2006.01) C01C 1/02 (2006.01)
C01B 3/12 (2006.01) C07C 53/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/070110

(22) 国際出願日: 2009 年 11 月 30 日(30.11.2009)

(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 2008-324496 2008 年 12 月 19 日(19.12.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について):
ダイセル化学工業株式会社(DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目 4 番 5 号 毎日インテシオ Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋 成夫 (TAKAHASHI Shigeo) [JP/JP]; 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 ダイセル化学工業株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 鎌田 充生, 外(KUWATA Mitsuo et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満 6 丁目 3 番

17 号みなと梅田ビル 6 階 鎌田充生特許事務所 Osaka (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, JP, 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, 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, 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 (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:

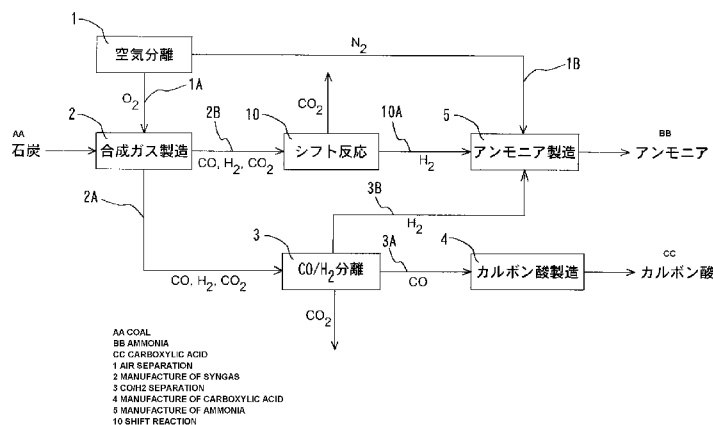
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING ACETIC ACID AND AMMONIA

(54) 発明の名称: 酢酸およびアンモニアの製造方法

[図2]



(57) Abstract: Disclosed is a method for manufacturing a carboxylic acid and ammonia efficiently while reducing the amount of carbon dioxide that is generated. The method for manufacturing a carboxylic acid and ammonia includes a carboxylic acid manufacturing step wherein carboxylic acid is manufactured from carbon monoxide and an alcohol, and an ammonia manufacturing step wherein ammonia is manufactured from hydrogen and nitrogen, and includes a carbon monoxide/hydrogen separation step wherein carbon monoxide and hydrogen are separated from a syngas (A), and a shift reaction step wherein a syngas (B) undergoes a shift reaction to manufacture hydrogen. In the aforementioned carboxylic acid manufacturing step, the carbon monoxide separated from the aforementioned syngas (A) is used, and in the aforementioned ammonia manufacturing step, the hydrogen separated from the aforementioned syngas (A) and the hydrogen obtained by means of the aforementioned shift reaction are used.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/071016 A1



二酸化炭素の発生量を低減しつつ、カルボン酸とアンモニアを効率よく製造する方法を提供する。上記製造方法では、一酸化炭素およびアルコールからカルボン酸を製造するカルボン酸製造工程と、水素および窒素からアンモニアを製造するアンモニア製造工程とを含み、カルボン酸とアンモニアとを製造する方法であって、合成ガス(A)から一酸化炭素と水素とを分離する一酸化炭素／水素分離工程および合成ガス(B)をシフト反応させて水素を製造するシフト反応工程を含み、前記カルボン酸製造工程で前記合成ガス(A)から分離した一酸化炭素を使用し、かつ前記アンモニア製造工程で前記合成ガス(A)から分離した水素と、前記シフト反応工程により得られた水素とを使用する。

明 細 書

発明の名称： 酢酸およびアンモニアの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、カルボン酸（酢酸など）およびアンモニアを製造（併産）する方法に関する。

背景技術

[0002] アンモニアは、水素と窒素との反応により得られ、この反応の水素源としては、通常、合成ガスが使用されている。そして、この合成ガス中には、水素に加えて、一酸化炭素が含まれており、この一酸化炭素と水とをいわゆる水性ガスシフト反応に供し、アンモニア製造に利用している。このようなシフト反応は、アンモニアの製造において、多量の水素を利用できるが、シフト反応により二酸化炭素が多量に副生する。

[0003] 一方、酢酸は、一般的に一酸化炭素とメタノールとの反応により得られ、この反応の一酸化炭素源にも、通常、合成ガスが使用されている。そして、この反応において不要となる水素は、メタノールやジメチルエーテルなどの合成に利用されているが、これらの合成においても一酸化炭素が必要であり、合成ガスをより有効に活用するプロセスが求められる。

[0004] 合成ガスの利用効率を向上させる試みも報告されている。WO 01/32594号（特許文献1）には、一酸化炭素およびメタノールから酢酸などの反応生成物を製造する方法であって、天然ガスなどの炭化水素から水素、一酸化炭素および二酸化炭素を含む合成ガスを生成させる工程、前記合成ガス中の水素および一酸化炭素をメタノールへと転化させる工程を含む方法が開示されている。この文献では、前記合成ガスの一部又は全部を分離して、それぞれ二酸化炭素リッチ、一酸化炭素リッチ、水素リッチなガス流に分離し、二酸化炭素リッチなガス流を合成ガスの製造のために供給できることが記載されており、水素リッチなガス流は、アンモニアの合成に利用できることも記載されている。すなわち、この方法は、酢酸とアンモニアとの併産を提

案しているものの、酢酸の原料であるメタノールと、酢酸とを同一の合成ガスから製造している。そのため、この方法は、アンモニア製造におけるシフト反応で副生される二酸化炭素に着目したものではなく、合成ガス中に含まれるわずかな二酸化炭素を合成ガスの合成に利用できるだけであって、二酸化炭素の合成ガスへの戻し量には上限がある。また、この方法は、メタノール合成のため、天然ガスを原料として利用しており、水素の含有量が大きい合成ガスを必要としている。そのため、後の工程で大量の水素の分離のために大規模な分離装置や追加分離装置が必要となる。さらに、この方法では、アンモニア合成の窒素源として使用される空気から分離された酸素を有効に利用できない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：WO 01/32594号公報（特許請求の範囲、図）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 従って、本発明の目的は、カルボン酸（酢酸など）とアンモニアとを効率よく製造する方法を提供することにある。

