

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 12 月 8 日 (08.12.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/115605 A1

- (51) 国際特許分類: **B01J 8/06**, C07C 51/215, 51/25, 57/045 // C07B 61/00 5108530 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/016173 (74) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒1076013 東京都港区赤坂一丁目 1 2 番 3 2 号アーク森ビル 1 3 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2004 年 10 月 25 日 (25.10.2004)
- (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2004-161314 2004 年 5 月 31 日 (31.05.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝五丁目 3 3 番 8 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): 小川 寧之 (OGAWA, Yasushi) [JP/JP]; 〒5108530 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 矢田 修平 (YADA, Shuhei) [JP/JP]; 〒5108530 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 鈴木 芳郎 (SUZUKI, Yoshiro) [JP/JP]; 〒5108530 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 高崎 研二 (TAKASAKI, Kenji) [JP/JP]; 〒5108530 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 神野 公克 (JINNO, Kimikatsu) [JP/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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD OF MAINTAINING MULTITUBULAR REACTOR

(54) 発明の名称: 多管式反応器の保全方法

(57) Abstract: A method of maintaining a multitubular reactor capable of securing the uniformity of the reactive state of reaction tubes in the multitubular reactor. In the method, a part of the reaction tubes in the multitubular reactor is arbitrarily selected, pressure differences when a gas flows in the reaction tubes are measured, the measured values are compared with the averaged value of the pressure differences of the reaction tubes filled with an unused same type of catalyst, the reaction tubes indicating abnormal pressure differences are separated, and after a specified treatment is applied to the separated reaction tubes, the separated tubes are returned in the reactor together with the selected reaction tubes in normal range.

(57) 要約: 本発明の課題は、多管式反応器内の各反応管の反応状態の均一性を確保できる多管式反応器の保全方法を提供することである。本発明は、多管式反応器内にある反応管の一部を任意に選定して、それぞれの反応管にガスを流したときの差圧を測定し、未使用の同種の触媒が充填された反応管の差圧の平均値と比較して、異常な差圧を示す反応管を分別して、その分別された反応管に所定の処理を施した後、選定された正常範囲の反応管と共に反応器内に戻すことにより多管式反応器を保全する方法である。

WO 2005/115605 A1

明 細 書

多管式反応器の保全方法

<技術分野>

本発明は、反応原料ガスを供給しながら気相接触反応を行うときに用いられる、触媒が充填された多数の反応管を含む多管式反応器の保全方法に関し、詳しくは、多管式反応器内にある反応管の一部を選定して、それぞれの反応管の差圧を測定し、未使用の同種の触媒が充填された反応管の差圧の平均値（平均初期差圧）と比較して、異常な差圧を示す反応管を分別して、その分別された反応管に所定の処理を施すことにより多管式反応器を保全する方法に関する。

<背景技術>

本発明に係る多管式反応器が用いられる気相接触反応では、例えばプロパン、プロピレン又はイソブチレンを複合酸化触媒の存在下で分子状酸素又は分子状酸素含有ガスを用いて酸化し、(メタ)アクロレイン又は(メタ)アクリル酸を製造する気相接触酸化反応が代表的なものである。

プロピレン等の反応に用いられる多管式反応器には数千本から数万本の反応管が含まれており、反応に際して各反応管にかかる差圧はできるだけ均一であることが好ましい。各反応管の差圧に違いがあると、各反応管へ流れるガスの量が変わり、同じ反応器内にもかかわらず反応管毎に反応状況が変わってくるという問題が生じる。

反応器における反応温度は、全反応管の反応状態の平均値に基づいて決定されるもので、例えばプロピレンの酸化反応を目的とする前段反応器では、通常、反応管毎にプロピレンの転化率にバラツキがあるため、用いられる熱媒体の温度は全反応管のプロピレン転化率の平均値に基づいて決められることになる。このように全ての反応管が最適な条件で運転されているわけではない。

個々の反応管ごとに反応状態が異なると以下に示す問題が生じるので、多管式

反応器内の各反応管の反応状態を均一にすること、つまり差圧を均一にすることが多管式反応器の安定運転には重要である。

(1) 反応温度が同じでガス量が多い反応管では、原料物質の転化率が低下し、収率が低下する。反応温度が同じで、逆にガス量が少ない反応管では、過度の反応が起こり副反応が多くなり、選択率が低下する。

(2) さらにガス量が少ない反応管では、上記過度の副反応の生起と選択率の低下と共に、反応管出口部分では酸素不足になり、触媒の劣化を引き起こすだけでなくコーキングをも引き起こす。

(3) 各反応管での反応状況が異なることにより、触媒劣化の状況も異なり、全体として触媒寿命が低下する。

しかしながら、コーキングを起こすなど異常な差圧を示す反応管は、前記のように数千本から数万本の反応管が含まれる多管式反応器の中に点在しており、反応器内の反応ガスの流れや熱媒体の流れでは説明できない場所に何の傾向もなく存在する。

本発明者らの知る限り、多管式反応器の反応管毎の差圧を均一にすることを目的とした技術は存在しない。

<発明の開示>

本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、多管式反応器の反応管に触媒を充填して気相接触反応を行うに際し、各反応管の差圧をできるだけ均一にして、ほとんど全ての反応管において最適温度で反応が進行するようにするための多管式反応器の保全方法を提供するものである。

本発明者らは、前記の事実に基づきこれらの問題点を解決すべく鋭意検討を行った結果、気相接触反応を行わせた多管式反応器内にある反応管の内の少なくとも20%を選定し、それぞれの反応管にガスを流したときに生じる差圧を測定し、それらを気相接触反応前の反応管に同種ガスを同流量で流したときの差圧の平均値（平均初期差圧）と比較して異常な差圧を示す反応管を分別して、その分別された反応管に所定の処理、例えば触媒の交換を行うことにより、気相接触反応

