

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5926181号
(P5926181)

(45) 発行日 平成28年5月25日(2016.5.25)

(24) 登録日 平成28年4月28日(2016.4.28)

(51) Int.Cl.

F 1

C O 1 B 17/76 (2006.01)

C O 1 B 17/76

17/76

Z

C O 1 B 17/79 (2006.01)

C O 1 B 17/79

17/79

B O 1 J 23/22 (2006.01)

B O 1 J 23/22

23/22

M

請求項の数 9 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2012-523262 (P2012-523262)
 (86) (22) 出願日 平成22年7月12日 (2010.7.12)
 (65) 公表番号 特表2013-500925 (P2013-500925A)
 (43) 公表日 平成25年1月10日 (2013.1.10)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2010/059954
 (87) 國際公開番号 WO2011/015424
 (87) 國際公開日 平成23年2月10日 (2011.2.10)
 審査請求日 平成25年7月5日 (2013.7.5)
 (31) 優先権主張番号 102009036289.4
 (32) 優先日 平成21年8月6日 (2009.8.6)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 597014730
 ティッセンクルップ・ウーデ・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュレンクテル・ハフツング
 ドイツ連邦共和国、44141 ドルトムント、フリードリッヒー ウーデー ストラーセ、15
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛治澤 實
 (74) 代理人 100139527
 弁理士 上西 克礼
 (74) 代理人 100164781
 弁理士 虎山 一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】硫酸製造方法およびシステム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二酸化硫黄含有生成ガス流(5)を製造し、第1の反応室(1)に供給し、そこで触媒(3)による二酸化硫黄から三酸化硫黄への反応を生じさせ、その際に生成した三酸化硫黄をさらなるシステム内設備で硫酸に転換する硫酸製造方法において、次の方法段階

a) 酸化ガス流(6)を生成ガス流(5)と交互に第1の反応室(1)を通して案内し、その際に触媒(4)の液体金属相は酸化ガス流(6)からの酸素で飽和されそしてその後で生成ガス流(5)中に存在するSO₂を触媒(4)に結合した酸素と反応させてSO₃としそしてこの酸化に必要な酸素は触媒(4)から奪い取り、

b) 第1の反応室(1)に生成ガス流(5)が供給される段階中には、触媒(4)を備えた第2の反応室(2)に酸化ガス流(6)が供給され、この段階が終了すると、生成ガス流(5)と酸化ガス流(6)との流れが変更されて、第1の反応室(1)に酸化ガス流(6)が、第2の反応室(2)に生成ガス流(5)が供給され、このサイクルが周期的に繰り返される

ことを特徴とする上記方法。

【請求項 2】

触媒(3、4)が五酸化バナジウムを含むことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

空気を酸化ガス流(6)として使用することを特徴とする請求項1又は2に記載の方法。

10

。

20

【請求項 4】

酸化ガス流(6)が、二酸化硫黄を含まないことを特徴とする請求項1～3のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 5】

生成ガス流(5)の酸素含有量が1モル%未満であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 6】

生成ガス流(5)の酸素含有量が0.5モル%未満であることを特徴とする請求項5に記載の方法。

【請求項 7】

酸化ガス流(6)が、第1の反応室(1)を通った後又は第2の反応室を通った後、二酸化硫黄含有生成ガス流(5)の製造に使用されることを特徴とする請求項1～6のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 8】

燃焼室中で二酸化硫黄含有生成ガス流(5)を製造し、これを第1の反応室(1)に供給し、そこで触媒(3)による二酸化硫黄から三酸化硫黄への反応を生じさせ、生成した三酸化硫黄を吸收塔中で硫酸に転換し、かつ、弁(7～14)を備えた硫酸製造システムであって、該システムは、触媒(4)を備えた第2の反応室(2)を有し、その第2の反応室(2)には空気流(6)が酸化ガス流として供給され、その際該弁(7～14)が該システム中で生成ガス流(5)及び空気流(6)を制御し、該弁(7～14)は、両方の反応室(1、2)に生成ガス流(5)と空気流(6)とを交互に切り換えて供給可能であるように制御可能であることを特徴とするシステム。