[0007] 本発明の他の目的は、二酸化炭素の発生量を低減しつつ、カルボン酸とアンモニアとを製造する方法を提供することにある。

[0008] 本発明のさらに他の目的は、合成ガスの原料となる炭素質材料（例えば、石炭）の使用量を低減しつつ、カルボン酸とアンモニアとを製造する方法を提供することにある。

[0009] 本発明の別の目的は、アンモニア製造のために副生する酸素を有効に利用しつつカルボン酸とアンモニアとを製造する方法を提供することにある。

[0010] 本発明のさらに別の目的は、生成量（生成割合）をコントロールしつつカルボン酸およびアンモニアを製造する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者は、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、（１）合成ガス（石油、石炭、天然ガスなどに由来する合成ガス、特に、石炭由来の合成ガス）から一酸化炭素を分離してカルボン酸（酢酸など）の製造に使用し、前記合成ガスから分離した水素をアンモニアの製造に使用する方法において、このアンモニアの製造に、前記合成ガスから分離した水素に加えて、前記合成ガスと異なる又は同じ合成ガス（特に同じ合成ガス）のシフト反応により得られた水素を使用する方法か、又は（２）一酸化炭素と水素とのモル比が比較的１に近い合成ガスから一酸化炭素を分離してカルボン酸（酢酸など）の製造に使用し、前記合成ガスから分離した水素をアンモニアの製造に使用する方法により、効率よくカルボン酸とアンモニアを製造できること（特に、前記方法（１）では、カルボン酸とアンモニアとの生成割合をコントロールしつつこれらを効率よく製造できること）、さらには、同量のカルボン酸およびアンモニアをそれぞれ単独で炭素質材料（例えば、石炭）由来の合成ガスから製造する場合に比べて、二酸化炭素の発生量や合成ガスの原料となる炭素質材料（石炭など）の使用量を低減できることを見出し、本発明を完成した。

[0012] すなわち、本発明の製造方法（第１の方法）は、一酸化炭素およびアルコールからカルボン酸を製造する（ための）カルボン酸製造工程と、水素および窒素からアンモニアを製造する（ための）アンモニア製造工程とを含み、カルボン酸とアンモニアとを製造する方法であって、合成ガス（Ａ）から一酸化炭素と水素とを分離する（ための）一酸化炭素／水素分離工程および合成ガス（Ｂ）をシフト反応させて水素を製造する（ための）シフト反応工程を含み、前記カルボン酸製造工程で前記合成ガス（Ａ）から分離した一酸化炭素を使用し（又は合成ガス（Ａ）から分離した一酸化炭素をカルボン酸製造工程に供給し、詳細には、合成ガス（Ａ）から分離した一酸化炭素を使用してカルボン酸を製造し）、かつ前記アンモニア製造工程で前記合成ガス（Ａ）から分離した水素と、前記シフト反応工程により得られた水素とを使用する（又は合成ガス（Ａ）から分離した水素と、シフト反応工程により得ら

れた水素とをアンモニア製造工程に供給する、詳細には、合成ガス（A）から分離した水素と、前記シフト反応工程により得られた水素とを使用してアンモニアを製造する）製造方法である。この方法において、合成ガス（A）としては、特に限定されず、例えば、石油、石炭、天然ガスなどに由来する合成ガスを使用できる。

[0013] また、本発明の別の製造方法（第2の方法）は、一酸化炭素およびアルコールからカルボン酸を製造する（ための）カルボン酸製造工程と、水素および窒素からアンモニアを製造する（ための）アンモニア製造工程とを含み、カルボン酸とアンモニアとを製造する方法であって、一酸化炭素と水素との割合が前者／後者（モル比）＝1／0.4～1／1.5である合成ガス（A）から一酸化炭素と水素とを分離する（ための）一酸化炭素／水素分離工程を含み、前記カルボン酸製造工程で前記合成ガス（A）から分離した一酸化炭素を使用し（又は合成ガス（A）から分離した一酸化炭素をカルボン酸製造工程に供給し、詳細には、合成ガス（A）から分離した一酸化炭素を使用してカルボン酸を製造し）、かつ前記アンモニア製造工程で前記合成ガス（A）から分離した水素を使用する（又は合成ガス（A）から分離した水素をアンモニア製造工程に供給する、詳細には、合成ガス（A）から分離した水素を使用してアンモニアを製造する）製造方法である。

[0014] このような方法（第1又は第2の方法）は、さらに、炭素質材料（又は炭化水素源、例えば、石炭）をガス化して合成ガスを製造する（ための）合成ガス製造工程を含み、この合成ガス製造工程で製造された合成ガスを合成ガス（A）として使用してもよい。また、この方法は、さらに、空気から窒素と酸素とを分離する（ための）酸素／窒素分離工程を含み、この酸素／窒素分離工程で分離した酸素を炭素質材料（例えば、石炭）のガス化に使用するとともに、前記酸素／窒素分離工程で分離した窒素をアンモニア製造工程で使用してもよい。このような酸素／窒素分離工程を、一連の前記製造工程に組み込むことにより、アンモニア製造工程で要する窒素源としての空気から分離される酸素を有効利用でき、エネルギー効率的に有利である。

[0015] 前記第2の方法において、第1の方法と同様に、アンモニア製造工程で、合成ガス（A）から分離した水素と、合成ガス（B）（合成ガス（A）とは異なる合成ガス（B））のシフト反応により得られた水素とを使用してもよい。すなわち、前記第2の方法は、さらに、合成ガス（B）をシフト反応させて水素を製造する（ための）シフト反応工程を含み、前記アンモニア製造工程で、合成ガス（A）から分離した水素と、前記シフト反応工程により得られた水素とを使用してもよい。なお、第1および第2の方法において、「シフト反応（工程）により得られた水素」とは、合成ガス（B）中に含まれる水素、およびシフト反応により新たに製造された水素との混合ガスを意味する。このようなシフト反応を利用すると、アンモニアの生成量を調整しつつ、カルボン酸を併産できるため、二酸化炭素の発生量（排出量）を低減しつつ（さらには、石炭の使用量を低減しつつ）、所望の割合でカルボン酸とアンモニアとを製造できる。

[0016] 特に、第1および第2の方法において、合成ガス（A）および合成ガス（B）は、同一の合成ガス製造工程で製造された合成ガスであってもよい。すなわち、前記合成ガス製造工程で製造した合成ガスを、合成ガス（A）および合成ガス（B）に分けて（分流して）、それぞれ、一酸化炭素／水素分離工程、シフト反応工程に供してもよい。同一の合成ガス製造工程を利用すると、プロセスを簡略化しつつ、カルボン酸とアンモニアとの生成量を調整できる。