が適性に進行することを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明によれば、下記構成の保全方法が提供されて、本発明の上記目的が達成される。

1. 触媒が充填された多管式反応器の保全方法であって、

(1) 多管式反応器内にある全反応管のうち、少なくとも20%の反応管を任意に選定し、

(2) 選定されたそれぞれの反応管にガスを流して各反応管に生じる差圧を測定し、

(3) 上記(2)における差圧を、未使用の同種の触媒が充填された反応管に上記(2)と同種のガスを同流量で流したとき生じる差圧の平均値(平均初期差圧)と比較して、異常な差圧を示す反応管を分別し、

(4) 分別された反応管に所定の処理を施す、

ことを特徴とする多管式反応器の保全方法。

2. 任意に選定された反応管のうち異常な差圧が測定された反応管の数が、選定された反応管の5%以上である時には、選定された反応管の合計の数が全反応管の少なくとも80%となるように、さらに該反応器より反応管を選定することを特徴とする上記1に記載の多管式反応器の保全方法。

3. 異常な差圧が平均初期差圧の1.5倍以上の差圧であることを特徴とする上記1に記載の多管式反応器の保全方法。

4. 平均初期差圧が、未使用の同種の触媒が充填された反応管10本以上についての初期差圧の平均値であることを特徴とする上記1に記載の多管式反応器の保全方法。

5. 所定の処理が反応管内の触媒の交換であることを特徴とする上記1に記載の多管式反応器の保全方法。

6. 所定の処理が反応管の閉止であることを特徴とする上記1に記載の多管式反応器の保全方法。

7. 反応管の閉止は、閉止された反応管の数が全反応管数の30%を超えない範囲で行われることを特徴とする上記6に記載の多管式反応器の保全方法。

8. 多管式反応器の保全が、該反応器の連続運転に際しての原料ガス供給のゲージ圧が運転当初の値に対して所定の割合増加した時点で行われることを特徴とする上記 1 に記載の多管式反応器の保全方法。

9. 上記所定の割合が 1. 1 倍であることを特徴とする上記 8 に記載の多管式反応器の保全方法。

10. 触媒が酸化触媒であることを特徴とする上記 1 に記載の多管式反応器の保全方法。

11. 触媒が球状、円柱状、リング状又は不定形の形状を有することを特徴とする上記 1 に記載の多管式反応器の保全方法。

12. 多管式反応器が気相接触酸化反応に用いられることを特徴とする上記 1 に記載の多管式反応器の保全方法。

13. 気相接触酸化反応がプロパン、プロピレン又はイソブチレンの気相接触酸化反応であることを特徴とする上記 12 に記載の多管式反応器の保全方法。

<発明を実施するための最良の形態>

以下、本発明を一層詳細に説明する。

本発明に係る多管式反応器には、前記のとおり、一般に数千本から数万本の反応管が含まれており、しかもコーキングを起こすなど異常な差圧を示す反応管（以下、異常反応管ということがある）は多管式反応器の中に点在しており、反応器内の反応ガスの流れや熱媒体の流れでは説明できない場所に何の傾向もなく存在する。

このような多管式反応器の保全に際しては、その中に存在する全反応管の触媒を未使用の触媒と交換すれば完全であるが、その場合には、上記異常な反応管と共に、むしろ大多数のまだ使用可能な反応管の触媒まで交換することになり、作業量の不必要な増大と多大な触媒の損失を招くことになる。

本発明は、そのようなコスト増大を解消するためになされたものであり、具体的には、先ず多管式反応器内にある全反応管のうち、少なくとも 20% の反応管が該反応器より選定される。この反応管の選定は、多管式反応器の全体について

、無作為抽出的に行われるのがよい。選定された全ての反応管には、例えば 1 5 0 0 N L / h r など、その多管式反応器を用いる気相接触反応で実際に採用されている流量など所定流量のガスを流して各反応管に生じる差圧を測定し、その値を、同流量のガスを所定本数の所定の触媒が充填された反応管それぞれに流したとき生じる差圧の平均値（平均初期差圧）と比較して、異常反応管を分別する。初期差圧を測定するための反応管の数は、必ずしも限定されるものではないが、例えば 1 0 本以上の未使用反応管を用いることが好ましい。この平均初期差圧は予め測定しておくことが望ましく、保全を行う当該多管式反応器の使用開始前における全未使用反応管の平均初期差圧値を用いることもできる。

選定した反応管の内、異常な差圧、例えば平均初期差圧の 1. 5 倍以上、状況により 2 倍以上、ときには 3 倍以上の差圧を示す反応管は分別され、処理されるが、このような異常反応管の数が、選定された反応管のうち 5 % 以上であるときには、選定された反応管以外にも異常反応管が存在する可能性が高いため、さらに反応管を選定して、これらの反応管が、全反応管の少なくとも 8 0 % となるようにすることが好ましい。これら新たに選定された反応管についても、その全てについて同様に差圧を測定し、同様に異常差圧を示す反応管を分別する。

差圧の測定方法は、特に限定されるものではないが、例えばマスフローメーターで一定流量のガスを反応管に流し、そのときの圧力を測定する方法を挙げることができる。このとき反応管に流すガスは、特に制限されないが、安全上の理由から空気が望ましく、その流量は、実際の反応の定常時に流れる流量であることが望ましい。