【請求項 9】

酸化ガス流(6)が、反応室(1、2)を通った後、燃焼室中の二酸化硫黄の製造に使用可能であるように、弁(7～14)が制御可能であることを特徴とする請求項8に記載のシステム。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、二酸化硫黄を含有する生成ガス流を製造し、これを反応室に供給し、そこで触媒による二酸化硫黄の三酸化硫黄への反応を生じさせ、生成した三酸化硫黄を、さらなるシステム内設備で硫酸に転換する、硫酸製造方法およびシステムに関する。

【背景技術】**【0002】**

硫酸は、最も重要な基礎化学品の一つである。その工業的製造は、3工程でなされる：
1：二酸化硫黄(SO₂)の獲得、
2：二酸化硫黄(SO₂)から三酸化硫黄(SO₃)への酸化、
3：三酸化硫黄(SO₃)から硫酸(H₂SO₄)への転換。

【0003】

旧来の硫酸の製造は、文献では接触法とも呼ばれている。

【0004】

硫酸製造の原料としては、元素硫黄が用いられる。これは、精油所での石油あるいは天然ガスの脱硫あるいは硫化鉱の焙焼、ならびに石炭火力発電所の煙道ガスの脱硫において生成する。硫黄を原料として用いる場合、二酸化硫黄の製造は、液状硫黄を高压で燃焼ノズルに圧入する噴霧バーナーで硫黄を燃焼して行う。

【0005】

二酸化硫黄は、また、例えばコークス炉ガスを浄化するときに生じる硫化水素を含む排ガスを燃焼または触媒転換して生成することもできる。

【0006】

例えば、湿式触媒からの硫化水素あるいはクラウス法システムからの液体硫黄といった

10

20

30

40

50

硫黄源の燃焼においては、酸化窒素(NO_x)の生成を避けねばならない。このため温度は1200℃を超えてはならない。それにもかかわらず、硫黄源の二酸化硫黄への完全な転換が達成されるためには、高度な空気過剰で燃焼を進めることができあり、このとき窒素および反応に加担しない酸素による冷却効果が働く。しかしながら、これによりプロセス中へ多量の空気中の水分が取り込まれることにもなる。これにより、生成する酸の最高到達濃度が低くなる。代替法としては、冷却ガス循環法におけるように、燃焼に不活性冷却ガスを加えることもできる。この方法により、しかしながら、循環ガスが多量になる。このため、後工程に必要な装置を、より大きなガス流量に合わせねばならなくなる。

【0007】

第1の製造工程において生成する生ガスの SO_2 含量は、通常3~12体積%である。
前記生ガスは、通常廃熱ボイラーで冷却され、超化学量論的な O_2/SO_2 比に調整するために、場合によっては空気で希釈する。 SO_2 から SO_3 への発熱反応は、触媒、例えば五酸化バナジウム(V_2O_5)におき、400~650℃の温度で行われる。旧来の方法においては、 SO_2 から SO_3 への転換は空気の大過剰下で行われる。これには2つの理由がある。一つには、高い酸素濃度は反応平衡を三酸化硫黄側に移行させる。もう一つは、反応床間でのガス冷却のために空気を使用することで、これにより熱交換器が節約できる。

【0008】

第2の製造工程で生成した SO_3 は、冷却され吸收塔に供給される。吸收塔には充填層があり、この充填層には、循環する硫酸が塔頂から散水される。向流で流れる SO_3 ガスは、硫酸に吸収され、含まれる水により硫酸に転換される。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】「Oxidation of Sulfur Dioxide to Sulfur Trioxide over Supported Vanadia Catalysts」、Applied Catalysis B: Environmental、Vol. 19、103-117頁(1998)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、少量の触媒により高い硫酸収率を達成する方法を提供することである。さらに、使用する装置は、製造される硫酸量に比して可能な限り小さく、したがってコストの面で有利な大きさとする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

前記目的は、本発明に従い、反応室に、酸化ガス流を生成ガス流と交互に供給することにより達成される。

【0012】

サイクルの第1段階においては、反応室中で、生成ガス流中に含まれる SO_2 が、触媒に結合した酸素と反応して SO_3 になる。前記第1段階は、したがって反応段階とも呼ばれる。本発明の方法において、触媒の金属相は、前記サイクルにおいてあらかじめ酸素で飽和される。反応段階の間、生成ガス流中にはごくわずかな酸素しか存在しない。好ましい一方法変形形態において、生成ガス流中の酸素含量は、1モル%未満、好ましくは0.5モル%未満である。生成ガス流は、酸素を全く含まなくてもよい。酸化に必要な酸素は、 SO_2 が触媒から奪い取る。