発明の効果

[0017] 本発明の方法（第1および第2の方法）では、合成ガスのシフト反応を利用するか又は水素の割合が小さい特定の合成ガス（特に石炭由来の合成ガス）を利用するため、カルボン酸（酢酸など）とアンモニアとを効率よく製造できる。特に、本発明の方法（第1および第2の方法）では、同量のカルボン酸およびアンモニアをそれぞれ単独で合成ガスから製造する場合に比べて、二酸化炭素の発生量や合成ガスの原料となる炭素質材料（例えば、石炭）の使用量を低減しつつ、カルボン酸とアンモニアと製造できる。また、アン

モニア製造のために副生する酸素を有効に利用しつつカルボン酸とアンモニアとを製造できる。そのため、本発明の方法は、環境的、工業的、さらにはコスト的に極めて有利なプロセスである。さらに、本発明の方法（第1および第2の方法）では、シフト反応を利用することにより、カルボン酸およびアンモニアの生成量（生成割合）をコントロールしつつ製造できる。このようなシフト反応の利用により、炭素質材料における一酸化炭素／水素比が変化しても、カルボン酸とアンモニアの生産量をコントロールできる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1] 図1は、本発明の製造方法（又は製造装置）の一例を説明するためのフロー図である。

[図2] 図2は、本発明の製造方法（又は製造装置）の他の例を説明するためのフロー図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下に、必要により添付図面を参照しつつ本発明をより詳細に説明する。

図1は、本発明の製造方法（および製造装置）の一例を説明するためのフロー図である。図2は、本発明の製造方法（および製造装置）の他の例を説明するためのフロー図である。図1の例では、石炭由来の合成ガスから分離した一酸化炭素とアルコール又はその誘導体とを反応させてカルボン酸を製造する方法（装置）、および前記合成ガスから分離した水素を使用してアンモニアを製造する方法（装置）を示している。

[0020] この製造方法（装置）は、空気から窒素と酸素とを分離するための酸素／窒素分離ユニット1と、このユニット1で分離した酸素を利用して石炭をガス化して合成ガス（A）を製造するための合成ガス製造ユニット2と、このユニット2で製造された合成ガス（A）から一酸化炭素と水素とを分離するための一酸化炭素／水素分離ユニット3と、このユニット3から分離した一酸化炭素とアルコールとからカルボン酸を製造するためのカルボン酸製造ユニット4と、前記ユニット3から分離した水素および前記分離ユニット1から分離した窒素からアンモニアを製造するためのアンモニア製造ユニット5

とを備えている。

[0021] そして、この製造方法（装置）は、これらのユニットに各成分を供給するための各種ライン、すなわち、前記酸素／窒素分離ユニット 1 で分離した酸素を合成ガス製造ユニット 2 に供給するための酸素供給ライン 1 A と、前記酸素／窒素分離ユニット 1 で分離した窒素をアンモニア製造ユニット 5 に供給するための窒素供給ライン 1 B と、前記合成ガス製造ユニット 2 で製造された合成ガスを合成ガス（A）として一酸化炭素／水素分離ユニット 3 に供給するための合成ガス供給ライン 2 A と、前記分離ユニット 3 から分離した一酸化炭素をカルボン酸製造ユニット 4 に供給するための一酸化炭素供給ライン 3 A と、前記分離ユニット 3 から分離した水素をアンモニア製造ユニット 5 に供給するための水素供給ライン 3 B とをさらに備えている。

[0022] まず、合成ガス製造ユニット 2 では、石炭をガス化して合成ガス（A）を製造する。この例では、石炭を、酸素／窒素分離ユニット 1 で分離された酸素を用いて部分酸化することによりガス化している。石炭のガス化は、通常、高温および高圧化で行われる。なお、酸素／窒素分離ユニット 1 での分離方法としては、慣用の方法、例えば、空気から圧縮酸素および圧縮窒素として分離する方法などが挙げられる。具体的には、ユニット 1 は、空気圧縮機、酸素圧縮機、窒素圧縮機などを備えていてもよい。

[0023] 石炭は、酸素に加えて、水（水蒸気）を用いてガス化してもよい。例えば、石炭と水とのスラリーを酸素により部分酸化してもよい。この方法では、アンモニアの製造のために使用される空気の副生成物である酸素を利用できるため好適である。なお、天然ガスなどを利用した合成ガス製造プロセスでは、通常、このような酸素を使用することがなく、酸素を有効利用できない。

[0024] なお、合成ガス製造ユニット 2 は、石炭ガス化のための反応器を備えていればよく、生成した合成ガスを熱回収（冷却）するための熱回収装置（冷却装置）を備えていてもよい。また、熱回収した熱は、必要に応じて、他の工程又はユニットに供給し、他の工程や反応に利用してもよい。

[0025] 合成ガス製造ユニット1で製造される合成ガスは、石炭由来のガスであり、天然ガス由来の合成ガスなどに比べて、一酸化炭素（CO）に対する水素（H₂）の割合が比較的小さい合成ガスである。例えば、合成ガス（合成ガス（A））において、一酸化炭素と水素との割合は、前者／後者（モル比）＝1／0.4～1／1.5、好ましくは1／0.5～1／1.2、さらに好ましくは1／0.6～1／1（例えば、1／0.65～1／0.9）程度である。本発明では、このような合成ガスを使用することにより、一酸化炭素／水素分離ユニット（又は一酸化炭素／水素分離工程）において分離する水素を低減できるため、分離に要する製造装置を小規模化しつつ二酸化炭素の発生量を低減できる。

[0026] なお、合成ガスには、一酸化炭素、水素に加えて、通常、他の成分〔水、二酸化炭素、炭化水素（メタンなど）、硫化水素など〕が含まれている。このような他の成分は、一酸化炭素および水素に比べて少ないが、後の工程において悪影響を及ぼす（例えば、触媒毒となるなど）場合があるため、基本的にはないのが好ましい。しかし、このような他の成分を副生することなく合成ガスを製造するには限界がある場合があるため、分離工程などにおいて適宜分離してもよい。特に、合成ガス（A）に含まれる二酸化炭素の割合は、例えば、合成ガス（A）に含まれる一酸化炭素1モルに対して、0～0.6モルの範囲であり、例えば、0.01～0.5モル（例えば、0.1～0.5モル、好ましくは0.25～0.45モル）、さらに好ましくは0.3～0.4モル（例えば、0.33～0.38モル）程度である。