このようにして分別された反応管は、それぞれ所定の処理が施される。反応管に施される所定の処理としては、異常反応管内の触媒の交換又は異常反応管の閉止が好ましい。

上記の触媒の交換は、反応管内の触媒を更新する時に通常行われている方法で行うことができる。

異常反応管内からの触媒の抜き出しは慣用の方法で行うことができる。異常反応管のうち、コーキングなどの程度が小さいものは、反応管底部の触媒押さえを

外すことにより比較的容易に抜き出すことができるが、コーキングなどの程度が大きくなるにつれ、反応管に超音波振動やその他の振動を与えたり、また必要に応じて、常用の機材により掻き出したりすることにより抜き出される。

反応管への触媒の充填方法も、特に限定されるものではなく、汎用的方法に従って行うことができる。反応管には、通常その底部に触媒押さえを有しており、触媒は反応管上部から充填される。

但し、特に気相接触酸化反応などに用いられる酸化触媒には、後述するように、モリブデン／ビスマス系複合酸化物触媒などの粉末状触媒を押出成型法又は打錠成型法などにより成型されたものが好適に使用されるが、成型された触媒は外力に対して比較的脆く、充填時の衝撃で崩壊して粉末状となり安い。崩壊した触媒が多くなると反応管の差圧が上昇するという問題が生じる。

触媒充填時の触媒の崩壊や粉末化を抑制する方法としては：

(1) 触媒表面を解重合性を有する有機高分子化合物でコーティングして、触媒の機械的強度を向上させる方法（特公報 2 8 5 2 7 1 2 号公報）。

(2) 触媒を反応管上部より落下充填するとき、反応管内に実質的に触媒の落下を妨げない形状及び太さを有するひも状物質を介在させる方法（特開平 5 - 3 1 3 5 1 号公報）。

(3) 触媒を落下充填するに先立って反応管内にドライアイスを充填し、次いで触媒を充填した後ドライアイスを気化させて除去する方法（特開平 1 0 - 2 7 7 3 8 1 号公報）。

(4) 触媒を落下充填するに先立って反応管内に液状物を充填し、次いで触媒を充填した後液状物を除去する方法（特開平 9 - 1 4 1 0 8 4 号公報）。

(5) 触媒充填時間を制御できる触媒供給コンベアを有する自動充填機を使用する方法（特開平 1 1 - 3 3 3 2 8 2 号公報）。

などがあり、本発明における触媒の充填は、これらの方法の何れか又はこれらを適宜組み合わせで行うことができる。

前記異常反応管の閉止（プラグイング）とは、異常反応管に栓をして反応原料ガスが流れないようにする処理であり、これによって異常反応管内での副反応など

異常反応を防止して主反応の選択率の低下を防ぐことができる。

反応管の閉止の方法は、特に限定されるものではない。例えば、反応に関与しない物を充填したり、耐熱性パテで閉止したり、くさびを打ち込み隙間をパテで閉止する等の方法が挙げられる。しかし、完全にガス流れが止まらない場合は、原料ガスを未反応のまま通過させないため、以下の閉止方法を採用することが好ましい。例えば分別した異常反応管の触媒層の上に、グラスウールの層を形成し、その上に微細粒子の層を形成し、さらにその上に再びグラスウールの層を形成して、最後に反応管の開口部を金属製の蓋で密栓する方法を挙げることができる。例えば反応管の径が25～50mm、反応管の長さが3～4mの場合、触媒層上の第一のグラスウール層の厚さは、通常30mm程度、微細粒子の層の上の第二のグラスウール層の厚さは、通常20mm程度である。また微細粒子は、その反応管に充填されている触媒と同じものを粉砕して用いることが好ましく、微細粒子の層の厚さはその粒子径により異なり、代表的には、例えば粒子径が75 μ m以下のときには層の厚さ120mm以上、粒子径が106～500 μ mのときは層の厚さ210mm以上、粒子径が500～1000 μ mのときは層の厚さ760mm以上とするのがよい。このように反応管の閉止に際して、触媒層と蓋との間に微細粒子の層を設けるのは、閉止を行なったにもかかわらず反応管にもれ込む反応原料ガスを反応させるためである。これにより原料ガスが未反応のまま反応器を通過することがなくなる。

閉止された反応管の量が多くなりすぎると、それだけ有効な反応管の数が減ることになって転化率の低下をもたらす、また有効な反応管にかかる負担が過剰になって正常な反応管の触媒の劣化を早めることになるので、閉止された反応管の量は、多管式反応器中の全反応管の30%を超えない範囲、さらには20%を超えない範囲で行われることが好ましい。

異常反応管の処理は、前記の反応管内の触媒の交換及び反応管の閉止を適宜組み合わせで行うこともできる。

次に本発明に係る多管式反応器を用いて行われる代表的な気相接触反応として、プロパン、プロピレン又はイソブチレンの気相接触酸化反応による(メタ)アク

ロレイン及び(メタ)アクリル酸の製造について述べる。

通常この反応は、プロパン、プロピレン又はイソブチレンを、酸化触媒であるモリブデン／ビスマス系複合酸化物触媒の存在下で酸化して、主として(メタ)アクロレインを製造する前段反応と、前段反応で生成した(メタ)アクロレインをモリブデン／バナジウム系複合酸化物触媒の存在下で酸化して、(メタ)アクリル酸を製造する後段反応とからなる方法が採用されている。