【0013】

生成ガス流中の二酸化硫黄の含量は、反応室への入口で好ましくは1モル%超20モル%未満である。前記方法の特に有利な一変形形態では、入口での生成ガス流の二酸化硫黄の含有量は、3モル%超12モル%未満である。

10

20

30

40

50

【0014】

サイクルの第2段階において、本発明によると、反応室中の触媒には酸化ガス流が流される。この反応室への生成ガス供給は、第2段階中は停止される。

【0015】

本方法の有利な一実施形態において、酸化ガス流は、酸素含有量が10体積%超である。好ましくは空気を酸化ガス流として使用する。また、酸素含有量が21体積%超の混合ガスあるいは純酸素も使用できる。酸化ガス流には、好ましくは触媒を還元するガス成分は含まれない。とりわけ、酸化ガス流に二酸化硫黄が含まれていないと好適である。

【0016】

酸化ガス流中に含まれる酸素の一部は第2段階中に触媒に結合する。第2段階は、したがって、酸素飽和段階とも呼ばれる。300¹⁰を超える温度では、触媒層中において、触媒表面でそれまでは固体である金属相の液状化が生じ得る。触媒表面には、反応段階に由来する、まだ結合している三酸化硫黄が存在し得るが、これらが解離される。酸化ガス流からの酸素が金属相に移行する。この酸素の移行は、触媒の金属相が飽和するまで続く。

【0017】

反応室には、触媒床が設けられる。触媒床は、好ましくは触媒層として形成されている。触媒層は、押出成形品の上に活性のある触媒物質の薄層を被覆したものでよい。また、モノリス型成形品の使用も考えられる。モノリス型成形品には、反応混合物が通る流路を設けてよい。流路の表面には、活性のある触媒物質を被覆する。

【0018】

反応室には、SO₂からSO₃への反応がそこで進む触媒床が幾つも設けられていると好適である。好適には、接触反応器の各棚段床上に触媒層を置く。SO₂からSO₃への転換は発熱反応であるので、各棚段の後に中間冷却系を後置すると有利である。²⁰

【0019】

触媒活性物質としては、好ましくは五酸化バナジウムV₂O₅が使用され、そこではSO₂からSO₃への反応が、酸素で飽和された液体金属相、Saturated Metal Phase (SMP)において進行する。

【0020】

本発明の特に有利な一形態において、本方法は、少なくともさらに1つの反応室を有する。第1の反応室に酸化ガス流が通される一段階においては、第2の反応室には、生成ガス流が流される。こうして、硫酸製造システムの連続運転が可能となる。第1の反応室に酸化ガス流が流されると、第2の反応室が、生成ガス流中でのSO₂からSO₃への転換を行う。³⁰

【0021】

好ましくは、第1の反応室に生成ガス流が供給される段階中、第2の反応室には、酸化ガス流が供給される。この段階が終了すると、ガス流の流れが変更されて、第1の反応室に酸化ガス流が、第2の反応室に生成ガス流が供給される。このサイクルは、サイクリックに繰り返される。

【0022】

通常、反応室は、それぞれ独立の反応器である。本発明の方法の場合、2基超の反応器も使用できるが、常に対をなして切換運転できることから、偶数基が勧められる。また、原理的には、互いに切換運転される2つの反応室を1つの反応器の中に配置することも可能である。したがって、本発明の方法の工業化は、2基の接触塔によるか、または、多段床塔もしくは環状反応器のような一体化反応器法により実施できる。⁴⁰

【0023】

反応室は、反応段階と酸素飽和段階を交替して運転される。第1の反応室に二酸化硫黄を含む生成ガス流が供給される間、第2の反応室には、酸素を含む酸化ガス流が流される。その後、ガス流の流れを切り換える。したがって、1つのサイクルには、反応室ごとに一反応段階および一酸素飽和段階が含まれる。