[0027] 合成ガス製造ユニット2で製造された合成ガスは、合成ガス（A）として、合成ガス供給ライン2Aを通じて、分離ユニット3に供給される。分離ユニット3では、一酸化炭素と、水素とを分離する。なお、ユニット3での分離方法としては、慣用の方法、例えば、膜分離法、深冷分離法、PSA（圧力変動吸着、pressure swing adsorption）法などが挙げられる。比較的大規模な分離においては、深冷分離法を好適に利用できる。合成ガス（A）からのこれらの成分の分離順序は特に限定されず、

合成ガスから水素を分離した後、一酸化炭素を分離してもよく、その逆であってもよい。

[0028] また、合成ガス（又は水素分離後のガス）には、前記のように、一酸化炭素に加えて、他のガスが含まれている。特に、酸性ガス（二酸化炭素、硫化水素など）は、後の工程、特に、アンモニア製造工程において悪影響を及ぼす場合があるため、分離される一酸化炭素および／または水素からより厳密に除去されているのが好ましい。そのため、分離ユニット3（一酸化炭素／水素分離工程）又は分離ユニットの前に接続する除去ユニットにおいて、これらの成分を分離除去してもよい。通常、一酸化炭素と水素とを分離する前に、酸性ガスなどを分離する場合が多い。なお、図示する例では、分離ユニット3（酸性ガス除去ユニットを含むユニット）において、代表的なガスである二酸化炭素を分離除去（通常、一酸化炭素と水素との分離に先立って二酸化炭素を分離除去）している。なお、図の例では、硫化水素などのガスは図示していない。

[0029] 分離ユニット3で分離された一酸化炭素および水素は、それぞれライン3Aおよび3Bを通じて、カルボン酸製造ユニット4およびアンモニア製造ユニット5に供給される。なお、アンモニア製造においては、一酸化炭素や二酸化炭素が反応を極端に阻害する成分となるため、厳密に除去する必要がある。そのため、必要であれば、分離ユニット3（又は分離工程）で分離された水素（ガス）は、さらにメタネータ処理（一酸化炭素をメタンに転化する処理）などの慣用の方法により、高度に分離（又は転化）したのち、アンモニア製造ユニット5に供給してもよい（図示せず）。

[0030] カルボン酸製造ユニット4およびアンモニア製造ユニット5において、カルボン酸およびアンモニアが製造される。このような製造装置又は製造方法では、二酸化炭素の発生量を低減しつつ、酢酸およびアンモニアを併産できる。具体的なモデルケースとして、酢酸を50万トン／年の割合で製造するケースを想定する。

[0031] 酢酸を50万トン／年の割合で製造する場合、原料となる石炭は一例とし

て35トン／hの割合で必要であり、このような石炭をガス化して得られる合成ガス（A）に含まれるCOの割合は28000Nm³／h、H₂の割合は23000Nm³／h、CO₂の割合は12000Nm³／hである（すなわち、CO／H₂／CO₂（モル比）＝1／0.85／0.49）。なお、石炭のガス化は、石炭スラリー法により行うものとして算出した。そして、この合成ガス（A）から水素を100％分離してアンモニアを製造したとすると、アンモニアは9.5万トン／年の割合で製造され、二酸化炭素は、前記の通り、12000Nm³／hの割合で発生する。

[0032] 一方、このような割合で酢酸およびアンモニアをそれぞれ個別に石炭スラリー法により石炭から製造したとすると、まず、酢酸を50万トン／年の割合で生産するためには、前記のように、CO₂が12000Nm³／hの割合で生成する。また、アンモニアを9.5万トン／年の割合で製造するためには、シフト反応により一酸化炭素をすべて水素に変換した場合、石炭が15.0トン／hの割合で必要（合成ガスとしてCOが13000Nm³／h、H₂が11000Nm³／h、CO₂が5600Nm³／hの割合で生成する）となり、18600Nm³／hの割合で二酸化炭素（合成ガス中に含まれる二酸化炭素が5600Nm³／h、シフト反応により発生する二酸化炭素が13000Nm³／h）が生成する。

[0033] すなわち、酢酸50万トン／年およびアンモニア9.5万トン／年の割合で製造するケースでは、石炭の使用量を15トン／hの割合で低減でき、二酸化炭素の発生量を6600Nm³／hの割合で低減できる。

[0034] 図2に示す例では、合成ガスから分離した一酸化炭素とアルコールとを反応させてカルボン酸を製造する装置（又は方法）、前記合成ガスから分離した水素および合成ガスをシフト反応させて得た水素を使用してアンモニアを製造する装置（又は方法）を示している。

[0035] この図の製造方法（装置）は、合成ガス製造ユニット2で製造された合成ガスを合成ガス（A）とは別に合成ガス（B）としてシフト反応ユニットに供給する合成ガス供給ライン2Bと、ライン2Bを通じて供給した合成ガス

(B) をシフト反応させて水素を製造するシフト反応ユニット 10 と、このシフト反応ユニット 10 により得られた水素をアンモニア製造ユニット 5 に供給する水素供給ライン 10A とをさらに備えていること以外は、図 1 と同様の装置（又は方法）である。なお、図 2 に示す例では、合成ガス製造ユニット 2 において、石炭を利用して合成ガスを製造しているが、図 2 に示す例では、シフト反応を利用できるため、必ずしも石炭由来の合成ガスを使用する必要はなく、また、前記のような一酸化炭素（CO）に対する水素（H₂）の割合が比較的小さい合成ガスを使用する必要もない。

[0036] すなわち、この例では、同一の合成ガス製造ユニット 2（又は製造工程）で製造された合成ガス（A）と合成ガス（B）とに分流し、この合成ガス（B）をシフト反応させることによりアンモニア製造ユニット（製造工程）に供給する水素の量をコントロールしている。詳細には、アンモニア製造ユニット 5 には、合成ガス（A）から分離された水素と、シフト反応ユニット 10 からシフト反応を経て分離された水素とが供給される。このようなシフト反応を利用すると、カルボン酸の生産量とアンモニアの生産量との割合をコントロールしつつ、二酸化炭素の生成量を低減できる。なお、シフト反応は、以下の式で表される。

