



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類⁴ C01B 7/04, B01J 3/26</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 88/ 00171</p> <p>(43) 国際公開日 1988年1月14日 (14.01.88)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP87/00418 (22) 国際出願日 1987年6月25日(25. 06. 87) (31) 優先権主張番号 特願昭61-148055 (32) 優先日 1986年6月26日(26. 06. 86) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 三井東圧化学株式会社 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INCORPORATED)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区豊か関三丁目2番5号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 清浦忠光 (KIYOURA, Tadamitsu)[JP/JP] 〒213 神奈川県川崎市高津区溝ノ口379-1, A-1313 Kanagawa, (JP) 小暮靖雄 (KOGURE, Yasuo)[JP/JP] 〒238 神奈川県横浜須賀野市平作6-7-21 Kanagawa, (JP) 永山時男 (NAGAYAMA, Tokio)[JP/JP] 〒244 神奈川県横浜市栄区飯島町2882 Kanagawa, (JP) 金谷一雄 (KANAYA, Kazuo)[JP/JP] 〒248 神奈川県鎌倉市小町2-6-42 Kanagawa, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 若林 忠 (WAKABAYASHI, Tadashi) 〒107 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル8階 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AU, BG, BR, CH(欧州特許), DE(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), HU, IT(欧州特許), JP, KR, NL(欧州特許), RO, US. 添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING CHLORINE (54) 発明の名称 塩素の製造方法 (57) Abstract A process for producing chlorine by oxidizing hydrochloric acid with molecular oxygen, which comprises using a crystalline chromium catalyst prepared by providing a relatively large quantity of chromium oxide on a silicon oxide carrier with a specified porosity and heat-treating it at 450 to 700°C, preferably 490°C or above. This process enables the catalyst activity to be kept on high level for a long time under the conditions of a high space velocity of a starting gas and a high feeding rate with no additives as is different from the prior art. (57) 要約 分子状酸素で塩化水素を酸化して塩素を製造する方法において、特定された細孔容積を有する酸化珪素担体上に比較的高担持量の酸化クロムを担持させ、450～700℃の温度、好ましくは490℃以上の温度で熱処理して結晶状態にある酸化クロム触媒として使用することにより、従来法のように添加物を使用することなく、原料ガスの高空間速度下に高添加率で長期間触媒活性を維持することができる。</p>		

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	MR	モーリタニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	MW	マラウイ
BB	バルバドス	GB	イギリス	NL	オランダ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	NO	ノルウエー
BG	ブルガリア	IT	イタリア	RO	ルーマニア
BJ	ベナン	JP	日本	SD	スーダン
BR	ブラジル	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CF	中央アフリカ共和国	KR	大韓民国	SN	セネガル
CG	コンゴ	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソビエト連邦
CH	スイス	LK	スリランカ	TD	チャード
CM	カメルーン	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
DE	西ドイツ	MC	モナコ	US	米国
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		
FI	フィンランド	ML	マリ		

- 1 -

明 細 書

塩素の製造方法

技 術 分 野

本発明は、塩素の製造方法、より詳細には塩化水素
5 ガスを含酸素ガスで酸化し塩素を製造する方法の改良
に関するものである。

背 景 技 術

塩素は、食塩電解により大規模に製造されており、
近年大幅に増大している塩素の需要を満たしている。
10 しかしながら、食塩電解の際に同時に生成する苛性ソ
ーダの需要は、塩素の需要にくらべて少ないため、塩
素と苛性ソーダの需要を食塩電解により充足しようと
しても、生産と需要の不均衡をうまく調整することは
困難な状況にある。

15 一方、有機化合物の塩素化反応またはホスゲン化反
応の際には大量の塩化水素が副生している。これらの
副生塩化水素の量は、塩酸の需要量より大幅に多いた
めに、大量の塩化水素が利用されないまま廃棄され、
そのうえ廃棄処理にはかなりの費用が必要である。

