

明 細 書

発明の名称：

流動床反応器に触媒を充填する方法及びニトリル化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、例えば、炭化水素の気相酸化反応に用いる流動床反応器に、流動床用触媒を充填する方法及びニトリル化合物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 炭化水素と、アンモニアと、酸素含有ガスとを原料として用い、気相酸化反応により含窒素化合物を製造する方法は種々知られている。特に、炭化水素とアンモニア及び酸素含有ガスとを原料とし、気相流動床反応によって不飽和ニトリル類を製造する方法はアンモ酸化反応として知られている。中でもプロピレンのアンモ酸化反応によるアクリロニトリルの製造は、工業的に広く実施されている。

[0003] 一般的にアンモ酸化反応には流動床用触媒が使用されている。大規模な工業スケールのアンモ酸化反応においては、流動床用触媒の性能が十分に発揮されるよう、組成、調製方法、形状、粒径、密度及び活性等を最適化されたものが開発されている。

[0004] 触媒の組成及び調製方法等に関しても様々なものが提案されている。流動床用触媒の物性に関しては、粒子密度、形状、粒径等の好ましい物性が提案されており、特に粒径分布については $4.4\ \mu\text{m}$ 以下の微粉の割合を一定範囲に保つことで、触媒の流動状態が良好になることが知られており（非特許文献1）、これにより反応成績も変化する。

[0005] また、流動床用触媒の充填方法については、酸素及び／又は可燃性ガスを実質的に含まない雰囲気中で昇温する方法（特許文献1、2）、反応器以降のプロセスから排出されるガスを有効利用する方法（特許文献3）などが知られている。

[0006] また、流動床反応器では反応器内のガス流速を流動床用触媒の終末速度以

上の状態にして反応を行うため、流動床反応器から流動床用触媒の微粉の一部が反応塔内のガスに同伴され、反応器外に飛散する。このため微粉を多く含んだ触媒を反応中に補給しながら、反応器内の触媒の粒径分布を好ましい範囲に保つことで、長期にわたり良好な触媒の流動状態を維持する反応方法が通常採用されている（特許文献4）。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2001-55355号公報
特許文献2：国際公開2012/096367号パンフレット
特許文献3：特開2002-53519号公報
特許文献4：特開昭63-36831号公報

非特許文献

- [0008] 非特許文献1：化学工学 [10] p. 1013-1019, Vol. 34
(1970)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 流動床を用いた目的生成物の製造においては、触媒の最適化だけでなく、触媒の能力を十分に発揮させるために最適な運転条件を採用しなければ、最終的な反応成績の向上を達成することができない。特に、反応成績の向上を達成するためには触媒充填の際の条件選定が重要な因子となっている。
- [0010] 特許文献1～3の方法はいずれも、触媒、装置及び安全性に悪影響を与える酸素及び可燃性ガスを低減することを目的としている。また、特許文献4では、反応を開始させた後に、触媒の流動状態を良好に維持することを目的としている。流動床反応器に触媒を充填する際に反応器内に導入するためのガスを用いることがあるが、特許文献1～4には、前記ガスの流速に関する記載はない。つまり、触媒の反応成績を向上させることを目的として、流動床反応器に触媒を充填する際の反応器内のガスの流速を最適化することにつ

いては、検討されていない。

[0011] 本願発明者らが、反応器内のガスの流速について検討したところ、次のことが分かった。

[0012] すなわち、触媒充填中の反応器内のガスの流速を速めることで、触媒の充填を短時間で完了させることはできる。しかし、触媒（特に微粉）の飛散量が増加し、飛散した触媒による配管の閉塞等のプラント操業トラブルが発生する可能性が高まる。

[0013] 触媒（特に微粉）を多量に飛散させた状態で流動させながら、触媒の充填及び充填後の反応を行うと、触媒の流動状態が悪化して反応が不安定になり、目的生成物の収率低下と部分的な触媒の劣化という工業上の問題を引き起こす。

[0014] また、ガスの流速を遅くして触媒の充填時間を長くすることで、触媒の飛散量は抑制できる。しかし、触媒の充填が完了するまでに長時間を要し、反応器への導入ガスを予熱する際に使用する可燃性ガスなどにかかるエネルギーコストも過大となる。

[0015] 特許文献1～4に記載されている方法はいずれも、流動床反応器に触媒を充填する際に反応器内のガスの流速を最適化することには配慮がなされていなかったために、工業的に満足できるレベルまで触媒の反応成績を向上させることはできていなかった。

[0016] 本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであり、反応器外に飛散する触媒量を抑制し、且つ、より短時間で触媒の充填を行なうことで、より高い収率の反応をより高効率に行なうことを目的とする。

課題を解決するための手段

[0017] 本願発明者が、流動床反応器への流動床用触媒の充填方法について鋭意検討した。その結果、触媒充填を開始してからガス流速を増加させるような操作を行なうことで、反応器外に飛散する触媒量を抑制し、触媒の流動状態の悪化を引き起こさずに高い目的生成物収率で反応を行うことが可能となることを見出し、本発明に到達した。また、ガス流速の増加は、サイクロン（触

媒捕集器)の触媒導入配管であるディップレグ内に、ある程度の触媒量が充填されてからが良いことも見出した。

[0018] つまり、前記の課題を解決するために、本発明に係る流動床反応器に触媒を充填する方法（以下、「本発明に係る触媒充填方法という。」）は、前記流動床反応器の有効断面積を B [m^2]、前記流動床反応器内の温度を T [$^{\circ}\text{C}$]、前記流動床反応器へ導入するガスの総流量を F [Nm^3/h]、前記流動床反応器内の塔頂圧力を P [kPa] として下記式（１）に代入して得られる、前記流動床反応器内のガス流速 U で前記流動床反応器内への前記触媒の充填を開始し、その後前記 U を増加させる工程を含むことを特徴としている。