[0037]
$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$$

なお、シフト反応ユニット 10 は、合成ガスシフト反応装置（反応器）を備えていればよいが、通常、シフト反応させるとともに、シフト反応後のガスから水素（合成ガスに予め含まれている水素およびシフト反応により生成した水素）を分離して供給ライン 10A に供給するための分離する装置（工程）を有している。すなわち、シフト反応後のガスには、前記のような他の成分、特に、シフト反応により副生した二酸化炭素が多量に含まれているため、水素を新たに分離する装置（工程）が必要となる。水素を分離する方法としては、前記と同様の分離法、レクチゾールプロセス、メタネータ法などを利用できる。

[0038] 図 2 の製造装置又は製造方法では、酢酸およびアンモニアの生成量をコン

トロールしつつ製造できる。特に、図 1 の例では、酢酸とアンモニアの生成量は石炭由来の合成ガスにおける一酸化炭素／酸素の割合で制限され、アンモニアを多量に製造することはできないが、図 2 の例では、アンモニアの生産量を増大させることができる。しかも、その生産量を酢酸の生産量とのバランスにおいて調整でき、二酸化炭素の排出量および石炭の使用料を低減できる。さらに、炭化水素源の需給バランスが変動したとしても、 CO/H_2 の割合を制御することにより、酢酸とアンモニアとを安定して生成できる。

[0039] 具体的なモデルケースとして、酢酸を 50 万トン／年の割合およびアンモニアを 50 万トン／年の割合で製造するケースを想定する。このケースでは、原料となる石炭が 100 トン／h の割合で必要となる。

[0040] すなわち、100 トン／h の石炭のうち、35 トン／h の石炭を合成ガス（A）に使用すると、合成ガス（A）には、前記と同じく、 CO が $28000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、 H_2 が $23000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、 CO_2 が $12000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ の割合で含まれている（すなわち、 $\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2$ （モル比） $= 1/0.85/0.49$ ）。なお、石炭のガス化は、前記同様に、石炭スラリー法により行うものとして算出した。

[0041] 一方、100 トン／h の石炭のうち、残り 65 トン／h の石炭を合成ガス（B）に使用する。合成ガス（B）には、 CO が $54000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、 H_2 が $46000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、 CO_2 が $24000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ の割合で含まれている。

[0042] そして、合成ガス（B）中の CO をすべてシフト反応させたとすると、水素および二酸化炭素がそれぞれ CO と同量、すなわち、 $54000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ の割合で生成する。そして、この水素をすべて利用して、アンモニアを製造すると 50 万トン／年の割合でアンモニアが得られる。

[0043] 一方、このような酢酸およびアンモニアをそれぞれ個別に石炭スラリー法により石炭から製造したとすると、まず、酢酸を 50 万トン／年の割合で製造するためには、前記と同様に、石炭が 35 トン／h の割合で必要であり、 CO_2 が $12000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ の割合で発生する。また、アンモニアを 50 万

トン／年の割合で製造するためには、シフト反応により一酸化炭素をすべて水素に変換すると、石炭が80トン／hの割合で（合成ガスとしてCOが67000Nm³／h、H₂が57000Nm³／h、CO₂が30000Nm³／hの割合で生成する）必要となり、97000Nm³／hの二酸化炭素（合成ガス中に含まれる二酸化炭素が30000Nm³／h、シフト反応により発生する二酸化炭素が67000Nm³／h）が発生する。

[0044] これらをまとめると、酢酸50万トン／年およびアンモニア50万トン／年の割合で製造するケースでは、石炭の使用量を15トン／hの割合で低減でき、二酸化炭素の発生量を19000Nm³／hの割合で低減できる。

[0045] 本発明の方法又は装置において、合成ガスは、通常、炭素質材料を改質して得られるガスである。炭素質材料としては、方法（1）又は（2）に応じて選択できる。方法（1）において、合成ガスは、石炭に限定されず、石油、天然ガスなどのいずれであってもよい。また、方法（1）において、一酸化炭素と水素との割合は、シフト反応を利用するため、必ずしも前記範囲に限定されず、前者／後者（モル比）＝1／0.2～1／4、好ましくは1／0.4～1／3.5、さらに好ましくは1／0.6～1／3程度であってもよい。特に、方法（1）においても、前記図2の例のように、前記特定の範囲で一酸化炭素と水素とを含む合成ガス（石炭由来の合成ガス）を使用してもよい。また、方法（1）において、合成ガス中の二酸化炭素の割合は、前記と同様の範囲である。

[0046] また、方法（2）では、前記のような水素の割合が小さい合成ガスを得ることができる限り、石炭に限定されない。すなわち、合成ガスとして、必ずしも石炭由来の合成ガスをしなくてもよいが、通常、炭素質材料として石炭を好適に用いることができる。

[0047] 方法（1）および（2）において、石炭としては、例えば、無煙炭、瀝青炭、亜瀝青炭、褐炭などのいずれであってもよい。

[0048] 改質方法としては、炭素質材料の種類などに応じて適宜選択できる。例えば、石炭のガス化方法としては、特に限定されず、例えば、石炭スラリーガ

ス化法ではGE法などがあり、石炭ドライフィードガス化法では、Shell法、SFGT法（Siemens Fuel Gasification Technology）などがある。なお、図1および図2の例では、酸素を利用しているが、必ずしも酸素を利用するガス化法を採用する必要はない。しかし、ガス化装置の規模や、後工程で一酸化炭素を製品化することを考慮すると、酸素を酸化剤に用いるのが一般的である。

[0049] 石炭のガス化温度は、例えば、1300～1500℃、好ましくは1350～1450℃程度であってもよい。また、石炭のガス化圧力としては、通常10MPa以下の範囲から選択でき、その生成ガス（合成ガス）の使用目的により決定される。例えば、石炭のガス化圧力は、4～10MPa程度であってもよい。なお、石炭ガス化は、ガス化方法に応じて、無触媒下で行ってもよく、適当な触媒の存在下で行ってもよい。水および酸素を用いるガス化方法は、無触媒下で行ってもよい。