20 したがって、上記のように大量に廃棄されている塩
化水素から効率よく塩素を回収出来れば、食塩電解に
よる方法と副生塩化水素からの生産方法とによって塩
素と苛性ソーダの生産と需要の均衡を容易に保つこと
ができる。

塩化水素を酸化して塩素を製造する反応は、古くから Deacon 反応として知られている。塩化水素を酸化して塩素を製造する反応で、1868年に発明された銅系のいわゆる Deacon 触媒が、従来最も優れた活性を示す触媒であるとされ、塩化銅および塩化カリに第三成分として種々の化合物を添加した触媒が多数提案されている。しかしながら、これらの触媒により工業的に十分な反応速度で塩化水素を酸化するためには、反応温度を 450℃以上にする必要があり、触媒成分の飛散に伴う触媒寿命の低下等が問題になっていた。

このような問題点を解消するのに、銅系以外の触媒、例えば鉄系その他の触媒の使用が提案されているが、未だ充分実用的性能を示す触媒は知られていない。例えば、酸化クロム系触媒は、一般に、銅系触媒等に比較して高温に対する安定性、耐久性があるとして提案されているが、未だ充分な活性を示す結果は報告されていない。

すなわち、英国特許第 584,790 号は、無水クロム酸または硝酸クロム水溶液を適当な担体に含浸させて熱分解した触媒上に、塩化水素を 400℃前後で流通させて塩素を発生させ、触媒が失活したとき、塩化水素の供給を停止し、空気を流通させて触媒を再生し、空気の流通を断って、ふたたび、塩化水素を流通させて塩素を製造する不連続的方法を記載している。

また、英国特許第 676,667 号は、重クロム酸塩または暗緑色の酸化クロムすなわち、アングロウドクロミアを担体上に担持した触媒を用い、塩化水素と含酸素ガスを 420 ~ 430 °C の反応温度で流通させて反応させ、空間速度 380hr⁻¹ では平衡値の 67.4% の転化率で、また空間速度 680hr⁻¹ では 63% の転化率で塩化水素を得たことを開示している。その際、反応温度が 340 °C と低くても、反応は認められるが、この場合には空間速度を 65hr⁻¹ のような低い値に保って、52% の転化率を得ているに過ぎない。そして、この先行技術は、全てのクロミアが塩酸の酸化に対して活性な触媒には成り得ないことを開示している。すなわち、塩化水素な酸化に活性なクロミアは無定形であり、無定形のクロミア触媒を製造するには、無水クロム酸を 400 °C 以下で熱処理することが必要であり、500 °C 以上に加熱したクロミアは結晶化して HCl 酸化活性を消失することを明示している。

さらに、英国特許第 846,852 号（米国特許第 3,006,732 に対応）は、クロミア触媒は塩化水素の酸化に対して触媒寿命が短く、工業的な操業には耐え得ないため、これを克服する手段として反応原料に少量の塩化クロミル (CrO₂Cl₂) を同伴させることにより触媒寿命を延長できることを示している。このように、クロミア触媒は寿命が短いために、そのままでは、

長期の連続運転には供し得ないことを示している。
また、この特許にも、クロミア触媒に関して、重クロム酸アンモニウムまたは無水クロム酸を500℃以下、好ましくは350～400℃に焼成した無定形クロミアが
5 高活性を示すことを開示している。

このように、従来公知の方法は、酸化クロムを触媒に用いても新たな反応試薬を加えない限り、触媒寿命が短く、反応温度も高く、空間速度も低いので、工業的な操業には耐え得ないものであった。すなわち、従
10 来の酸化クロム触媒は、銅系触媒に比較して特に優れた性能を示すものではなかった。