[0019]
$$U = (F / B \times ((273 + T) / 273) / ((101 + P) / 101)) / 3600 \cdots \text{式}(1)$$

本発明に係る触媒充填方法では、前記 T の値が $100 \sim 500^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましい。また、本発明に係る触媒充填方法では、前記 F を増加させて前記 U が増加することがより好ましい。

[0020] 本発明に係る触媒充填方法では、前記流動床反応器内に触媒返送部が設けられており、前記触媒返送部は、前記流動床反応器内にて回収した前記触媒を、回収した位置より鉛直下側の位置から、前記流動床反応器内に返送するものであり、前記触媒返送部内部の、鉛直方向の位置が異なる少なくとも２カ所の圧力の差から触媒量を算出し、前記触媒量が予め定められた値となったときに、前記 U を増加させることがより好ましい。

[0021] 本発明に係る触媒充填方法は、前記触媒がニトリル化合物の製造用触媒である形態に好適に採用することができる。

[0022] また、本発明に係るニトリル化合物の製造方法は、上述の本発明に係る触媒充填方法を行なう工程を含むことを特徴としている。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、反応器外に飛散する触媒量を抑制し、且つ、より短時間で触媒の充填を行なうことで、触媒の流動状態を良好に保ち、ホットスポッ

トを発生させず、またエネルギーコストを低減し、より高い収率の反応をより高効率に行なうことができるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]本発明に係る触媒充填方法にて用いる流動床反応器の一実施形態の概略構成を示す図である。

発明を実施するための形態

[0025] (触媒充填方法)

本発明に係る触媒充填方法は、流動床反応器の有効断面積を B [m^2]、前記流動床反応器内の温度を T [$^{\circ}\text{C}$]、前記流動床反応器へ導入するガスの総流量を F [Nm^3/h]、前記流動床反応器内の塔頂圧力を P [kPa] として下記式(1)に代入して得られる、前記流動床反応器内のガス流速 U で前記流動床反応器内への触媒の充填を開始し、その後前記 U を増加させる工程を含む。

[0026]
$$U = (F / B \times ((273 + T) / 273) / ((101 + P) / 101)) / 3600 \cdots \text{式(1)}$$

なお、以下、流動床反応器内のガス流速 U [m/s] を「ガス流速 U 」、流動床反応器の有効断面積を B [m^2] を「有効断面積 B 」、流動床反応器内の温度 T [$^{\circ}\text{C}$] を「温度 T 」、流動床反応器へ導入するガスを「導入ガス」、導入ガスの総流量 F [Nm^3/h] を「導入ガスの総流量 F 」、流動床反応器内の塔頂圧力 P [kPa] を「塔頂圧力 P 」ということもある。

[0027] 例えば、触媒の充填を開始した後、触媒を充填する途中に、流動床反応器内のガス流速 U を増加させることで充填された触媒が流動床反応器外に飛散することを抑制することができる。触媒の粒子径が小さいものほど流動床反応器外に飛散しやすい。触媒全体の内、飛散する触媒が粒子径の小さいものに偏ると、粒度分布が充填する前に比べて変化して、触媒の流動状態の悪化を引き起こす。しかし、本発明によれば、触媒の流動状態の悪化を防止できるため、その後に行なう反応で、高い収率で目的生成物を得ることができる。また、短時間で充填を完了させることができるので、効率良く流動床反応

器に触媒を充填することができる。また、粒子径の小さい触媒の飛散を防止して、触媒の流動状態の悪化を防止できる。このことから、触媒の流動状態が良好に保たれる。さらに、流動状態が良好に保たれることから、引き続いて行なう目的物の生成反応においても温度斑（ホットスポット）の発生が抑制される。また、短時間で充填を完了させることができるので、エネルギーコストを低減することができる。

[0028] 本発明に係る触媒充填方法は、炭素数が1～6である炭化水素のアンモ酸化反応によるニトリル類を合成する際の触媒の充填に好適に適用することができる。中でも、プロピレン及び／又はプロパンのアンモ酸化反応によるアクリロニトリルの合成、イソブチレン及び／イソブタンのアンモ酸化反応によるメタクリロニトリルの合成のための触媒の充填方法としてさらに好適に適用される。

[0029] （反応器内のガス流速 U [m/s] を増加させる工程）

本発明に係る触媒充填方法は、前記式（1）で示されるガス流速 U を増加させる工程を含む。

[0030] 流動床反応器内のガス流速は、導入ガスの流量を有効断面積で除した値を温度補正及び圧力補正した値である。 U の具体的な値の範囲としては、 $0.07 \text{ m}/\text{s}$ 以上が好ましく、 $0.10 \text{ m}/\text{s}$ 以上がより好ましく、また、 $0.46 \text{ m}/\text{s}$ 以下が好ましく、 $0.43 \text{ m}/\text{s}$ 以下がより好ましい。前記範囲内であれば、反応器内のガス流速が大きい程、短時間で反応器に触媒を充填することができ、反応の生産性を高くすることができる。また、前記範囲内であれば、反応器内のガス流速が小さい程、触媒の充填中の触媒の飛散を抑制することができ、反応器内温度の低下を抑制することができる。

[0031] （流動床反応器の有効断面積 B [m^2]）

有効断面積 B は、流動床反応器を水平方向に切断してみたときの断面積から内装物の断面積を減じた面積をいう。具体的には、有効断面積とは、例えば、後述する原料ガスを導入する位置（高さ）よりも上の、原料ガスと触媒との反応が起こる部分（反応部又は濃厚層）における断面積であり、ディッ