工業化されている気相接触酸化反応の代表的な方式としては、ワンパス方式、未反応プロピレン（又はイソブチレン）リサイクル方式及び燃焼廃ガスリサイクル方式がある。

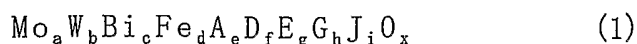
ワンパス方式は、前段反応ではプロピレン（又はイソブチレン）と空気とスチームを、前段反応のための多管式反応器の各反応管の反応原料ガス入口から混合して供給し、主として(メタ)アクロレインと(メタ)アクリル酸に転化させ、出口ガスを生成物と分離することなく後段反応のための多管式反応器の反応管へ供給し、(メタ)アクロレインを(メタ)アクリル酸に酸化する方法である。このとき、後段反応で反応させるのに必要な空気及びスチームを前段反応出口ガスに加えて後段反応へ供給することも一般的である。

未反応プロピレン（又はイソブチレン）リサイクル方式は、後段反応の出口で得られた(メタ)アクリル酸を含有する反応生成ガスを(メタ)アクリル酸捕集装置に導き、(メタ)アクリル酸を水溶液として捕集し、該捕集装置より未反応プロピレン（又はイソブチレン）を含有する廃ガスの一部を前段反応の反応原料ガス入口に供給することにより、未反応プロピレン（又はイソブチレン）の一部をリサイクルする方法である。

燃焼廃ガスリサイクル方式は、後段反応器出口で得られた(メタ)アクリル酸を含有する反応生成ガスを(メタ)アクリル酸捕集装置に導き、(メタ)アクリル酸を水溶液として捕集し、該捕集装置よりの廃ガスを全量接触的に燃焼酸化させ、含有される未反応プロピレン等を主として二酸化炭素及び水に変換し、得られた燃焼廃ガスの一部を前段反応原料ガス入口に供給する方法である。

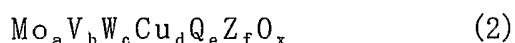
この気相接触酸化反応の前段反応に使用される触媒としては、下記組成式(1)

で表される酸化触媒を挙げることができる。



ここで、Mo、W、Bi、Fe及びOはそれぞれの記号が意味する元素を表し；Aはコバルト及びニッケルから選ばれる少なくとも1種の元素；Dはナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムから選ばれる少なくとも1種の元素；Eはアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素；Gはリン、テルル、アンチモン、錫、セリウム、鉛、ニオブ、マンガン、ヒ素、ホウ素及び亜鉛から選ばれる少なくとも1種の元素；Jはシリコン、アルミニウム、チタン及びジルコニウムから選ばれる少なくとも1種の元素を表し；a、b、c、d、e、f、g、h、i及びxはそれぞれの元素の原子比を表し；aが12のとき、bは0～10、cは0～10（好ましくは0.1～10）、dは0～10（好ましくは0.1～10）、eは0～15、fは0～10（好ましくは0.001～10）、gは0～10、hは0～4、iは0～30であり、xは各元素の酸化状態によって定まる数値である。

この気相接触酸化反応の後段反応に使用される触媒としては、下記組成式(2)で表される酸化触媒を挙げるすることができる。



ここで、Mo、V、W、Cu及びOはそれぞれの記号が意味する元素を表し；Qはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムから選ばれる少なくとも1種の元素；Zはチタン、ジルコニウム、セシウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、ニオブ、錫、アンチモン、鉛及びビスマスから選ばれる少なくとも1種の元素を表し；a、b、c、d、e、f及びxはそれぞれの元素の原子比を表し；aが12のとき、bは0～14、cは0～12、dは0～6、eは0～3、fは0～3であり、xは各元素の酸化状態によって定まる数値である。

これらの触媒は、例えば特開昭63-54942号公報に記載されている方法により調製することができる。

本発明における触媒は、押出成型法又は打錠成型法で成型された成型触媒でもよく、また触媒成分よりなる複合酸化物を、炭化珪素、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化チタンなどの不活性な担体に担持させた担持触媒でもよい。またその

形状も、特に制限されるものではなく、球状、円柱状、リング状、星形状、不定形など何れであってもよいが、特にリング状触媒はホットスポット部における蓄熱の防止に効果があるので好ましい。

さらに本発明における触媒は、単独触媒であってもよいし、また不活性物質で希釈された触媒であってもよい。不活性物質としては、例えば(メタ)アクロレインや(メタ)アクリル酸など反応生成物の生成反応条件下で安定であり、オレフィン等の原料物質及び不飽和アルデヒド、不飽和脂肪酸等の生成物と反応性を有しない材質のものであれば何でもよく、具体的には、アルミナ、炭化珪素、酸化ジルコニウム、酸化チタン等の触媒の担持に使用されるものがよい。またその形状も触媒の形状と同様に制限されることはなく、球状、円柱状、リング状、小片状、網状、不定形など何れであってもよい。不活性物質は、触媒充填層における触媒全体の活性を調整して、発熱反応時の異常発熱防止のために用いられる。

不活性物質の使用量は、目的とする触媒活性により適宜決定されるものであるが、例えば、反応管の触媒充填層を区分して、反応原料ガス入り口付近は触媒活性を低くして反応を抑えるために不活性物質の使用量を増やし、反応ガス出口付近は触媒活性を高くして反応を促進させるために不活性物質の使用量を減らす方法が好ましい。

本発明において多管式反応器は、一般に工業的に用いられているものでよく特に制限はない。

本発明の多管式反応器の保全方法に従って、該反応器のメンテナンスが行われる時期は、必ずしも限定されるものではなく、通常の定期修繕に際して行われてもよく、連続運転の所定時間毎に行われてもよく、さらに連続運転に際して、原料ガス供給のゲージ圧が運転当初の値に対して所定の割合増加した時点で行われてもよい。上記本発明の保全を含むメンテナンスを行う間隔は、装置条件や稼動状態によって異なるが、一般的には例えば、10000時間ごと、あるいは8000時間ごとなどが選択される。また、上記間隔をゲージ圧の増加によって決める場合のゲージ圧の所定増加割合も装置条件や稼動状態によって異なるが、一般的には例えば、運転開始時の1.1倍の増加時点である。