発 明 の 開 示

以上の問題点に鑑み、本発明者らは、高活性でかつ触媒寿命が長く、分子状酸素による塩化水素の酸化反応が比較的低温で効率よく進行する触媒の提供を検討
15 した結果、用いる酸化珪素担体、担持量および熱処理温度を選択しかつ制御することによって達成できることを見出して本発明に到達した。

すなわち、本発明の分子状酸素で塩化水素を酸化することによる塩素の製造方法は、細孔容積が0.3～1.8cc/gの範囲にある酸化珪素担体上にクロミアとして20～90重量%となる量の酸化クロムを担持させ、450～700℃の温度で熱処理して得られる酸化クロム触媒の存在下に酸化することによって特徴づけられ
20

る。

本発明で用いられる酸化クロム触媒は、酸化反応温度が350～430℃であり、塩化水素に対する含酸素ガス中の分子状酸素のモル比が0.25～5であり、塩化水素の量が毎時200～1800 Nℓ/Kg触媒でかつ反応形式が流動床反応であるような、比較的低温でかつ原料ガスの高い空間速度による酸化反応における採用に対して特に好適である。

そして本発明に用いられる酸化クロム触媒は、無水クロム酸またはクロム塩類水溶液を酸化珪素担体と接触させ次いで乾燥および熱処理したものであることが好ましい。またこの場合に用いられる酸化珪素担体は、表面積が100～600m²/g、平均細孔径が20～300Å、ナトリウムおよび鉄の含量がそれぞれ0.5wt%以下であることが好ましい。更にまた、この用にして得られる酸化クロム触媒の微細晶サイズは200～500Åであることが好ましい。

発明が実施するための最良の形態

本発明の方法に用いる触媒の担体は酸化珪素であって、通常は無定形のシリカゲルが多用される。シリカ中に少量のアルミナ、チタニア、ジルコニア等が共存しても使用できる。

好ましい担体としてのシリカゲルは、細孔容積が0.3～1.8cc/gの範囲、より好ましくは0.5～1.5cc/

g の範囲であり、その表面積は $100 \sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲、平均細孔径が $20 \sim 300 \text{ \AA}$ の範囲のものが多用される。この場合において、細孔容積が 0.3 cc/g に満たない場合は、酸化珪素表面が酸化クロムによって被覆された形態となるために脱落し易く、一方、 1.8 cc/g 以上の細孔容積のシリカゲルは製造し難く、製造できたとしても触媒強度が低下し利用できない。

酸化珪素には不純物として、通常、Na, Fe 等が含有されるが、本発明で使用する触媒には、Na の含有量が 0.5 重量% 以下、Fe の含有量が 0.5 重量% 以下、より好ましくは 0.1 重量% 以下の酸化珪素が使用される。上記の不純物濃度が 0.5 重量% を越えると、触媒は活性の低いものしか得られない。

本発明に用いられる酸化珪素担体は、一般にクロミアを担持する前に $300 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ の温度で $1 \sim 10$ 時間熱処理して使用することが好ましい。

本発明で用いられる酸化クロムの原料として、通常無水クロム酸 (CrO_3) またはクロム塩類水溶液が用いられ、用いられるクロム塩としては、例えば、硫酸クロム、硝酸クロム、塩化クロム等のクロム無機塩、酢酸クロム等のクロム有機酸塩等の、加熱により分解してクロミア (Cr_2O_3) を与える塩類が多用される。通常、これらの化合物を水に溶解した水溶液中に担体を浸漬し、担体を分離したのち乾燥して調整するのが最も便

利であり、この方法によれば製造コストも低い。

クロミアと担体への担持量は、比較的高担持量である20～90重量%の範囲であり、例えば20～60重量%濃度の無水クロム酸の水溶液を用い1～3回の操作で担
5 体に含浸して担持させる。特に担持量が60重量%以上の場合は2回以上の浸漬操作で担持させるのが好ましい。第1回目で目的担持量の1/3～1/2を含浸させ、乾燥後、更に無水クロム酸水溶液を含浸させ乾燥する操作を繰返し、所定量のクロミアを担持させることが
10 好ましい。

