

(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



(43) 国際公開日
2012 年 3 月 15 日(15.03.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/033048 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 8/02 (2006.01) B01J 27/199 (2006.01)
B01J 23/88 (2006.01) B01J 38/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/070149
- (22) 国際出願日: 2011 年 9 月 5 日(05.09.2011)
- (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 2010-200019 2010 年 9 月 7 日(07.09.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱レイヨン株式会社 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1088506 東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 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): 新田 正範 (NITTA Masanori) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社 中央技術研究所内 Hiroshima (JP). 佐藤 俊裕 (SATOU Toshihiro) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社

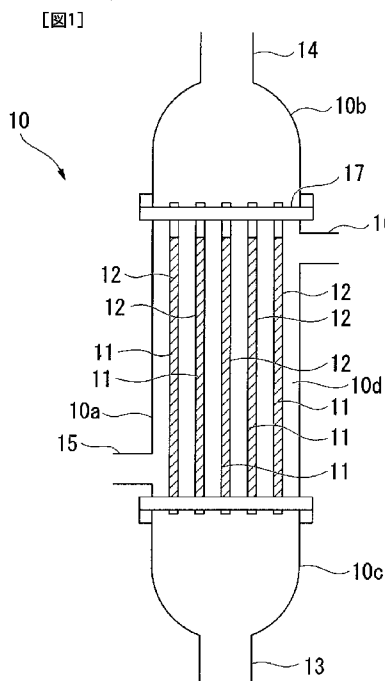
大竹事業所内 Hiroshima (JP). 福井 友基(FUKUI Tomoki) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内 Hiroshima (JP). 杉山 美栄治 (SUGIYAMA Mieji) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内 Hiroshima (JP).

- (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR REMOVING SOLID CATALYST

(54) 発明の名称: 固体触媒の抜き取り方法



(57) Abstract: A method for removing a used solid catalyst from a fixed bed multitubular reactor that comprises a reaction tube filled with the solid catalyst. The method for removing a solid catalyst comprises a removal step wherein the solid catalyst in the reaction tube is removed, while maintaining the ambient gas in the reaction tube to have a temperature from 15°C to 28°C and a relative humidity from 40% to 60%.

(57) 要約: 固体触媒が充填された反応管を備えた固定床多管式反応器から、使用後の固体触媒を抜取る方法であって、前記反応管内の雰囲気ガスの温度を 15℃～28℃、相対湿度を 40%～60%に保持した状態で、該反応管内の固体触媒を抜取る抜き取り工程を有する固体触媒の抜き取り方法。

WO 2012/033048 A1



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
(AL, 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, RS, 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))

明 細 書

発明の名称： 固体触媒の抜取り方法

技術分野

[0001] 本発明は、固体触媒が充填された反応管を備えた固定床多管式反応器から、使用後の固体触媒を抜取る方法に関する。

本願は、2010年9月7日に、日本に出願された特願2010-200019号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 固体触媒の存在下で接触気相反応を行う際に用いられる反応器として、例えばシェルアンドチューブ型固定床多管式反応器などの、固体触媒が充填された反応管を備えた固定床多管式反応器が知られている。シェルアンドチューブ型反応器とは、シェル（胴体）内に多数のチューブ（反応管）を収めた構造を有する反応器である。

[0003] このような反応器にあっては、チューブ（反応管）内に固体触媒を充填して反応工程を行ない、触媒の交換時期になったら、反応管から使用済みの固体触媒を抜取って、新しい固体触媒を充填することが繰り返される。

そのため、固体触媒の抜取りの際に、粉化した触媒や粒状の触媒がチューブ内面に接触し、チューブ内面に徐々に付着して、チューブの内径を細くしてしまうという問題がある。チューブ内径が細くなると、触媒充填量の実質的な低下や圧力損失の増大等を招き、計画していた運転期間の未達や、設計通りの反応を実施できないことがある。