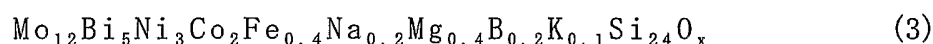
<実施例>

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

(触媒の調製)

パラモリブデン酸アンモニウム 94 重量部を純水 400 重量部に加熱溶解させた。一方、硝酸第二鉄 7.2 重量部、硝酸コバルト 25 重量部及び硝酸ニッケル 38 重量部を純水 60 重量部に加熱溶解させた。これらの溶液を十分に攪拌しながら混合し、スラリー状の溶液を得た。

次に、純水 40 重量部にホウ砂 0.85 重量部及び硝酸カリウム 0.36 重量部を加熱下で溶解させから上記のスラリーを加え、次いで粒状シリカ 64 重量部を加えて攪拌した。次にこのスラリーに、予めマグネシウムを 0.8 重量%複合した次炭酸ビスマス 58 重量部を加えて攪拌混合して加熱乾燥した後、空気雰囲気中で 300℃、1 時間処理し、得られた粒状固体を成形機で直径 5 mm、高さ 4 mm の円柱状に打錠成型し、次いで 500℃、4 時間焼成を行って、プロピレンの気相接触酸化反応に用いられる、下記組成式 (3) :



(但し、x はそれぞれの元素の酸化状態により定まる数値である。)

を有するモリブデン/ビスマス系複合酸化物触媒を得た。

(反応管の作製)

底部に触媒押さえを有する内径 25.4 mm、長さ 3.5 m のステンレス鋼製の管に、上記の触媒に触媒活性を有しない直径 5 mm のシリカ製ボールを混合して触媒活性を調節したものを使用し、反応管の反応原料ガス導入口から順に、触媒活性の比が 0.5、0.7、1 となるように、それぞれ 350 mL、340 mL、790 mL ずつ充填して 3 層の触媒層を形成した。

多管式反応器

多管式反応器は上記の反応管 10000 本を組み込み可能な反応器シェル (内径 4500 mm) を用いた。

反応管は、反応器シェルの上部及び下部に設置された管板により固定されて反

応原料ガス導入口を上にして反応器シェル内に設置される。上下2枚の管板の間には、中央部に穴が穿たれ、その穴の部分には反応管が固定されていない円盤邪魔板と、反応器シェルより径が小さく、反応器シェルの中央に設置されるとその外周と反応器シェルの内壁との間に間隙ができるような円盤邪魔板との少なくとも2種類の円盤邪魔板があつてそれぞれ反応管に固定されており、熱媒体はそれら邪魔板の穴及び外周と内壁との間隙（円盤邪魔板の開口部）を蛇行しながら流れて攪拌される。

原料ガスは反応器の頂部の原料供給口から導入されて、多数の反応管の触媒層を通して流れ、そこで気相接触酸化反応して反応生成物は反応管の下から一番下の邪魔板で仕切られた反応器の下部に集まり、反応器の底部の生成物排出口から抜き出される。

一方、熱媒体は下部管板より少し上の反応器シェルの側壁に設けられた熱媒体導入口から導入されて邪魔板により蛇行しながら反応管群の中を上昇し、熱媒体排出口から排出され、一部が熱交換器で温度調整された後、再度熱媒体導入口に戻される。

温度測定用の熱電対は、反応器の半径方向について代表的な位置にある5本の反応管の中心部にその間軸方向に10点の測定点を有するものを挿入し、また熱媒体の入口及び出口付近に1点測定用のものを設置した。

（差圧の測定）

標準反応条件時に上記多管式反応器に供給される原料ガス流量を、反応管の数で除すことによって各反応管に流れる原料ガスの平均流量を求め、この平均流量と同量の空気を検体反応管に流してその差圧を測定する。

平均初期差圧は、触媒充填後の層高がほぼ同じであつた反応管10本に付いて上記方法に従つて測定された各反応管にかかる差圧を平均することにより得た。

なお以下の実施例における標準反応条件時の原料ガス流量は $12300\text{ Nm}^3/\text{hr}$ であるため、各反応管に流れる原料ガスの平均流量は 1230 NL/hr であり、各反応管にかかる平均初期差圧は 19 kPa であつた。

（プロピレンの転化率、アクロレイン及びアクリル酸収率の算定）

プロピレンの転化率、アクロレイン及びアクリル酸収率は以下の式に従って求めた。

$$\text{プロピレン転換率 (\%)} = [(\text{反応したプロピレン量 (モル)}) \div (\text{供給されたプロピレン量 (モル)})] \times 100$$
$$\text{アクロレインとアクリル酸との合計収率 (\%)} = [(\text{生成したアクロレインとアクリル酸との合計量 (モル)}) \div (\text{供給されたプロピレン量 (モル)})] \times 100$$

実施例 1

前記の多管式反応器を用いてプロピレンの酸化反応を行った。原料ガスは、プロピレン濃度 9 モル%、酸素 15 モル%、水蒸気 9 モル%、窒素 67 モル%からなり、これをゲージ圧 75 kPa (kPaG)、供給量 12,300 Nm³/hr で供給した。熱媒体には硝酸塩類混合物溶融塩（ナイター）を用い、熱媒体入口温度が 335℃になるように設定した。触媒層の最高ピーク温度は 395℃であった。

この条件で反応器を 8000 時間連続的に運転した後運転を停止した。初期反応時と、運転停止直前である 8000 時間連続運転後のプロピレンの転化率、アクロレイン及びアクリル酸収率は次の通りであった。