所定量のクロム化合物を担持させたのち、450～700℃、好ましくは490～700℃、より好ましくは500～700℃、場合により500℃を越える温度ないし700℃の温度で、通常、1～10時間程度熱処理する。
15 熱処理温度が450℃に満たない場合は、触媒形態は無定型となり、触媒ライフが短く、換言すれば初期活性が高くても低下が著しくまた触媒成分が揮散し易い。一方、熱処理温度が700℃以上となる場合は、熱処理により結晶が成長する結果、微結晶サイズが過大とな
20 り、結果として触媒活性が低下する。

なを、熱処理後の触媒のクロミアの担持量が20重量%未満では触媒活性が低く、塩酸の処理量も少ないう
えに、触媒の寿命も短いので、担持量は20重量%以上とすることが必要であり、好ましくは40重量%以上に

することにより、長い触媒寿命を得ることが出来る。
一方、担持量が90%を越えても、活性および触媒寿命
は更に向上せず、触媒の機械的強度が低下するので、
90重量%を越える担持量では使用できない。特に、流
5 動床用の触媒とする際には摩耗損失量が増加するの
で、担持量は80重量%を上限とすることが好ましく、
更に60~70%程度に保持するのが好ましい。

前記の温度範囲で熱処理した酸化クロム触媒は、結
晶状で、微結晶サイズは通常200 ~ 500 Åの範囲にあ
10 り、無定形ではない。

本発明の方法において、分子状酸素で塩化水素を酸
化する際の反応温度は、350 ~ 430 °Cの範囲に保つこ
とが好ましく、特に370 ~ 420 °Cの範囲が適してい
る。反応温度が高い程、塩化水素の塩素への転化速度
15 は速くなるが、平衡転化率および触媒成分の飛散が多
くなるので、上記の温度範囲が選ばれる。

また、本発明において、酸化剤として用いるのは分
子状の酸素であって、通常は酸素ガス又は空気が多用
される。反応に供する塩化水素と含酸素ガス中の酸素
20 のモル比は0.25~5、更に0.3 ~ 0.75であることが好
ましい。理論量の0.25より酸素が少ないと、塩化水素
の転化率が低く、酸素のモル比が過大にすることは、
経済性の面で好ましくない。

触媒床に供給する塩化水素の量は、毎時200 ~ 1800

Nℓ /Kg 触媒、更に 300 ~ 1000 Nℓ /Kg 触媒の範囲が適している。また、反応器は固定床または流動床であり、特に流動床反応器が本発明の方法に適している。

前記した如く、従来⁵の知見によれば、塩化水素の酸化に対して触媒活性を示すクロミアは 500 °C 以下、好ましくは 350 ~ 400 °C で熱処理した無定形の触媒であって、500 °C 以上の高温に処理したクロミアは結晶化し触媒活性は消失するとされていた。しかしながら、本発明の方法によれば、酸化クロム触媒を高原料ガス空間速度、高転化率で使用することができ、また、英国特許第 846,852 号に記載されているような添加物を反応原料に同伴して供給することなしに長期間その活性を維持することができる。すなわち、本発明は、塩化水素から長期間安定に効率良く塩素を製造できる工業的に有利な製造法を提供するものである。¹⁰
¹⁵

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

なお酸化珪素担体の表面積、平均細孔径および細孔容積の測定は、窒素ガス吸着法すなわち液体窒素温度での窒素の吸着量の測定に基いて行なった。(CLYDE ORR, Jr. および J.M.DALLVALLE 著、"Fine Particle Measurement", The Macmillan Co. NY. (1959) 参照)
²⁰