【0024】

10

20

30

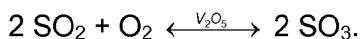
40

50

二酸化硫黄から三酸化硫黄への反応においては、反応平衡が成立する。

【0025】

【化1】



平衡位置に応じて、原料側では二酸化硫黄および酸素の残部が残ったままである。触媒の金属相を酸素で事前に飽和しておくことで、触媒床には、予期される平衡位置に応じて必要とされる酸素割合だけを供給すればよい。反応に必要な酸素は、触媒の金属相から得られる。

【0026】

触媒床に、二酸化硫黄に富んだ生成ガス流と、つづいて酸素に富んだ酸化ガス流を交互に作用させることで、反応速度の最大化が達成される。本発明の方法においては、酸素供給が少ないにも拘らず反応速度が非常に高い。特定の反応平衡に達するために必要な触媒量を、相当に減らすことができる。これにより従来方法に比して、明らかに小さい反応器容積が必要とされる。

【0027】

さらに、本発明の方法においては、生成ガス流が少量の酸素しか含まないので、 SO_2 から SO_3 への転換後の下流プロセスに送られるガス流が減少する。このため、熱交換器やガス洗浄器といった、下流プロセスで使用される装置を、より小さく設計することができ、そのためコスト節減ができる。

【0028】

反応室を通った後の酸化ガス流を、二酸化硫黄含有ガス流の製造に使用することが、極めて好適である。反応室では、触媒が、酸化ガス流からの酸素で飽和される。これにより、酸化ガス流中の酸素含有量は低下する。反応室後の酸化ガス流の平均酸素含有量はもはや15モル%でしかない。酸素含有量が低めであるため、硫黄源から SO_2 への転換に際して生じる温度が低くなる。これにより、酸化窒素(NO_x)の生成が軽減される。

【0029】

本発明の硫酸システムには、ガス流を制御するために弁が設けられている。その際に、好ましくは三方弁が使用される。該弁は、アクチュエータにより作動できる。これには電気式、空気式、または油圧式アクチュエータが使用できる。前記の弁は、本発明に従い、反応室に、空気流を生成ガス流と交互に切り換えて供給可能であるように制御可能である。

【0030】

本方法の特に有利な一変形形態において、ガス流の流れを制御する弁は、各反応室で、生成ガス流と酸化ガス流がそれぞれ逆の方向に流れるように接続される。

【0031】

本発明のさらなる特徴および利点を、図面を用いての例示的実施形態の説明により、また図面自身により明らかにする。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1a】 SO_2 を SO_3 に転換する2つの反応室の概略図である。

【図1b】左の反応室を生成ガス流が流れる概略図である。

【図1c】右の反応室を生成ガス流が流れる概略図である。

【図2】パイロットシステムで測定された、反応器の周期的運転中の温度推移を示す図である。

【図3】パイロットシステムで測定された、スタートアップ過程での温度推移。

【図4】五酸化バナジウムでの二酸化硫黄の酸化反応機構を示す図である。

【図5】昇温段階および反応開始中のラマン分光分析によるオンライン濃度測定を示す図である。

【図6】パイロットシステムで測定された、昇温段階、還元段階および反応段階中の温度推移を示す図である。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための形態】

【0033】

図1aには、硫酸製造方法の一部である反応室1および2が図示されている。反応室1、2中で、SO₂からSO₃への転換が行われる。反応室1、2は、接触反応器として作られている。反応室1、2中には、触媒3、4が存在する。触媒3、4は層として反応室1、2に容れられ、2つの触媒床をなし、そこで三酸化硫黄への転換が進行する。反応室1、2は、交互に生成ガス流5と酸化ガス流6を切り換えて運転される。二酸化硫黄含有生成ガス流5と酸化ガス流6の流れは、三方弁7、8、9、10、11、12を用いて制御される。さらに、弁13、14もガス流(5、6)の制御に働く。