プレグなどの内装物の断面積を減じた断面積をいう。

[0032] 本発明に係る触媒充填方法で使用される流動床反応器の大きさは特に限定されないが、工業製造用であれば反応器の有効断面積として通常、 $10 \sim 200 \text{ m}^2$ の範囲内である。前記範囲内であれば、有効断面積が大きい程、目的生成物の生産性を高くすることができる。また、前記範囲内であれば、有効断面積が小さい程、温度制御などの装置の操作性を良くすることができる。

[0033] (流動床反応器内の温度 T [$^{\circ}\text{C}$])

温度 T は、流動床反応器内の温度を測定することによって求められる。測定箇所は、例えば、後述する原料ガスを導入する位置（高さ）よりも上の、触媒との反応が起こる部分（反応部又は濃厚層）とすればよい。温度 T は、ガス流速 U を増加させる工程を行なうことによって温度が変化することがあれば、その変化後の温度である。前記式（１）は、導入ガスの総流量 F を有効断面積 B で除することで求められる、単位有効断面積あたりの導入ガスの流量（ F/B ）に、 $(273 + T)/273$ を乗ずることによって、温度の変化による影響を補正している。温度の変化による影響とは、例えば、温度が変化することによるガスの体積の変化、ひいては流速の変化等が考えられる。従って、温度 T を変えることによって、ガス流速 U を増加させることが可能である。例えば、温度 T を増加させることでガス流速 U を増加させることが可能である。なお、「 273 」はセルシウス温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）を熱力学温度（ K ）で計算するための値の近似値である。

[0034] 本発明の流動床用触媒の充填方法における触媒充填時の流動床反応器内の温度 T は通常、 $100 \sim 500^{\circ}\text{C}$ の範囲内である。前記範囲内であれば、温度が高い程、充填後、速やかに反応を開始することができ、また、触媒の流動状態が良好になる。また、前記範囲内であれば、温度が低い程、触媒充填中に流動床反応器へ導入するガスの加熱のために使用する単位時間当たりの燃料コストを低く抑えることができる。

[0035] (流動床反応器内の塔頂圧力 P [kPa])

塔頂圧力 P は、流動床反応器の塔頂で圧力を測定することによって求めら

れる。塔頂圧力 P は、ガス流速 U を増加させる工程を行なうことによって温度が変化することがあれば、その変化後の塔頂圧力である。前記式(1)は、単位有効断面積あたりの導入ガスの流量(F/B)を $(101+P)/101$ で除することによって、圧力の変化による影響を補正している。圧力の変化による影響とは、例えば、圧力が変化することによるガスの体積の変化、ひいては流速の変化等が考えられる。従って、塔頂圧力 P を変えることによって、ガス流速 U を増加させることが可能である。例えば、塔頂圧力 P を減少させることでガス流速 U を増加させることが可能である。なお、「101」は単位がパスカルである値を標準大気圧で計算するための値の近似値である。

[0036] (流動床反応器へ導入するガスの総流量 F [Nm^3/h])

流動床反応器へ導入するガスとしては、例えば、流動床反応器10内に充填された触媒を流動させるための流動用ガス、触媒を流動床反応器まで運ぶための触媒搬送用ガスが挙げられる。これらのガスの流量は使用者が設定するものであるので、導入ガスの総流量 F は使用者が設定したガスの流量を合計することで求められる。

[0037] 流動用ガス及び触媒搬送用ガスの種類に関しては特に限定されないが、例えば、純酸素、空気、純酸素と空気の混合ガス等を挙げることができる。また、これらのガスは、他のガスで希釈されていてもよい。希釈するためのガスとしては特に限定されないが、触媒性能及び気相酸化反応に悪影響を与えないものであればよく、例えば、空気、窒素、ヘリウム等を挙げることができる。一般的には、空気、酸素ガス、又は、不活性ガスにより任意の濃度に希釈された酸素含有ガスを用いることがある。

[0038] なお、導入ガスの総流量 F には、流動用ガス及び触媒搬送用ガス以外に流動床反応器に導入されるガスがあれば、その流量も含まれる。このようなガスとしては、例えば、原料ガスライン又は各差圧測定用ラインへのパージガス等が挙げられる。

[0039] (温度 T 、塔頂圧力 P 及び導入ガスの総流量 F の好ましい組み合わせ)

温度 T 、塔頂圧力 P 及び導入ガスの総流量 F の値は、流動床反応器の大きさ、構造等によって異なるので特に限定されない。ガス流速 U は、有効断面積 B を定めたうえで、温度 T 、塔頂圧力 P 及び導入ガスの総流量 F の 3 つの値の組み合わせが決定されることによって算出される。

[0040] (流動床反応器内のガス流速 U [m/s] を増加させる時期)

ガス流速 U を増加させる時期については、目的とする充填時間、どれくらいの触媒の飛散を抑制するかなどに応じて適宜設定することができ、触媒の充填を開始して、充填する触媒の一部が流動床反応器内に入った後であればよい。

[0041] また、流動床反応器は、触媒の捕集効率を上げるため、複数のサイクロンが連結・設置されていることが多い。通常、サイクロンにはディップレグが設けられている。ディップレグは、流動床反応器内にて回収した触媒を、流動床反応器の下部（回収した位置より鉛直下側の位置）から、流動床反応器内に返送する装置である。

[0042] 一般的には、ディップレグの第 1 段目は触媒の循環量が多いことなどから、最下部が反応器内に開放（又は反転板などが設置）されており、第 2、3 段目のサイクロンに設けられているディップレグの下端部にはトリクル弁（触媒排出量調節設備）等が設置されている。