実施例 1

無水クロム酸を 20 重量% 濃度の水溶液に粒径 80 ~ 250 メッシュの微小球シリカゲル (細孔容積 0.75 cc/

g)を浸漬し液切りしたのち、120℃で乾燥後、350～400℃で2時間空気中で熱処理した。この操作を3回繰返し、最終的に500℃で3時間熱処理し触媒を調製した。得られた触媒のX線回析結果は結晶状を示し、
5 回析ピークの広がりから算出した微結晶サイズは104面が276 Å、110面が280 Åであった。

触媒の分析値はクロミア48重量%、シリカ52重量%であった。内径4インチの流動床反応器に上記の触媒2Kgを充填し、塩化水素ガスを800Nℓ/hr、酸素ガスを400Nℓ/hrで供給し、反応温度400℃で反応させた。
10 生成ガスをヨウ化カリ水溶液に吸収させ、チオ硫酸ソーダで滴定した値から求めた塩化水素の転化率は78%であった。

本反応を連続し、10日後の塩化水素転化率は73%であり、30日後の転化率は70%、30日以降も長時間この転化率を保持した。
15

実施例 2

無水クロム酸を50重量%濃度の水溶液に粒径20～150ミクロンの微少球シリカゲル(細孔容積1.28cc/g)を浸漬し、液切りしたのち、120℃で乾燥後、
20 350～400℃で2時間空気中で熱処理した。この操作を3回繰返し、最終的に500℃で3時間熱処理し触媒を調製した。得られた触媒のX線回析結果は結晶状を示し、回析ピークの広がりから算出した微結晶サイズ

- 11 -

は 104 面が 280 Å、110 面が 290 Å であった。

触媒の分析値はクロミア 68 重量%、シリカ 32 重量%
 であった。実施例と同じ流動床反応器に上記の触媒 2
 Kg を充填し、塩化水素ガスおよび酸素ガスの供給条件
 5 および反応温度を同一にし反応させた。生成ガスをヨ
 ウ化カリ水溶液に吸収させ、チオ硫酸ソーダで滴定し
 た値から求めた塩化水素の転化率は 80% であった。本
 反応を連続し、10 日後の塩化水素転化率は 74% であ
 り、30 日後の転化率は 72%、30 日以降も長時間この転
 10 化率を保持した。

実施例 3 ~ 9, 比較例 1 ~ 2

実施例 1 と同様の方法で触媒を調製しクロミアの担
 持量を種々に変えた触媒を調製した。得られた触媒を
 用い実施例 1 の方法で反応させた結果を表 1 に示す。

15

表 1

区 分	比較例		実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
20 クロミア担持量 (wt%)	10	15	20	25	30	40	60	70	85
初期活性 (HCl 転化率)	47	54	62	70	72	75	76	79	80
10 日後の活性 (")	20	31	52	64	67	71	71	74	75

実施例 10 ~ 14, 比較例 3 ~ 4

実施例 1 と同様の方法で用いる担体を変え、クロミ

アの担持量 38～43重量%と 55～60重量%の触媒を調製した。得られた触媒の活性を実施例 1 の方法で測定した結果を表 2 に示す。

表 2

区 分	比較 例 3	実施例					比較 例 4
		10	11	12	13	14	
シリカ細孔容積 (cc/g)	0.22	0.35	0.60	0.78	1.43	1.81	1.95
10 クロミア担持量 (wt%)	38～ 43	〃	〃	〃	55～ 60	〃	〃
初期活性 (HCl 転化率)	60	70	74	75	80	81	74
10日後の活性 (〃)	50	66	71	71	73	74	70

実施例 15～17, 比較例 5～6

細孔容積 1.2cc/gr のシリカゲルを無水クロム酸水溶液に浸漬し、クロミアの担持量 70重量%の触媒を調製した。

触媒の熱処理温度を 400℃, 500℃, 600℃, 700℃ に変えた場合の触媒性能を実施例 1 と同様の方法で測定した。結果を表 3 に示す。

区 分	比較例	実施例			比較例
		5	15	16	
熱処理温度 (°C)	400	500	600	700	800
初期活性 (HCl 転化率)	78	79	76	73	64
5 10日後の活性 (〃)	37	74	73	70	60