<初期反応時>

プロピレン転化率：98.5 モル%

アクロレインとアクリル酸との合計収率：91.7 モル%

<8000 時間後>

プロピレン転化率：98.1 モル%

アクロレインとアクリル酸との合計収率：90.8 モル%

運転停止後、熱媒体を抜き出して反応器を冷却させた後、10,000 本の反応管の内 2,500 本（全反応管の 25%）を無作為抽出的に選定し、各反応管に 1230 NL/hr の空気を流してそれぞれの差圧を測定した。測定の結果、差圧が平均初期差圧の 2 倍以上のもの 5 本、1.5 倍以上 2 倍未満のもの 14 本、1.5 倍未満の正常範囲のもの 2481 本であった。これらの反応管のうち差圧が平均初期差圧の 2 倍以上のもの合計 5 本（選定された反応管の 0.2%）を

分別して、触媒を抜き出して、未使用の触媒を充填した。

次に更新された多管式反応器を用いて、前記と同様の条件で、同様の時間連続的にプロピレンの酸化反応を行った。触媒層の最高ピーク温度は389℃であった。二度目の連続運転における初期反応時と、8000時間連続運転後のプロピレンの転化率、アクロレイン及びアクリル酸収率は次の通りであった。

<初期反応時>

プロピレン転化率：98.1モル%

アクロレインとアクリル酸との合計収率：91.0モル%

<8000時間連続運転後>

プロピレン転化率：97.6モル%

アクロレインとアクリル酸との合計収率：85.6モル%

再び運転を停止し、同様に反応管2500本を選定してそれぞれの差圧を測定した。測定の結果、差圧が平均初期差圧の2倍以上のもの130本、1.5倍以上2倍未満のもの200本、1.5倍未満の正常範囲のもの2170本であった。これらの反応管のうち差圧が平均初期差圧の2倍以上のもの合計130本（選定された反応管の5.2%）を分別し、この分別した反応管の数が5%以上であったので、反応器からさらに反応管6000本を選びだして、同様に差圧を測定した。

二度目に選び出された反応管については、差圧が平均初期差圧の2倍以上のもの330本、1.5倍以上2倍未満のもの500本、1.5倍未満の正常範囲のもの5170本であった。これらの反応管のうち差圧が平均初期差圧の2倍以上のもの合計330本（選定された反応管の5.5%）を分別し、初めに分別しておいた反応管と併せて合計460本（選定された反応管の約5.4%）の触媒を抜き出して、未使用の触媒を充填した。

次に再度更新された多管式反応器を用いて、前記と同様の条件で、同様の時間連続的にプロピレンの酸化反応を行った。触媒層の最高ピーク温度は383℃であった。三度目の連続運転における初期反応時と、8000時間連続運転後のプロピレンの転化率、アクロレイン及びアクリル酸収率は次の通りであった。

<初期反応時>

プロピレン転化率：97.6モル%

アクロレインとアクリル酸との合計収率：90.5モル%

<8000時間連続運転後>

プロピレン転化率：97.1モル%

アクロレインとアクリル酸との合計収率：86.4モル%

運転停止後、同様に反応管2500本を選定してそれぞれの差圧を測定した。測定の結果、差圧が平均初期差圧の2倍以上のもの100本、1.5倍以上2倍未満のもの150本、1.5倍未満の正常範囲のもの2250本であった。

以上の結果が示すとおり、多管式反応器を8000時間連続運転した後、異常な差圧を示す反応管のみを未使用反応管と交換することにより、優れた運転成果の維持が可能となる。

実施例 2

実施例1と同様に、多管式反応器を用い8000時間連続してプロピレンの酸化反応を行った後運転を停止し、同様に反応管2500本を選定してそれぞれの差圧を測定した。測定の結果、差圧が平均初期差圧の2倍以上のもの105本、1.5倍以上2倍未満のもの150本、1.5倍未満の正常範囲のもの2245本であった。これらの反応管のうち差圧が平均初期差圧の2倍以上のもの105本（選定された反応管の4.2%、全反応管の約1.1%）を分別して、これらを閉止（プラグング）した。

次に、閉止された反応管を含む多管式反応器を用いて、前記と同様の条件で、同様の時間連続的にプロピレンの酸化反応を行った。触媒層の最高ピーク温度は391℃であった。二度目の連続運転における初期反応時と、8000時間連続運転後のプロピレンの転化率、アクロレイン及びアクリル酸収率は次の通りであった。

<初期反応時>

プロピレン転化率：98.0モル%

アクロレインとアクリル酸との合計収率：91.0モル%

< 8 0 0 0 時間連続運転後 >

プロピレン転化率：97.5モル%

アクロレインとアクリル酸との合計収率：85.5モル%

このように、多管式反応器を8000時間連続運転した後、異常な差圧を示す反応管のみを閉止することによっても、その数が多くなりすぎなければ、前記実施例1の結果とそれほど変わらない運転成果が維持される。

実施例3

実施例2において、二度目の連続運転終了後、多管式反応器から閉止した反応管以外の反応管2500本（全反応管の25%）を無作為抽出的に選定し、以下実施例1と同様にそれぞれの差圧を測定した。測定の結果、差圧が平均初期差圧の2倍以上のもの140本、1.5倍以上2倍未満のもの200本、1.5倍未満の正常範囲のもの2160本であった。これらの反応管のうち差圧が平均初期差圧の2倍以上のもの140本（選定された反応管の5.6%）を分別して、この分別した反応管の数が5%以上であったので、反応器からさらに反応管6000本を取りだして、同様に差圧を測定した。