[0043] 本発明に係る触媒充填方法において、流動床反応器内のガス流速 U [m/s] を増加させる時期は、ディップレグ中の触媒量に基づくことが好ましく、ディップレグの中でも上述の第 1 段目のディップレグ（最下部が開放されているか、又は、反転板等が設置されており、トリクル弁は無いもの）中の触媒量に基づいて、前記時期を設定することが好ましい。また、ディップレグ中の触媒量が、予め定められた値になったときに、流動床反応器内のガス流速 U を増加させることもより好ましい。前記値としては、例えば、0.1 容量%以上とすることが好ましく、より好ましくは 0.3 容量%以上である。ディップレグに触媒が無い場合、ディップレグ下端開放部から流動床反応器内に導入したガス及び触媒が入り込み（逆流）、それがサイクロン部まで

上昇到達し、そのまま系外へと触媒が飛散してしまうことがある。ディップレグ下端部が触媒でシールされれば、このガス及び触媒の入り込みを防止することができる。シールされたことが差圧で確認できる、第1段目のディップレグの触媒量の最小限の値は、好ましくは0.1容量%以上、より好ましくは0.3容量%以上である。つまり、ディップレグの下端部がシールされたことを確認した上で、ガス流速 U を増加させることで、より効率的に触媒の飛散を抑え、且つ、充填時間を短時間にすることができる。

[0044] 例えば、ガスの総流量 F を一定にしておき、時間と共に変化する温度及び圧力はそのまま変化させる状態にしておく。その状態でディップレグ下端が触媒で覆われたことを確認して、ガスの総流量 F を増加させて、ガス流速 U を増加させればよい。また、ガス流速 U を増加させる目的以外で、ガスの総流量 F の調整を行ってもよい。例えば、流量計機器性能（特性）又は触媒の流動特性等の影響を抑えるための調整を適宜行ってもよい。

[0045] ディップレグ中の触媒量を測定する方法としては、特に限定されないが、ディップレグ中において、高さ（鉛直方向の位置）の異なる2カ所、例えば、サイクロンとの接続箇所付近と、最下部の触媒の返送口付近との圧力の差から算出することができる。

[0046] （流動床反応器内のガス流速 U [m/s] を増加させる量）

ガス流速 U を増加させる量については、目的とする充填時間、どれくらいの触媒の飛散を抑制するかなどに応じて適宜設定することができる。

[0047] 充填を開始した後で、流動床反応器内のガス流速 U を少しでも上げれば、初期は飛散を抑制しながら触媒を充填させることができ、流動床反応器内のガス流速 U を増加させた後、より短時間で充填を終えることができる。

[0048] 増加させる量の具体的な数値としては、例えば、ガス流速増加による明確な効果の発現の観点から充填開始時の値に対して2%以上が好ましく、4%以上がより好ましい。また触媒飛散抑制の観点から200%以下が好ましく、150%以下がより好ましい。

[0049] （流動床反応器内のガス流速 U [m/s] を増加させる方法）

ガス流速 U を増加させる方法としては特に限定されないが、導入ガスの総流量 F を増加させる操作を行なうことがより好ましい。容易にガス流速 U を増加させることができるからである。

[0050] ただし、ガス流速 U が増加するまで、導入ガスの総流量 F を増加させることが必要である点に留意すべきである。つまり、導入ガスの総流量 F を増加させる操作を行なっても、その増加の影響で、温度 T 、塔頂圧力 P が変化して、その結果、ガス流速 U が増加しない場合もある。しかしながら、本発明に係る触媒充填方法ではガス流速 U を増加させることが必要である。従って、導入ガスの総流量 F を増加させる操作を行なったときには、温度 T 及び塔頂圧力 P を測定し、必要に応じてこれらをガス流速 U が増加する方向に操作することが好ましい。そして、前記式(1)に従ってガス流速 U を算出して、増加していることを確認することがより好ましい。

[0051] また、ガス流速 U が増加するのであれば必ずしも導入ガスの総流量 F を増加させる必要が無い点についても留意すべきである。導入ガスの総流量 F を意図的に一定の範囲内に収まるように制御してガス流速 U が増加するのであれば本発明に係る触媒充填方法の範疇である。例えば、ガスの総流量 F を一定にすることで、ガス流速 U が、ハンチングで一定の範囲で増加と減少を繰り返す。このように所定の範囲でガスの総流量 F を一定にすることによっても、所望の時間で、所望の程度に飛散を抑制して触媒を充填することができる。このような操作も本発明に係る触媒充填方法の範疇である。

[0052] ガス流速 U を増加させるための操作は、一回でもよく、二回以上行なってもよい。例えば、増加後のガス流速 U の目的値まで、一回の操作で増加させてもよく、複数回に渡って段階的に増加させてもよい。回数は、目的とする触媒の流動状態、充填時間等に応じて適宜設定できる。

[0053] また、ガス流速 U は短時間で増加させてもよく、緩やかに増加させてもよい。

[0054] (流動床反応器)

本発明に係る触媒充填方法に用いる流動床反応器は、流動床反応に用いる

従来公知の流動床反応器を任意に選択して採用することができる。ここで、本発明に係る触媒充填方法に用いる流動床反応器の一実施形態について図1を用いて説明する。図1は流動床反応器10を備える流動床反応装置1の概略構成を示す図である。

[0055] 本実施形態において、流動床反応装置1は炭化水素をアンモ酸化することによりアクリロニトリルを製造するための装置である。

[0056] 流動床反応器10は、縦型円筒型流動床反応器である。流動床反応器10にはガス供給導管16が接続されている。流動床反応器10内には、サイクロン12及びガス分散板19が設けられている。また、流動床反応器10にはガス供給口20が設けられている。また、流動床反応器10には触媒ホッパー2が接続されている。また、流動床反応器10内には、複数の圧力測定点が設けられており（図示せず）、測定した圧力差から、流動床反応器10内に存在している触媒量の全量を算出することができる。