【0034】

図1bは、反応室1に生成ガス流5が供給される運転段階を示している。三方弁7、8が、生成ガス流5を反応室1に導いている。触媒3では、二酸化硫黄が反応して三酸化硫黄となる。生成ガス流5は、反応室1を出て、三方弁9および弁14を通り、三酸化硫黄の硫酸への転換が生じるシステム内設備に流れる。図1bに図示された運転段階中は、反応室2には、酸化ガス流6が流れる。この例示的実施形態において、酸化ガス流6は、純粋な空気流である。反応室2中の触媒4は、この運転段階中に空気からの酸素を飽和するまで取り入れる。酸化ガス流6中の酸素含有量は、反応室2を通ることで減少する。三方弁12および弁13を通って、酸素の減少した酸化ガス流6が、燃焼室に送られ、そこで二酸化硫黄が製造される。前記燃焼室においては、硫黄源が酸化ガス流6によりSO₂に転換される。

10

【0035】

図1cは、反応室1に酸化ガス流6が供給される運転段階を示している。三方弁10、9が、酸化ガス流6を反応室1に導いている。この運転段階中、反応室1を、生成ガス流とは逆方向に流される。触媒3は、酸化ガス流6から酸素を取り入れる。酸化ガス流6中の酸素含有量は、反応室1を通ることで、低下する。酸素の減少した酸化ガス流6は、反応室1を出て、三方弁8および弁13を通り、燃焼室に流れ、そこで二酸化硫黄製造が生成する。図1cに図示される運転段階では、反応室2には、生成ガス流5が流れる。生成ガス流は、三方弁7、12を通り反応室2に導入される。この運転段階中、反応室2を、酸化ガス流れとは逆方向に流される。反応室2中の触媒4により、この運転段階中生成ガス流中にある二酸化硫黄が、三酸化硫黄に転換される。

20

【0036】

三方弁11および弁14を通り、生成ガス流5は、三酸化硫黄が硫酸に転換されるシステム内設備に導かれる。

【0037】

図2は、パイロットシステムで実現されている、反応器の周期的運転を示す。パイロットシステムの反応室内には、4つの触媒床が、上下に配置されている。図2に示すグラフにおいて、ガス温度T_G()が、時間t(分(min))に対してプロットされている。グラフ中にプロットされた線は、以下の曲線を表す：

- A：入口温度、
- B：床1出口、
- C：床2出口、
- D：床3出口、
- E：床4出口。

40

【0038】

パイロットシステムの運転サイクルは、20分である。サイクルごとに、反応器には、最初の10分間は、二酸化硫黄含有生成ガス流5が通される。反応器に入る生成ガス流5は、窒素95.5モル%、二酸化硫黄4モル%、酸素0.5モル%の組成である。同じく10分間の第2段階中、反応器には、酸化ガス流6が供給される。反応器に入る酸化ガス流6は、窒素79モル%、酸素21モル%の組成である。前記酸化ガス流6には、二酸化硫黄が含まれていない。

50

【0039】

図3は、パイロットシステムで測定されたスタートアップ運転での温度推移を示す。図3の示すグラフではガス温度 T_G ()が、時間 t (秒(s))に対してプロットされている。曲線の記号は、図2のグラフと同じである。

【0040】

反応は時点 t_0 で始まる。測定ガス温度は、定常点で得られる温度より50K elvinまで高い最大値に到達する。この温度ピークは全ての反応条件および触媒で観測される。

【0041】

SMP効果、すなわち飽和金属相(Saturated Metal Phase)効果は、パイロットシステムのスタートアップ時に観測される。システムは、反応器中が定常温度推移に達するまで圧縮空気で運転する。触媒層の温度が300を超えると、軽い硫酸霧の生成が気泡塔で観察できる。この霧の出現は、触媒表面でのそれまでは固体である金属相の液化を示す。先行する実験からの、固相中に結合していた三酸化硫黄が、その際に遊離され、気泡塔中の水分と反応して硫酸になる。同時に、圧縮空気の酸素($x_{O_2} > 20$ 体積%)が金属相に移行し始める。この物質輸送は、金属相が飽和するまで、または酸素の供給が止まるまで、または二酸化硫黄が反応器に達するまで継続する。二酸化硫黄および酸素($x_{O_2} < 10$ 体積%)からなるフィード混合体に切り換えると、直ちに反応が始まり、供給した二酸化硫黄が金属相に溶けた酸素と反応するので、高い反応速度に達する。この発熱反応が、触媒温度の著しい上昇を招く。触媒粒子から、反応熱がガス流へと放出される。溶解した酸素が消費され次第、ガス相からの酸素の吸収が律速段階となるために、反応速度は低下する。