比較例 7

実施例 1 で触媒の最終熱処理温度を 410 °C で実施した触媒を調製した。得られた触媒の X 線回析結果は、
 10 結晶性を示さず、無定形であった。

本触媒を用い、実施例 1 と同様の反応を行った。反応開始 10 時間後の塩化水素転化率は 76%、2 日後の転化率は 62%、5 日後の転化率は 49% であった。なお反応中に触媒からのクロムの気化が認められ、出口部分
 15 にクロム化合物が析出した。

請 求 の 範 囲

- 1) 細孔容積が0.3 ~ 1.8cc/g の範囲にある酸化珪素担体上にクロミアとして20~90重量%となる量の酸化クロムを担持させ、450 ~ 700 °Cの温度で熱処理して得られる酸化クロム触媒の存在下に酸化させることを特徴とする分子状酸素で塩化水素を酸化することによる塩素の製造方法。
5
- 2) 酸化クロム触媒は、無水クロム酸またはクロム塩類水溶液を酸化珪素担体と接触させ次いで乾燥および熱処理して得られるものである請求の範囲第1項記載の塩素の製造方法。
10
- 3) 酸化反応温度が350 ~ 430 °Cであり、塩化水素に対する含酸素ガス中の分子状酸素のモル比が0.25 ~ 5であり、塩化水素の量が毎時200 ~ 1800 Nℓ/Kg触媒でかつ反応形式が流動床反応である請求の範囲第1項記載の塩素の製造方法。
15
- 4) 酸化珪素担体の表面積が100 ~ 600m²/g である請求の範囲第1項記載の塩素の製造方法。
- 5) 酸化珪素担体の平均細孔径が20~300 Åである請求の範囲第1項記載の塩素の製造方法。
20
- 6) 酸化珪素担体のナトリウムの含有量が0.5wt%以下であり鉄の含有量が0.5wt%以下である請求の範囲第1項記載の塩素の製造方法。
- 7) 酸化珪素担体はクロミアを担持させる前に300 ~

500 °C の温度で熱処理したものである請求の範囲第 1 項記載の塩素の製造方法。

- 8) 酸化クロム触媒の微結晶サイズが 200 ~ 500 Å である請求の範囲第 1 項記載の塩素の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP87/00418

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl ⁴ C01B7/04, B01J23/26		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C01B7/04, B01J23/24-23/26	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category *	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
A	GB, A, 676,667 (Diamond Alkali Company) 30 July 1952 (30. 07. 52) Page 3, lines 33 to 38 (Family: none)	1-8
A	JP, A, 61-136902 (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.) 24 June 1986 (24. 06. 86) Page 4, left column, 5th line from the bottom to last line (Family: none)	1-8
<p>* Special categories of cited documents: ¹⁵</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ²	Date of Mailing of this International Search Report ²	
July 13, 1987 (13. 07. 87)	August 3, 1987 (03. 08. 87)	
International Searching Authority ¹	Signature of Authorized Officer ²⁰	
Japanese Patent Office		

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. C01B7/04, B01J23/26		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	C01B7/04, B01J23/24-23/26	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
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	請求の範囲の番号
A	GB, A, 676,667 (Diamond Alkali Company) 30. 7月. 1952 (30. 07. 52) 第3頁, 第33-38行 (ファミリーなし)	1-8
A	JP, A, 61-136902 (三井東圧化学株式会社) 24. 6月. 1986 (24. 06. 86) 第4頁, 左欄, 下から5行目-最下行 (ファミリーなし)	1-8
<p>※引用文献のカテゴリー</p> <p>「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」 先行文献ではあるが、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</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の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の文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	13. 07. 87	国際調査報告の発送日
		03.08.87
国際調査機関	権限のある職員	4G 7918
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	胡 田 尚 剛