[0057] （触媒ホッパー2）

触媒ホッパー2は、流動床反応器に充填するための触媒を貯留するためのものである。触媒ホッパー2から供出される触媒×1は触媒搬送用ガス×2によって運ばれる。つまり、触媒×1と触媒搬送用ガス×2とが合流した触媒含有ガス×が流動床反応器10内に供給される。

[0058] （触媒）

本発明に係る触媒充填方法を適用する触媒としては特に限定されないが、当該方法は、炭素数が1～6である炭化水素のアンモ酸化反応及び／又は酸化反応に使用される触媒等に好適に適用することができる。このような触媒としては、例えば、モリブデン、ビスマスを含む金属酸化物触媒、鉄、アンチモンを含む金属酸化物触媒、モリブデン、バナジウムを含む金属酸化物触媒、ウラン、アンチモンを含む金属酸化物触媒等を挙げることができる。中でも、ニトリル化合物の製造用触媒により好適に適用することができる。

[0059] 触媒の形状としては、特に限定されないが、粉末状のものであることがよ

り好ましい。また、粒子径は $5\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、また、 $200\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $180\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

[0060] (ガス供給導管 16)

ガス供給導管 16 は、触媒を充填した後に目的生成物を製造する反応を行なうときに、原料ガス Z を流動床反応器 10 に供給するためのものである。原料ガス Z は、ガス状炭化水素化合物、ガス状アンモニア及び水蒸気を含む。流動床反応器 10 の下方に設けられ、複数の枝管部 17 に分岐している。各枝管部 17 の先には、流動床反応器 10 の底面に向って開口したニッフル部（原料散布ノズル）18 が接続されている。

[0061] (原料ガス Z)

原料ガス Z としては、炭素数 1～6 である炭化水素、例えば、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、*n*-ブタン、イソブタン等のブタン類、*n*-ブチレン、イソブチレン等のブチレン類、*n*-ペンタン、イソペンタン等のペンタン類、*n*-ペンテン、イソペンテン等のペンテン類、*n*-ヘキサン、イソヘキサン等のヘキサン類、*n*-ヘキセン、イソヘキセン等のヘキセン類等を挙げることができる。

[0062] (サイクロン 12)

サイクロン 12 は、ガスと触媒とを分離するためのものである。サイクロン 12 には、ガスと触媒とをサイクロン 12 内に取り込む流入口 13 と、分離したガスを流動床反応器 10 の外に導出するガス流出管 15 と、分離した触媒を反応器内の触媒流動床 11 に返送するディップレグ 14 とが設けられている。

[0063] 流動床反応器内には、図 1 に示すように 3 つのサイクロン 12 が連結したものを、反応器内部に複数系列有している（ただし、図 1 中では、3 つのサイクロン 12 が連結した 1 つの系列のみ図示している。）。また、図 1 に示すように二つのサイクロン 12 が一つのガス流出管 15 で連結しており、また、別の一つのガス流出管 15 は流動床反応器 10 外にガスを導出する。

[0064] (ガス分散板 19)

ガス分散板 19 は、ガス供給口 20 から供給された酸素含有ガス Y を流動床反応器 10 内に分散させるためのものである。ガス分散板 19 は、ガス供給口 20 とガス供給導管 16 との間に設けられている。

[0065] (ガス供給口 20)

ガス供給口 20 は、酸素含有ガス Y を流動床反応器 10 に供給するためのものである。ガス供給口 20 は、流動床反応器 10 の底部に設けられている。

[0066] (酸素含有ガス Y)

酸素含有ガス Y は、触媒充填時では触媒を流動床反応器 10 内で流動させるための流動ガスであり、反応時では反応に供させる酸素を供給するガスである。

[0067] 触媒充填時の流動ガスとしての酸素含有ガス Y と、反応時の酸素を供給するガスとしての酸素含有ガス Y とでは、同じガスであってもよいし、別のガスであってもよい。酸素含有ガス Y の具体的な種類としては、上述の流動用ガスの説明に準じる。

[0068] (ニトリル化合物の製造方法)

本発明に係るニトリル化合物の製造方法は、上述した本発明に係る触媒充填方法を行なう工程を含む。本発明に係る触媒充填方法を採用していることにより、流動床反応器内の触媒の流動状態が良好であり、微小な触媒粒子も飛散せずに流動床反応器内に多く存在している。よって、高い収率でニトリル化合物を得ることができる。

[0069] 本発明に係る触媒充填方法を行なった後は、使用者の任意の時期にて、ニトリル化合物を生成するための反応を開始すればよい。例えば、流動床反応器内の触媒の流動状態が定常状態になったことを確認するなどしてから反応を開始すればよい。反応を開始すると発熱により反応温度が上昇し、圧力も変動し、触媒の流動状態が変わることがある。反応開始前にこれらの状態の変動が大きく不安定である場合には、各々の状態の変動が所定の範囲になっ

て状態が安定したところで反応を開始することが安全面から好ましい。また、ニトリル化合物を生成する反応の前に、反応による上昇温度を予測して、反応開始前に温度を下げておいてもよい。

[0070] 流動床反応器に供給される原料ガスは、窒素、二酸化炭素等の不活性ガスや飽和炭化水素、アルコール類等で希釈してもよく、また、酸素濃度を高めて用いてもよい。

[0071] 本発明に係るニトリル化合物の製造方法において、気相酸化反応に用いられる原料ガスの組成比は特に限定されないが、目的生成物の収率を高くすることから、上述した炭素数1～6の炭化水素から選ばれる少なくとも一つの化合物／アンモニア／酸素のモル比を、1／0.5～2.0／1.0～5.0の範囲内とすることがより好ましい。

[0072] 本発明に係るニトリル化合物の製造方法において適用される、気相酸化反応条件は特に限定されないが、一般的に、反応温度は350～500℃、反応圧力は常圧～500kPaである。