二度目に選定された反応管については、差圧が平均初期差圧の2倍以上のもの330本、1.5倍以上2倍未満のもの500本、1.5倍未満の正常範囲のもの5170本であった。これらの反応管のうち差圧が平均初期差圧の2倍以上のもの合計330本（選定された反応管の5.5%）を分別し、初めに分別しておいた反応管と併せて合計470本（選定された反応管の約5.5%）を閉止（プラグイング）した。この反応管の閉止により、閉止された反応管の数は合計575本（全反応管の約5.8%）となった。

次に、新たに閉止された反応管を含む多管式反応器を用いて、前記と同様の条件で、同様の時間連続的にプロピレンの酸化反応を行った。触媒層の最高ピーク温度は380℃であった。三度目の連続運転における初期反応時と、8000時間連続運転後のプロピレンの転化率、アクロレイン及びアクリル酸収率は次の通りであった。

< 初期反応時 >

プロピレン転化率：97.4モル%

アクロレインとアクリル酸との合計収率：90.1モル%

<8000時間連続運転後>

プロピレン転化率：96.8モル%

アクロレインとアクリル酸との合計収率：85.9モル%

このように、閉止された反応管の数がやや多くなると、前記実施例1の結果よりやや劣る運転成果となった。

実施例4

実施例1と同様に、多管式反応器を用いて8000時間連続してプロピレンの酸化反応を行った後運転を停止し、同様に反応管2500本を選定してそれぞれの差圧を測定した。測定の結果、差圧が平均初期差圧の2倍以上のもの7本、1.5倍以上2倍未満のもの12本、1.5倍未満の正常範囲のもの2481本であった。これらの反応管のうち差圧が平均初期差圧の2倍以上のもの7本（選定された反応管の約0.3%）を分別して、触媒を抜き出し、未使用の触媒を充填し、二度目の8000時間連続運転を行った。

再び運転を停止し、同様に反応管2500本を選定してそれぞれの差圧を測定した。測定の結果、差圧が平均初期差圧の2倍以上のもの155本、1.5倍以上2倍未満のもの200本、1.5倍未満の正常範囲のもの2145本であった。これらの反応管のうち差圧が平均初期差圧の2倍以上のものは合計155本（選定された反応管の6.2%）で選定された反応管の5%以上であったが、反応器からさらに反応管を取りだして差圧を測定することを省略して、これら2倍以上の差圧を示す反応管155本のみを分別して、触媒を抜き出し、未使用の触媒を充填した。

次に更新された多管式反応器を用いて、前記と同様の条件で、同様の時間連続的にプロピレンの酸化反応を行った。触媒層の最高ピーク温度は383℃であった。三度目の連続運転における初期反応時と、8000時間連続運転後のプロピレンの転化率、アクロレイン及びアクリル酸収率は次の通りであった。

<初期反応時>

プロピレン転化率：97.6モル%

アクロレインとアクリル酸との合計収率：87.8モル%

<8000時間連続運転後>

プロピレン転化率：97.1モル%

アクロレインとアクリル酸との合計収率：83.7モル%

このように、多管式反応器を8000時間連続運転した後、反応器から選定された反応管の内、異常な差圧を示す反応管が所定の量より多い場合にも、さらに選定する反応管の数を増やして再度差圧を測定することをせず、初めの異常な差圧を示す反応管のみを未使用反応管と交換すると、前記実施例3と比べたとき、若干の収率の低下が見られるものの、初めの差圧試験で異常差圧を示す反応管の数が、例えば選定した反応管の10%以上などとあまり多くなりすぎることがない限り、比較的良好な運転成果が得られる。

なお、一度目及び二度目の連続運転の際の転化率データは、示さなかったが、実施例1における一度目及び二度目の連続運転の結果と実質的に同じであった。
比較例1

実施例1と同様に、多管式反応器を用いて8000時間連続してプロピレンの酸化反応を行った後運転を停止し、同様に反応管2500本を選定してそれぞれの差圧を測定した。測定の結果、差圧が平均初期差圧の2倍以上のもの100本、1.5倍以上2倍未満のもの155本、1.5倍未満の正常範囲のもの2240本であった。これらの反応管を平均初期差圧の2倍以上の差圧を示すものも含めて全ての反応管を多管式反応器に戻した。

次に、異常差圧を示す反応管を含む多管式反応器を用いて、前記と同様の条件で、同様の時間連続的にプロピレンの酸化反応を行った。触媒層の最高ピーク温度は389℃であった。二度目の連続運転における初期反応時と、8000時間連続運転後のプロピレンの転化率、アクロレイン及びアクリル酸収率は次の通りであった。

<初期反応時>

プロピレン転化率：98.1モル%

アクロレインとアクリル酸との合計収率：87.4モル%

<8000時間連続運転後>

プロピレン転化率：97.5モル%

アクロレインとアクリル酸との合計収率：79.0モル%

このように、多管式反応器を8000時間連続運転した後、異常な差圧を示す反応管に何らの処理も施さないときには、短い期間で反応器でのトータル収率の低下が見られるなどして、優れた運転成果の維持は期待できない。

実施例5

実施例1において、反応管の差圧を検査するために連続運転を停止する時点を、連続運転時間8000時間とする代わりに、原料ガス供給のためのゲージ圧が当初の値の1.1倍となる時点とする以外は実施例1とほぼ同様の方法で、プロピレンの酸化反応を行った。

6000時間連続運転後、ゲージ圧が当初の値の1.1倍となったので運転を停止した。初期反応時と、運転停止直前である6000時間連続運転後のプロピレンの転化率、アクロレイン及びアクリル酸収率は次の通りであった。