10

20

30

【0042】

図4は、五酸化バナジウムでの、二酸化硫黄の酸化反応機構を示す。五酸化バナジウムでの二酸化硫黄の酸化に関する全ての最近の研究は、反応が液体金属相中で進むという前提に基づいている。「Oxidation of Sulfur Dioxide to Sulfur Trioxide over Supported Vanadia Catalysts」、Applied Catalysis B: Environmental、Vol. 19、103-117頁(1998)(非特許文献1)の中で、Dunnは、5つの逐次および平行反応からなる、広く受け入れられている反応機構を提示している。 V^{3+} から V^{5+} への酸化の反応5は、前記機構での律速反応段階と見なされている。図3に示されたシステム試験におきパイロットシステム中で設定された条件下では、触媒のバナジウムの大部分が反応の開始時にすでに5次の酸化状態にある。このため、前記機構の他の反応段階が律速になる。したがって、全反応速度は、普通の反応条件に比べ、パイロットシステムで支配的な条件においては、明らかに大きい。

40

【0043】

図5には、昇温段階および反応開始中の、ラマン分光分析によるオンライン濃度測定を示している。図5に示すグラフでは、反応器出口での酸素モル含有量 x_{O_2} (パーセント)が、時間 t (秒)に対してプロットされている。濃度測定は、圧縮空気を用いた昇温段階中にすでに開始している。温度315から、反応器出口での酸素含有量は約10モル%へと急激に低下している。時点 t_0 で反応開始後、酸素含有量はさらにはっきりと低下する。反応は、開始後まもなく、中断される。

40

【0044】

前記試験によれば、最初に、すなわち圧縮空気で取り入れた酸素の約半分が触媒に結合する。飽和度が上がり、温度も上がるにつれて、流出流中の酸素含有量も再び上昇する。すなわち昇温段階中にかなりの割合の酸素が圧縮空気から金属相に移行する。

【0045】

図6には、パイロットシステムで測定された、昇温段階、還元段階および反応段階中の温度推移が示される。図6に示すグラフ中では、ガス温度 T_G ()が、時間 t (秒)に対してプロットされている。曲線の記号は図2と同様である。

50

【0046】

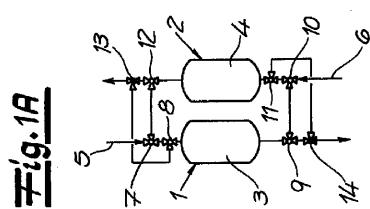
グラフの領域Ⅰで表される昇温段階中、ガス流の組成は、79モル%の窒素と、21モル%の酸素と0モル%の二酸化硫黄である。グラフの領域Ⅱで表される還元段階中、ガス流の組成は、96モル%の窒素と、0モル%の酸素と、4モル%の二酸化硫黄である。グラフの領域Ⅲで表される反応段階中のガス流の組成は、90モル%の窒素と、6モル%の酸素と、4モル%の二酸化硫黄である。

【0047】

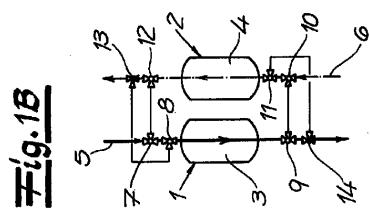
したがって、還元段階中は、混合ガスに二酸化硫黄は含まれるが酸素は含まれない試験を行った。領域Ⅱの温度推移により、酸素が存在しないにもかかわらず発熱が生じ、したがって反応が進んでいることが確かめられる。しかしながら、温度ピークの高さは明らかに低めである。これは、触媒で生成した三酸化硫黄が、気相中で、化学平衡に達するまで再び酸素と二酸化硫黄に分解することにより説明できる。この吸熱分解反応がガス相からエネルギーを奪い、これにより温度上昇が緩和される。既溶解酸素の分離反応の後、反応段階中に二酸化硫黄および酸素を含む混合ガスが送入されると、領域Ⅲに示される温度ピークは、明らかに控えめになる。これは、温度ピークと反応速度ピークの原因は金属相に溶解した酸素であるとする理論を裏づける。