[0073] 本発明において、炭素数1～6である前記炭化水素から選ばれる少なくとも一つの化合物と、アンモニアと、酸素含有ガスの反応器内への供給方法に関しては、特に限定されるものではなく、スパージャー方式、分散板を通じて供給する方式等、一般的に用いられる方法を使用することができる。

[0074] また、炭素数1～6の炭化水素から選ばれる少なくとも一つの化合物と、アンモニアと、酸素含有ガスとは、分割して流動床反応器に供給してもよく、全部又は一部を混合して供給してもよい。安全性等の配慮から、炭素数1～6の炭化水素から選ばれる少なくとも一つの化合物と、アンモニアと、酸素含有ガスとは分割して流動床反応器内に供給される方法が一般的である。

[0075] また、効率性の観点から上述の通り前記触媒を充填した後、引き続きニトリル化合物の製造を行なってもよい。

[0076] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含ま

れる。以下、実施例及び比較例を示して本発明を詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の記載によって限定されるものではない。

実施例

[0077] [実施例 1]

(反応器への流動床用触媒の充填)

流動床用触媒（触媒組成、 $\text{Fe}_{1.0}\text{Sb}_{2.0}\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.4}\text{Te}_{1.4}\text{Cu}_3\text{Ni}_1\text{P}_{0.5}\text{B}_{1.8}\text{Cr}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{O}_x(\text{SiO}_2)_{6.0}$ ；ここで、 x は、シリカを除く前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子数）110トンを触媒ホッパーから内径8.0m（有効断面積 0.47m^2 ）の縦型円筒型流動床反応器内への充填を開始した。

[0078] 流動床反応器及びこれを備える流動床反応装置、触媒のホッパーとしては、上述の図1に示すものを用いた。

[0079] 流動床反応器への流動用ガス及び触媒搬送用ガスとして空気を用い、ガスの総流量 $F = 1.2 \times 10^3 \text{Nm}^3/\text{h}$ 、反応器内温度 $T = 420^\circ\text{C}$ 、反応器内塔頂圧力 $P = 8 \text{kPa}$ の条件で反応器への触媒の充填を開始した。充填開始時（充填時間0時間）の反応器内のガス流速 U は 0.17m/s であった。なお、触媒搬送用ガスの流量は触媒を搬送できる流量であればよいが、実施例及び比較例においては、流動用ガスの流量は、触媒搬送用ガスの流量に比べて極めて大きいため、前記ガスの総流量 F は流動用ガスの流量とほぼ同じとした（以下の実施例及び比較例でも同様である）。

[0080] 触媒の充填開始11.5時間後、ディップレグ中の触媒充填が1.6容量%となったときに、流動床反応器への触媒の充填量が64トンになったところで、流動床反応器への流動用ガスを増加させてガスの総流量 F を $3.7 \times 10^3 \text{Nm}^3/\text{h}$ とした。

[0081] 流動用ガスの増加後（11.7時間）は、反応器内の温度 T は 345°C 、塔頂圧力 P は 21kPa 、ガス流速 U は 0.41m/s となった。

[0082] 最終的に12.9時間の触媒充填時間で触媒充填を完了することができた。触媒充填量は110トンであり、ほぼ全量の触媒が反応器に充填されてい

ることが確認できた。なお、触媒充填完了後の触媒充填量は、流動床反応器内の、塔底部及び原料ガスを導入する位置より上で反応が行われている箇所にて測定した圧力の差により求めた。

[0083] なお、充填開始後から充填完了までの各値を表 1 に示す。

[0084] [表1]

[実施例1]						○:良好、×:不良	○:なし、×:あり	○:低い、×:高い
充填時間 [h]	$F \times 10^{-3} [\text{Nm}^3/\text{h}]$	$U [\text{m/s}]$	$T [^\circ\text{C}]$	$P [\text{kPa}]$	反応器内充填触 媒量[T]	触媒流動状態	ホットスポット	エネルギー コスト
0.0	12	0.17	420	8	0	○	○	○
11.5	12	0.15	355	7	64			
11.7	37	0.41	345	21	87			
12.9	37	0.41	343	21	110			
[実施例2]						○:良好、×:不良	○:なし、×:あり	○:低い、×:高い
充填時間 [h]	$F \times 10^{-3} [\text{Nm}^3/\text{h}]$	$U [\text{m/s}]$	$T [^\circ\text{C}]$	$P [\text{kPa}]$	反応器内充填触 媒量[T]	触媒流動状態	ホットスポット	エネルギー コスト
0	23	0.30	420	15	0	○	○	○
4.6	23	0.26	290	12	66			
5.3	30	0.31	280	15	88			
6.1	30	0.31	283	15	109			
[比較例1]						○:良好、×:不良	○:なし、×:あり	○:低い、×:高い
充填時間 [h]	$F \times 10^{-3} [\text{Nm}^3/\text{h}]$	$U [\text{m/s}]$	$T [^\circ\text{C}]$	$P [\text{kPa}]$	反応器内充填触 媒量[T]	触媒流動状態	ホットスポット	エネルギー コスト
0	40	0.48	420	26	0	×	×	○
1.1	40	0.40	280	20	50			
2.0	40	0.31	140	15	105			
2.1	40	0.31	138	15	105			
[比較例2]						○:良好、×:不良	○:なし、×:あり	○:低い、×:高い
充填時間 [h]	$F \times 10^{-3} [\text{Nm}^3/\text{h}]$	$U [\text{m/s}]$	$T [^\circ\text{C}]$	$P [\text{kPa}]$	反応器内充填触 媒量[T]	触媒流動状態	ホットスポット	エネルギー コスト
0	3	0.04	420	2	0	○	○	×
7.9	3	0.04	415	2	50			
17.3	3	0.04	420	2	110			
17.8	3	0.04	423	2	110			