<初期反応時>

プロピレン転化率：98.5モル%

アクロレインとアクリル酸との合計収率：91.7モル%

<6000時間後>

プロピレン転化率：98.2モル%

アクロレインとアクリル酸との合計収率：88.3モル%

運転停止後、実施例1と同様にして反応管2500本を選定しそれぞれの差圧を測定した。測定の結果、差圧が平均初期差圧の2倍以上のもの100本、1.5倍以上2倍未満のもの150本、1.5倍未満の正常範囲のもの2250本であった。これらの反応管のうち差圧が平均初期差圧の2倍以上のもの合計100本（選定された反応管の4.0%）を分別して、触媒を抜き出し、未使用の触媒を充填した。

次に更新された多管式反応器を用いて、前記と同様の条件で原料ガス供給のゲ

ージ圧を監視しながら連続的にプロピレンの酸化反応を行った。10000時間連続運転後、再びゲージ圧が頭初の値の1.1倍となったので運転を停止した。二度目の連続運転における初期反応時と、運転停止直前である10000時間連続運転後のプロピレンの転化率、アクロレイン及びアクリル酸収率は次の通りであった。

<初期反応時>

プロピレン転化率：98.2モル%

アクロレインとアクリル酸との合計収率：91.0モル%

<10000時間連続運転後>

プロピレン転化率：97.5モル%

アクロレインとアクリル酸との合計収率：86.0モル%

運転停止後、同様に反応管2500本を選定してそれぞれの差圧を測定した。測定の結果、差圧が平均初期差圧の2倍以上のもの123本、1.5倍以上2倍未満のもの211本、1.5倍未満の正常範囲のもの2166本であった。

以上の結果が示すとおり、多管式反応器の連続運転に際して、原料ガス供給のためのゲージ圧が運転頭初の値の1.1倍となった時点で運転を停止し、該反応器内の反応管の差圧を測定して、異常な差圧を示す反応管のみを未使用反応管と交換することにより、優れた運転成果の維持が可能となる。

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2004年5月31日出願の日本特許出願（特願2004-161314）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

<産業上の利用可能性>

反応原料ガスを供給しながら気相接触反応を行うときに用いられる多管式反応器を稼動中に本発明の保全方法に従って保守点検することによって、各反応管の

間の反応バラツキを抑制することができ、反応器全体としての触媒寿命が向上し、高転化率、高収率及び高選択率でアクロレイン及びアクリル酸等の製造が可能となる。

請 求 の 範 囲

1. 触媒が充填された多管式反応器の保全方法であって、
 - (1) 多管式反応器内にある全反応管のうち、少なくとも20%の反応管を任意に選定し、
 - (2) 選定されたそれぞれの反応管にガスを流して各反応管に生じる差圧を測定し、
 - (3) 上記(2)における差圧を、未使用の同種の触媒が充填された反応管に上記(2)と同種のガスを同流量で流したとき生じる差圧の平均値(平均初期差圧)と比較して、異常な差圧を示す反応管を分別し、
 - (4) 分別された反応管に所定の処理を施す、ことを特徴とする多管式反応器の保全方法。
2. 異常な差圧が平均初期差圧の1.5倍以上の差圧であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の多管式反応器の保全方法。
3. 所定の処理が反応管内の触媒の交換であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の多管式反応器の保全方法。
4. 所定の処理が反応管内の閉止であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の多管式反応器の保全方法。
5. 反応管の閉止が、閉止された反応管の数量が全反応管数の30%を超えない範囲で行われることを特徴とする請求の範囲第4項に記載の多管式反応器の保全方法。
6. 多管式反応器の保全が、該反応器の連続運転中の原料ガス供給のゲージ圧が運転当初の値に対して所定の割合増加した時点で行われることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の多管式反応器の保全方法。
7. 触媒が酸化触媒であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の多管式反応器の保全方法。
8. 触媒が球状、円柱状、リング状又は不定形の形状を有することを特徴とする

請求の範囲第 1 項に記載の多管式反応器の保全方法。

9. 多管式反応器が気相接触酸化反応に用いられることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の多管式反応器の保全方法。

10. 気相接触酸化反応がプロパン、プロピレン又はイソブチレンの気相接触酸化反応であることを特徴とする請求の範囲第 9 項に記載の多管式反応器の保全方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016173

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J8/06, C07C51/215, 51/25, 57/045//C07B61/00

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)

Int.Cl⁷ B01J8/00-46, C07C51/215, 51/25, 57/045//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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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

WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-206244 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 22 July, 2003 (22.07.03), & WO 2003/057653 A1	1-10
A	JP 2000-185227 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 04 July, 2000 (04.07.00), (Family: none)	1-10
A	JP 6-296854 A (Hitachi, Ltd.), 25 October, 1994 (25.10.94), (Family: none)	1-10

☐ 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
23 June, 2005 (23.06.05)

Date of mailing of the international search report
12 July, 2005 (12.07.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J8/06, C07C51/215, 51/25, 57/045 // C07B61/00

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.⁷ B01J8/00-46, C07C51/215, 51/25, 57/045 // 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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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)

WPI (DIALOG)

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 請求の範囲の番号
A	J P 2003-206244 A (三菱化学株式会社) 2003. 07. 22 & WO 2003/057653 A1	1-10
A	J P 2000-185227 A (三菱化成株式会社) 2000. 07. 04 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 6-296854 A (株式会社日立製作所) 1994. 1 0. 25 (ファミリーなし)	1-10

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

23. 06. 2005

国際調査報告の発送日

12. 7. 2005

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)

豊永 茂弘

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

4D

8418