かかる問題を解消する手段として、特許文献1には使用後の固体触媒を抜出した後に、チューブ内面を水洗浄後乾燥して、該チューブ内面を均一にする方法が提案されている。

[0004] また、特許文献2には、大気中で触媒交換作業を行う際に、チューブ内面に結露が生じると、その水分が原因で錆が発生するおそれがあるため、シェル内（チューブの周囲）に水をはり、該水の温度を大気温度よりも2～40

℃程度高くすることで、チューブ内面で大気中の水分が結露するのを防止する方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2006-159197号公報

特許文献2：特開2001-38196号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1に記載の方法は、触媒交換の度にチューブ内を水洗浄するため、煩雑な操作を伴い、コスト上昇につながり好ましくない。またチューブ内面を水洗浄した後の乾燥が不十分であると、チューブ内面に錆が発生し反応器を破損させてしまう恐れがある。多数本のチューブを備える場合は、それぞれの乾燥状態及び洗浄状態を確認するのは、極めて煩雑であり現実的ではない。

特許文献2に記載の方法では、チューブ内面の結露は防止できても、触媒粉の付着は防止できずにチューブ内径が細くなることがある。また気温が高い状態では、シェル内にそれより高い温度の水をはる必要があるため、作業者への負担が大きく好ましくない。

[0007] 本発明は、上記事情に鑑みて為されたものであり、固定床多管式反応器の反応管から固体触媒を抜取る度に洗浄操作を行わなくても、反応管内面への触媒粉の付着を抑制できる、固体触媒の抜取り方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題の解決手段として、本発明は以下の態様を包含する。

[0009] [1] 固体触媒が充填された反応管を備えた固定床多管式反応器から、使用後の固体触媒を抜取る方法であって、前記反応管内の雰囲気ガスの温度を15℃～28℃、相対湿度を40%～60%に保持した状態で、該反応管内の

固体触媒を抜取る抜取り工程を有する固体触媒の抜取り方法。

[0010] [2] 固体触媒が充填された反応管を備えた固定床多管式反応器から、使用後の固体触媒を抜取る方法であって、前記固体触媒の抜取り作業中、前記反応管内の雰囲気ガスの温度を 15°C ～ 28°C 、相対湿度を 40% ～ 60% の範囲に調整する工程を有する、固体触媒の抜取り方法。

[0011] [3] 前記抜取り工程において、温度 15°C ～ 28°C かつ相対湿度 $40\sim 60\%$ に調整した調温調湿ガスを前記反応管内に供給することにより、前記反応管内の雰囲気ガスの温度を 15°C ～ 28°C 、相対湿度を 40% ～ 60% に調整する、[2]記載の固体触媒の抜取り方法。

[0012] [4] 前記調温調湿ガスの一部として、 0°C 以下に冷却されたガスを 15°C ～ 28°C に加熱して得られる低湿ガスを用いる、[3]に記載の固体触媒の抜取り方法。

[0013] [5] 前記固体触媒が、プロピレン、イソブチレン又はtert-ブタノールの気相接触酸化反応に使用するモリブデン、ビスマス、および鉄を含む複合金属酸化物触媒である、[1]～[4]のいずれか一項に記載の固体触媒の抜取り方法。

[0014] [6] 前記固体触媒が、メタクロレインの気相接触酸化反応に使用するモリブデン及びリンを含むヘテロポリ酸（塩）触媒である、[1]～[4]のいずれか一項に記載の固体触媒の抜取り方法。

[0015] [7] 固体触媒が充填される複数の反応管と、
前記複数の反応管を収納する反応器本体と、
上部カバーと、
下部カバーと、を有する固定床多管式反応器であって、
前記上部カバーは、反応生成物が排出される反応ガス出口を有し、かつ、
前記下部カバーは、原料ガスが供給される反応ガス入口を有するか、または
前記上部カバーは、原料ガスが供給される反応ガス入口を有し、かつ、
前記下部カバーは、反応生成物が排出される反応ガス出口を有し、

前記反応器本体は、前記複数の反応管を加熱または除熱するための熱媒体を反応器本体内部シェル側に導入する熱媒体入口と前記熱媒体を反応器本体内部シェル側から排出する熱媒体出口とを有し、