[0085] (触媒充填後のアンモ酸化反応)

触媒の充填が完了した流動床反応器を用いてアンモ酸化反応を行なった。酸素源として空気を用い、組成がプロピレン：アンモニア：酸素＝1：1.1：2.3（モル比）である原料ガスを反応塔内に送入した。反応圧力は180～220kPa、反応温度は455～465℃、反応器内のガス流速は50～70cm/secとした。

[0086] 前記条件にて反応中、複数箇所に設置した熱電対温度計で反応温度を検知したが、反応中の温度斑（ホットスポット）は見られず、触媒は良好な流動状態であった。尚、アクリロニトリルの平均収率は77.4%であった。

[0087] [実施例2]

(反応器への流動床用触媒の充填)

実施例 1 と同様の操作により、図 1 に示す流動床反応器内へ流動床用触媒の充填を開始した。流動床反応器への流動用ガス及び触媒搬送用ガスとして空気を用い、それらのガスの総流量 F を $23 \times 10^3 \text{ Nm}^3/\text{h}$ とした。充填開始時（充填時間 0 時間）の反応器内のガス流速 U は 0.30 m/s であった。流動床反応器内の温度 T 420°C 、流動床反応器内の塔頂圧力 P 15 kPa の条件で、流動床反応器への触媒の充填を開始した。

[0088] 触媒の充填開始 4.6 時間後、ディップレグ中の触媒充填が 1.7 容量% となったときに、流動床反応器への触媒の充填量が 66 トンになったところで、反応器への流動用ガスを増加させて総流量 F を $30 \times 10^3 \text{ Nm}^3/\text{h}$ とした。

[0089] 流動用ガスの増加後（5.3 時間）は、反応器内の温度 T は 280°C 、塔頂圧力 P は 15 kPa 、ガス流速 U は 0.31 m/s となった。

[0090] 最終的に 6.1 時間の触媒充填時間で触媒充填を完了することができた。触媒充填完了後の触媒充填量は 109 トンであり、ほぼ全量の触媒が反応器に充填されていることが確認できた。

[0091] （触媒充填後のアンモ酸化反応）

流動床用触媒充填後の流動床反応器（図 1 参照）を用いて、実施例 1 と同様の条件にてアンモ酸化反応を行なった。反応中、複数個所に設置した熱電対温度計で反応温度を検知したが、反応中の温度斑（ホットスポット）は見られず、触媒は良好な流動状態であった。尚、アクリロニトリルの平均収率は 77.1% であった。

[0092] [比較例 1]

（反応器への流動床用触媒の充填）

実施例 1 と同様の操作により流動床用触媒の流動床反応器（図 1 参照）内への充填を開始した。流動床反応器への流動用ガス及び触媒搬送用ガスとして空気を用い、それらのガスの総流量 F を $40 \times 10^3 \text{ Nm}^3/\text{h}$ とした。充填開始時（充填時間 0 時間）の反応器内のガス流速 U は 0.48 m/s であった。流動床反応器内温度 T 420°C 、流動床反応器内塔頂圧力 P 26 kPa

aの条件で流動床反応器への触媒の充填を開始した。

[0093] 導入ガスの総流量Fは一定として、増加は行わなかった。1. 1時間後のディップレグ中の触媒充填は1. 3容量%であった。最終的に2. 1時間の触媒充填時間で触媒充填を完了した。なお、触媒充填完了後の触媒充填量は105トンであり、充填に供した触媒の約5質量%が反応器外に飛散していることが判明した。

[0094] (触媒充填後のアンモ酸化反応)

流動床用触媒充填後の流動床反応器(図1参照)を用いて、実施例1と同様の条件にてアンモ酸化反応を行なった。反応中、複数個所に設置した熱電対温度計で反応温度を検知したところ、反応器内に温度斑(ホットスポット)が見られ、触媒の流動状態が悪化していることが判明した。尚、アクリロニトリルの平均収率は73. 4%であり、反応後停止した反応器からは還元劣化(変色)した触媒が観察された。

[0095] [比較例2]

(反応器への流動床用触媒の充填)

実施例1と同様の操作により流動床用触媒の流動床反応器(図1参照)内への充填を開始した。流動床反応器への流動用ガス及び触媒搬送用ガスとして空気を用い、それらのガスの総流量Fを $3 \times 10^3 \text{ Nm}^3/\text{h}$ とした。充填開始時(充填時間0時間)の反応器内のガス流速Uは $0. 04 \text{ m/s}$ であった。流動床反応器内温度 $T 420^\circ\text{C}$ 、流動床反応器内塔頂圧力 $P 2 \text{ kPa}$ の条件で流動床反応器への触媒の充填を開始した。

[0096] 触媒の充填中、導入ガスの総流量Fは一定として増加は行わなかった。7. 9時間後のディップレグ中の触媒充填は1. 3容量%であった。最終的に触媒充填を完了するのに17. 8時間の触媒充填時間を要した。触媒充填完了後の触媒充填量は110トンであり、ほぼ全量の触媒が反応器に充填されていることが確認できたが、実施例1及び2に対して約5~12時間長く充填時間を要したために、その間に反応器内の温度を加熱するために要したエネルギーコスト(例えば、充填時間が5時間長くなった場合、燃料として供

給したプロピレン $400 \text{ Nm}^3 \times 5 \text{ 時間} = 2000 \text{ Nm}^3$ の使用量) が増大した。

[0097] (触媒充填後のアンモ酸化反応)

流動床用触媒充填後の流動床反応器 (図 1 参照) を用いて、実施例 1 と同様の条件にてアンモ酸化反応を行なった。反応中、複数個所に設置した熱電対温度計で反応温度を検知したが、反応中の温度斑 (ホットスポット) は見られず、触媒は良好な流動状態であった。尚、アクリロニトリルの平均収率は 77.3% であったが、前記のとおり充填時間を要したためにその間、アクリロニトリル製造における機会損失を生じた。