[0050] 一酸化炭素／水素分離ユニット（又は分離工程）や、シフト反応ユニット（又はシフト反応工程）では、前記のように、通常、他の成分、特に酸性ガスを分離除去するのが好ましい。これらの成分の分離除去は、合成ガスそのものから行ってもよく、合成ガスから分離後の一酸化炭素および／又は水素に対してさらに行ってもよく、これらを組み合わせてもよい。分離除去方法としては、慣用の方法が利用でき、例えば、酸性ガスの除去方法としては、レクチゾールプロセスなどの慣用の方法を利用できる。なお、分離した酸性ガスから、さらに硫化水素を硫黄源として分離してもよい。

[0051] シフト反応ユニット（又はシフト反応工程）で使用する合成ガス（B）は、前記図の例では、合成ガス（A）と同じ合成ガス製造工程を経て得られた合成ガスを使用しているが、合成ガス（B）は合成ガス（A）と異なるガスである限り、異なる工程を経て得られた合成ガス（例えば、石炭由来のガス、石炭以外の成分（石油、天然ガスなど）由来のガス）であってもよい。また、合成ガス（A）と合成ガス（B）とは、各成分（一酸化炭素、水素、二酸化炭素など）の組成比において同じであってもよく、異なってもよい。

。特に、図の例のように合成ガス（B）を合成ガス（A）と同じ工程で得られた合成ガスとすると、プロセスおよび装置を簡略化できるため有利である。なお、図の例では、合成ガス（A）と合成ガス（B）とは同じ組成である。

[0052] なお、シフト反応ユニット（又はシフト反応工程）において、シフト反応条件は、特に限定されず、慣用の条件を利用できる。シフト反応温度は、例えば、200～600℃、好ましくは250～550℃、さらに好ましくは300～500℃程度であってもよい。また、シフト反応は、シフト反応触媒（例えば、鉄／クロム系触媒など）の存在下で行ってもよい。

[0053] シフト反応後の混合ガスは、必要に応じて、熱回収（又は冷却）してもよい。熱回収した熱は、必要に応じて、他の工程又はユニットに供給し、他の工程での加熱反応に利用してもよい。

[0054] なお、各ラインは、各成分（合成ガス、一酸化炭素、水素、酸素、窒素など）の供給量を調整するための制御手段（流量制御手段など）を備えていてもよい。

[0055] カルボン酸製造工程（又は製造ユニット）において、アルコールとしては、特に限定されず、例えば、脂肪族アルコール類〔アルカノール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノールなどの C_{1-10} アルカノール）、シクロアルカノール（例えば、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘプタノール、シクロオクタノールなどの C_{4-10} シクロアルカノール）など〕、フェノール類（例えば、フェノールなどのヒドロキシ C_{6-10} アレーン）、芳香脂肪族アルコール（例えば、ベンジルアルコール、フェネチルアルコールなどのヒドロキシ C_{1-4} アルキル C_{6-10} アレーン）が挙げられる。代表的には、脂肪族モノオール（例えば、メタノールなどの C_{1-4} アルカノール）、特にメタノールが挙げられる。

[0056] カルボン酸製造工程において、一酸化炭素とアルコールとの反応条件は特に限定されず、慣用の条件および装置を利用できる。カルボン酸は、通常、

液相反応系で行われてもよい。例えば、カルボン酸製造工程の反応系において、一酸化炭素の圧力（又は分圧）は、例えば、 $200 \sim 3000 \text{ kPa}$ （例えば、 $400 \sim 1500 \text{ kPa}$ ）、好ましくは $500 \sim 1000 \text{ kPa}$ 程度であってもよい。また、反応温度は、例えば、 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150 \sim 250^\circ\text{C}$ （例えば、 $170 \sim 220^\circ\text{C}$ ）程度であってもよく、反応圧力は、 $1000 \sim 5000 \text{ kPa}$ （例えば、 $1500 \sim 4000 \text{ kPa}$ ）程度であってもよい。

[0057] また、一酸化炭素とアルコールとの反応は、触媒の存在下で行ってもよい。触媒としては、慣用のカルボニル化触媒、例えば、遷移金属触媒（ロジウム触媒、イリジウム触媒、白金触媒、パラジウム触媒、銅触媒、ニッケル触媒など）などが挙げられる。触媒の濃度は、例えば、液相反応系に対して、重量基準で $5 \sim 10000 \text{ ppm}$ 、好ましくは $10 \sim 5000 \text{ ppm}$ 程度であってもよい。さらに、助触媒又は反応促進剤〔金属ハライド（例えば、ヨウ化リチウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウム、臭化リチウムなどのアルカリ金属ハライド）、ハロゲン化水素（例えば、ヨウ化水素、臭化水素など）、ハロゲン化炭化水素（例えば、ヨウ化メチル、臭化メチルなどのハロ C_{1-4} アルカン）など〕を併用してもよい。そして、カルボン酸製造工程で生成したカルボン酸（例えば、酢酸）は、慣用の方法により精製して回収できる。

[0058] カルボン酸の製造工程（又は製造ユニット）については、慣用の方法、例えば、特許第3244385号公報、特開2002-255890号公報などを参照してもよい。

[0059] アンモニア製造工程（又は製造ユニット）において、水素と窒素との反応条件は特に限定されず、慣用の条件および装置を利用できる。例えば、反応温度は、例えば、 $300 \sim 700^\circ\text{C}$ 、好ましくは $350 \sim 650^\circ\text{C}$ （例えば、 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ ）程度であってもよく、反応圧力は、低圧法、中圧法、高圧法などに応じて適宜選択でき、例えば、 $5 \sim 50 \text{ MPa}$ （例えば、 $10 \sim 30 \text{ MPa}$ ）程度であってもよい。

[0060] 水素と窒素との反応は、触媒の存在下で行ってもよい。触媒としては、慣用の触媒、例えば、鉄系触媒（例えば、四酸化三鉄など）、ルテニウム系触媒（Ru/C系触媒など）などの遷移金属触媒が挙げられる。さらに、助触媒〔例えば、アルカリ金属又はアルカリ土類金属酸化物（酸化カリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウムなど）、アルミニウム化合物（アルミナなど）、ケイ素化合物（二酸化ケイ素など）など〕を併用してもよい。そして、アンモニア製造工程で生成したアンモニアは、慣用の方法により精製して回収できる。

産業上の利用可能性

[0061] 本発明の製造方法および製造装置では、合成ガス（特に、安価な石炭を原料とする合成ガス）から、カルボン酸（酢酸など）とアンモニアとを効率よく製造できる。しかも、二酸化炭素および炭素質材料（特に石炭）の使用量を低減できるため、環境的、工業的、コスト的に極めて有利である。また、一酸化炭素と水素との生成量をコントロールできるため、所望の生産量でカルボン酸とアンモニアとを製造できる。