10

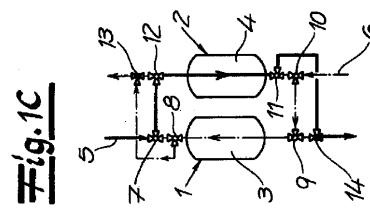
【図1A】



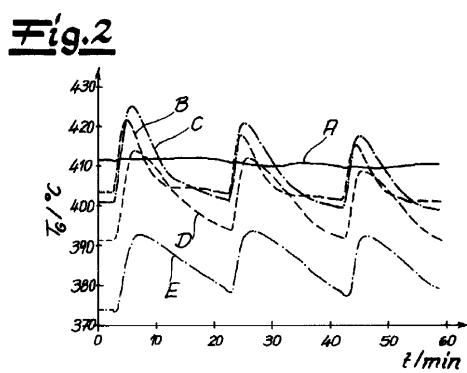
【図1B】



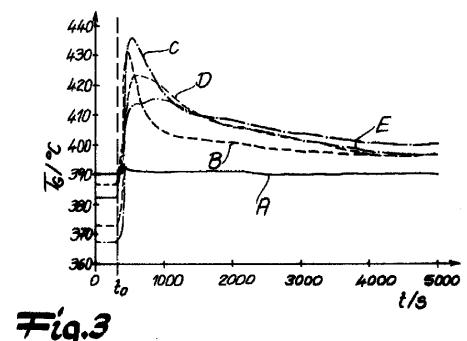
【図1C】



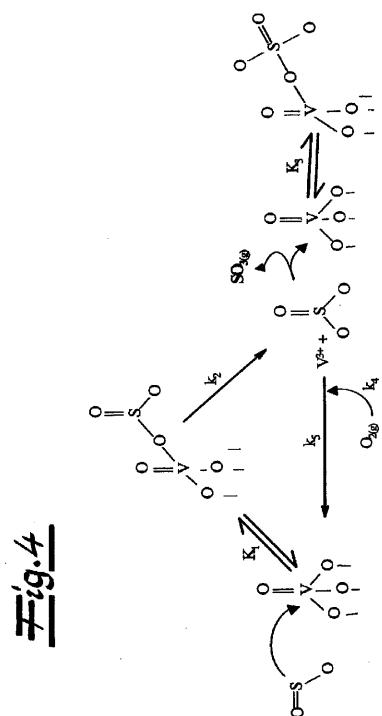
【図2】



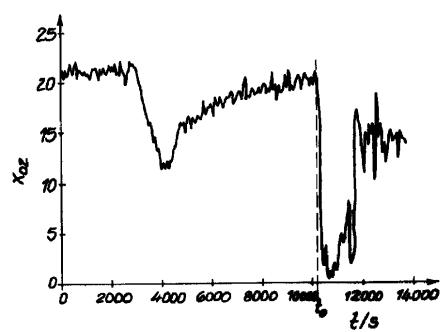
【図3】



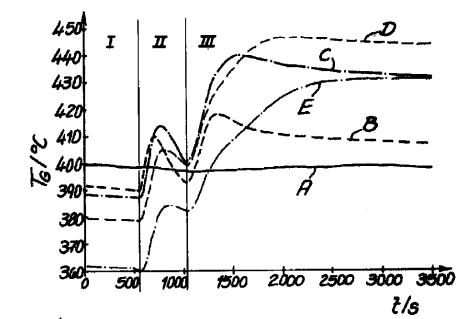
【図4】



【図5】

Fig.5

【図6】

Fig.6

フロントページの続き

(72)発明者 シェーネベルガー・ヤン
ドイツ連邦共和国、48147 ミュンスター、ジーヴァースストラーセ、12
(72)発明者 ティーレルト・ホルガー
ドイツ連邦共和国、44379 ドルトムント、ヴェスターヴィクストラーセ、38

審査官 廣野 知子

(56)参考文献 特開平10-202059(JP,A)
特表2006-503782(JP,A)
特開平05-139708(JP,A)
特開平04-256442(JP,A)
特表平05-508806(JP,A)
特開昭52-114580(JP,A)
特開平04-250815(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 17/76 - 17/80