[0098] 前記の実施例、比較例より明らかなように、反応器内のサイクロン下部のディップレグ内にある程度の触媒量が充填されるまでの触媒充填初期段階は反応器内のガス流速を小さくして、触媒充填途中から反応器内のガス流速を増加させて反応器に触媒の充填と充填後の反応を行うことで、反応器外に飛散する触媒量を抑制し、触媒の流動状態の悪化を引き起こさずに高い目的生成物収率で反応を行うことが可能となることが示された。

符号の説明

- [0099]
- 1 流動床反応装置
 - 2 触媒ホッパー
 - 10 流動床反応器
 - 11 触媒流動床
 - 12 サイクロン
 - 13 流入口
 - 14 ディップレグ
 - 15 ガス流出管
 - 16 ガス供給導管
 - 17 枝管部
 - 18 ニップル部
 - 19 ガス分散板

2 0 ガス供給口

X 触媒含有ガス

Y 酸素含有ガス

Z 原料ガス

× 1 触媒

× 2 触媒搬送用ガス

請求の範囲

- [請求項1] 流動床反応器に触媒を充填する方法であって、前記流動床反応器の有効断面積を B [m^2]、前記流動床反応器内の温度を T [$^{\circ}\text{C}$]、前記流動床反応器へ導入するガスの総流量を F [Nm^3/h]、前記流動床反応器内の塔頂圧力を P [kPa] として下記式(1)に代入して得られる、前記流動床反応器内のガス流速 U [m/s] について、前記流動床反応器内への前記触媒の充填を開始した後、前記 U を増加させる工程を含む方法。
- $$U = (F / B \times ((273 + T) / 273) / ((101 + P) / 101)) / 3600 \cdots \text{式(1)}$$
- [請求項2] 前記 T の値が $100 \sim 500^{\circ}\text{C}$ である請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 前記 F を増加させることにより前記 U を増加させる請求項1又は請求項2に記載の方法。
- [請求項4] 前記 T 及び前記 P のうち少なくとも一方を変化させることにより前記 U を増加させる請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項5] 前記流動床反応器内に触媒返送部が設けられており、
前記触媒返送部は、前記流動床反応器内にて回収した前記触媒を、回収した位置より鉛直下側の位置から、前記流動床反応器内に返送するものであり、
前記触媒返送部内部の、鉛直方向の位置が異なる少なくとも2カ所の圧力の差から触媒量を算出し、前記触媒量が予め定められた値となったときに、前記 U を増加させる請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項6] 前記ガスが前記触媒を流動させるための流動用ガス及び触媒を流動床反応器まで運ぶための触媒搬送用ガスの内の少なくとも一つである請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項7] 前記 U を増加させる工程において充填開始時の前記 U に対して2%以上、200%以下増加させる請求項1～6のいずれか1項に記載の

方法。

[請求項8] 前記Uを増加させる工程において充填開始時の前記Uに対して4%以上、150%以下増加させる請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。

[請求項9] 前記触媒がニトリル化合物の製造用触媒である請求項1～8のいずれか1項に記載の方法。

[請求項10] 請求項1～9に記載の方法を行なう工程を含むことを特徴とするニトリル化合物の製造方法。

[請求項11] 請求項1～9に記載の方法を行った後、引き続きニトリル化合物の製造を行うことを特徴とするニトリル化合物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/057143

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J27/19(2006.01)i, B01J8/24(2006.01)i, C07C253/26(2006.01)i, C07C255/08(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J27/19, B01J8/24, C07C253/26, C07C255/08, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
X A	JP 2005-325068 A (Dia-Nitrix Co., Ltd.), 24 November 2005 (24.11.2005), claims; example 1 (Family: none)	1-4, 6, 9-11 5, 7-8
X A	JP 10-249178 A (Nippon Oil Co., Ltd.), 22 September 1998 (22.09.1998), claims; paragraphs [0008] to [0009], [0023] to [0029] & US 2001/0000024 A1 claims; paragraphs [0090] to [0118] & EP 1352945 A1	1, 3, 6-8 2, 4-5, 9-11
A	JP 2001-187771 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 10 July 2001 (10.07.2001), & US 6642405 B1 & WO 2001/028984 A1 & EP 1223162 A1	1-11

☒ 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
11 May 2016 (11.05.16)

Date of mailing of the international search report
24 May 2016 (24.05.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/057143

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 8-24623 A (Fuji Oil Co., Ltd.), 30 January 1996 (30.01.1996), (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J27/19(2006.01)i, B01J8/24(2006.01)i, C07C253/26(2006.01)i, C07C255/08(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J27/19, B01J8/24, C07C253/26, C07C255/08, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 (JDreamIII)

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 A	JP 2005-325068 A (ダイヤニトリックス株式会社) 2005.11.24, 特許請求の範囲、実施例1 (ファミリーなし)	1-4, 6, 9-11 5, 7-8
X A	JP 10-249178 A (日本石油株式会社) 1998.09.22, 特許請求の範囲、 [0008]-[0009]、[0023]-[0029] & US 2001/0000024 A1, claims, [0090]-[0118] & EP 1352945 A1	1, 3, 6-8 2, 4-5, 9-11
A	JP 2001-187771 A (三菱レイヨン株式会社) 2001.07.10, & US 6642405 B1 & WO 2001/028984 A1 & EP 1223162 A1	1-11

☑ 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

11.05.2016

国際調査報告の発送日

24.05.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

延平 修一

4 G

4034

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 8-24623 A (富士石油株式会社) 1996.01.30, (ファミリーなし)	1-11