符号の説明

- [0062] 1…酸素／窒素分離ユニット
2…合成ガス製造ユニット
3…一酸化炭素／水素分離ユニット
4…カルボン酸製造ユニット
5…アンモニア製造ユニット
1 A…酸素供給ライン
1 B…窒素供給ライン
2 A, 2 B…合成ガス供給ライン
3 A…一酸化炭素供給ライン
3 B…水素供給ライン
1 O…シフト反応ユニット
1 O A…水素供給ライン

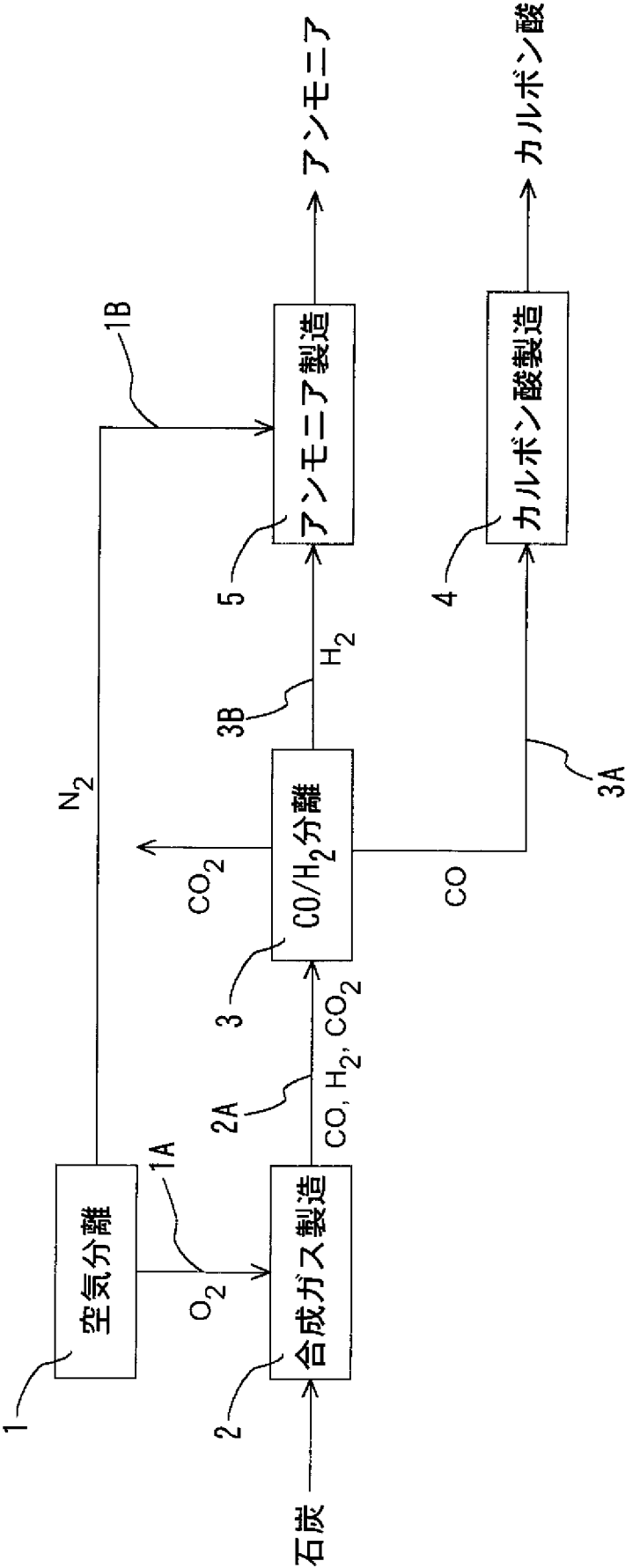
請求の範囲

- [請求項1] 一酸化炭素およびアルコールからカルボン酸を製造するためのカルボン酸製造工程と、水素および窒素からアンモニアを製造するためのアンモニア製造工程とを含み、カルボン酸とアンモニアとを製造するための方法であって、合成ガス（A）から一酸化炭素と水素とを分離するための一酸化炭素／水素分離工程および合成ガス（B）をシフト反応させて水素を製造するためのシフト反応工程を含み、前記合成ガス（A）から分離した一酸化炭素を前記カルボン酸製造工程で使用してカルボン酸を製造し、かつ前記合成ガス（A）から分離した水素と、前記シフト反応工程により得られた水素とを前記アンモニア製造工程で使用してアンモニアを製造する、製造方法。
- [請求項2] 一酸化炭素およびアルコールからカルボン酸を製造するためのカルボン酸製造工程と、水素および窒素からアンモニアを製造するためのアンモニア製造工程とを含み、カルボン酸とアンモニアとを製造する方法であって、一酸化炭素と水素との割合が前者／後者（モル比）＝ $1/0.4 \sim 1/1.5$ である合成ガス（A）から一酸化炭素と水素とを分離するための一酸化炭素／水素分離工程を含み、前記合成ガス（A）から分離した一酸化炭素を前記カルボン酸製造工程で使用してカルボン酸を製造し、かつ前記合成ガス（A）から分離した水素を前記アンモニア製造工程で使用してアンモニアを製造する、製造方法。
- [請求項3] さらに、石炭をガス化して合成ガスを製造するための合成ガス製造工程と、空気から窒素と酸素とを分離するための酸素／窒素分離工程とを含み、この酸素／窒素分離工程で分離した酸素を石炭のガス化に使用し、前記酸素／窒素分離工程で分離した窒素をアンモニア製造工程で使用するとともに、前記合成ガス製造工程で製造された合成ガスを合成ガス（A）として使用する請求項1又は2記載の製造方法。
- [請求項4] さらに、合成ガス（B）をシフト反応させて水素を製造するためのシフト反応工程を含み、アンモニア製造工程で、合成ガス（A）から

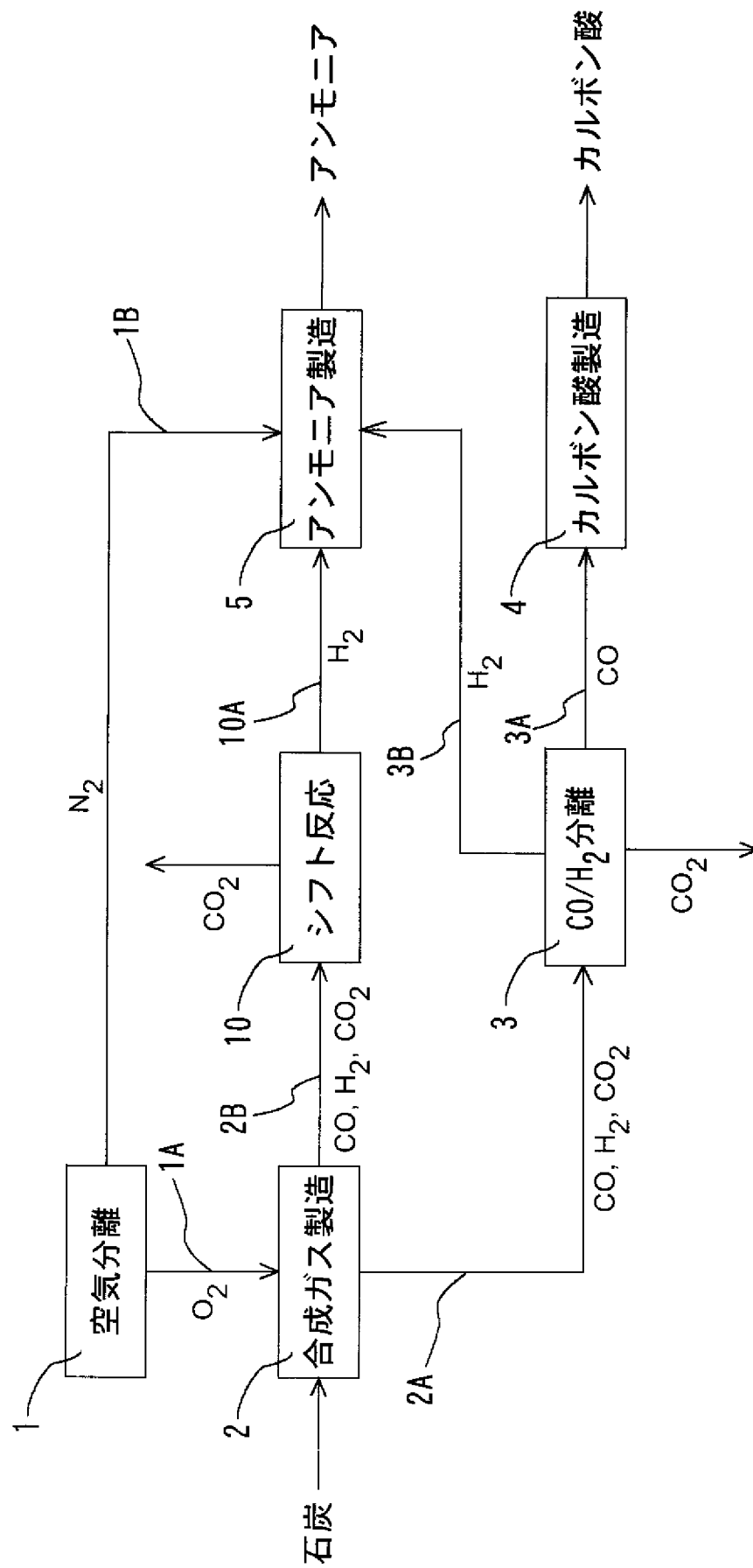
分離した水素と、前記シフト反応工程により得られた水素とを使用する請求項 2 記載の製造方法。

[請求項5] 合成ガス（A）および合成ガス（B）が、同一の合成ガス製造工程で製造された合成ガスである請求項 1 又は 4 記載の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/070110

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C51/12(2006.01)i, C01B3/12(2006.01)i, C01C1/02(2006.01)i, C07C53/08(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)

C07C51/12, C01B3/12, C01C1/02, C07C53/08

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)

CAplus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-505047 A (Acetex (Cyprus) Ltd.), 21 February 2008 (21.02.2008), claims 1 to 16; paragraphs [0024] to [0038]; examples 1 to 4; fig. 1 to 10 & US 2007/0225384 A1 & WO 2006/005269 A2	1, 5 2-4
Y	JP 53-73203 A (Texaco Development Corp.), 29 June 1978 (29.06.1978), claims 1 to 30; page 5, upper right column, line 16 to lower left column, line 12; page 6, upper right column, line 13 to lower right column, line 17; examples; table I; fig. 1 & US 4081253 A	2-4
A	US 6274096 B1 (Acetex (Cyprus) Ltd.), 14 August 2001 (14.08.2001), & WO 2001/032594 A1	1-5

☒ 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

15 February, 2010 (15.02.10)

Date of mailing of the international search report

23 February, 2010 (23.02.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/070110

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 56-120514 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 21 September 1981 (21.09.1981), (Family: none)	1-5
A	JP 59-195502 A (Toyo Engineering Corp.), 06 November 1984 (06.11.1984), (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C51/12 (2006.01)i, C01B3/12 (2006.01)i, C01C1/02 (2006.01)i, C07C53/08 (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. C07C51/12, C01B3/12, C01C1/02, C07C53/08

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)

CAplus (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 Y	JP 2008-505047 A (アセテクス (キプロス) リミテッド) 2008.02.21, 請求項 1 - 1 6、段落【0 0 2 4】 - 【0 0 3 8】、実施例 1 - 4、 図 1 - 1 0 & US 2007/0225384 A1 & WO 2006/005269 A2	1、5 2 - 4
Y	JP 53-73203 A (テキサコ・デイベロツプメント・コーポレーション) 1978.06.29, 請求項 1 - 3 0、第 5 頁右上欄 1 6 行目から左下欄 1 2 行目、第 6 頁右上欄 1 3 行目から右下欄 1 7 行目、実施例、表 I、 第 1 図 & US 4081253 A	2 - 4

☒ 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

1 5 . 0 2 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 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)

天野 宏樹

4 H

4 5 1 1

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

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	US 6274096 B1 (Acetex (Cyprus) Limited) 2001.08.14, & W0 2001/032594 A1	1 - 5
A	JP 56-120514 A (三菱重工業株式会社) 1981.09.21, (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 59-195502 A (東洋エンジニアリング株式会社) 1984.11.06, (ファミリーなし)	1 - 5