前記反応管における使用後の前記固体触媒の抜取り作業中、温度 15℃～28℃かつ相対湿度 40%～60%に調整した調温調湿ガスを前記反応管内に供給する手段を有する固定床多管式反応器。

発明の効果

[0016] 本発明の固体触媒の抜取り方法によれば、固定床多管式反応器の反応管から固体触媒を抜取る度に洗浄操作を行わなくても、反応管内面への触媒粉の付着を抑制できる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]固定床多管式反応器の一例を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明における固定床多管式反応器は、固体触媒が充填された反応管を備えるものであればよく、公知の固定床多管式反応器を適宜適用できる。

図1は、シェルアンドチューブ型固定床多管式反応器の一例を示す概略図であるが、本発明はこれに限定されない。

この例の反応器10は、複数本の反応管12を収容する反応器本体10aと、上部カバー10bと下部カバー10cから概略構成されている。

各反応管12には固体触媒11が充填されており、反応管12に、ガス状の原料化合物（原料ガス）を通過させながら気相接触反応を行ない、目的の反応生成物を得るようになっている。

下部カバー10cには原料ガス等が供給される反応ガス入口13が設けられ、上部カバー10bには反応生成物等が排出される反応ガス出口14が設けられている。反応器本体10aには、反応管12を加熱または除熱するための熱媒体を反応器本体10a内シェル側10dに導入する熱媒体入口15と、熱媒体を反応器本体10a内シェル側10dから排出する熱媒体出口16が設けられている。

[0019] 複数の反応管 1 2 は通常、内径が約 1 5 ～ 5 0 m m の範囲から選ばれる実質的に同一形状の金属管である。ここで「実質的に同一形状」とは、反応管の外径、肉厚および長さが設計誤差の範囲にあることを意味する。なお、設計誤差は通常 $\pm 2.5\%$ 以内、好ましくは $\pm 0.5\%$ 以内が許容される。

反応管 1 2 は、コイル状であってもよいが、通常は直線状の直管が使用される。直管は水平配置、垂直配置のいずれでもよいが、通常は垂直方向に配置され、原料化合物を垂直方向に通過させる縦型である。

[0020] 固体触媒の種類、形状、性状は特に限定されない。成型触媒であっても担持触媒であってもよい。成型触媒は、球状、円柱状、円筒状、星形状等のいかなる形状を有するものでもよく、打錠機、押出成型機、転動造粒機等、いかなる手段で成型されたものでもよい。

担持触媒も同様に、シリカ、アルミナ、シリカ／アルミナ複合物、マグネシア、チタニア等のいかなる担体を用いたものでもよく、球状、円柱状、円筒状、板状等のいかなる形状を有するものでもよい。

本発明はいかなる種類の固体触媒の抜取りにも適用できるが、特に強度が比較的低く、粉化・崩壊が起き易い酸化物を含む触媒に好適であり、例えば単独または複合金属酸化物や、ヘテロポリ酸又はその塩を含む触媒、中でもモリブデンを含む触媒等に対して特に有効である。該モリブデンを含む触媒としては、例えば、モリブデン、ビスマス、及び鉄を含む複合金属酸化物触媒（C 1）、モリブデン及びリンを含むヘテロポリ酸（塩）触媒（C 2）等が挙げられる。

上記触媒（C 1）は、例えばプロピレン、イソブチレン、*tert*-ブタノールの気相接触酸化反応等に利用され、触媒（C 2）は、例えばメタクロレインの気相接触酸化反応等に利用される。

[0021] 本発明の固体触媒の抜取り方法は、反応管内の雰囲気ガスの温度を 15°C ～ 28°C 、相対湿度を 40% ～ 60% に保持した状態で、反応管内の固体触媒を抜取る工程（抜取り工程）を有する。反応管内の雰囲気ガス温度のより好ましい範囲は 18°C ～ 28°C である。

本発明における反応管内の雰囲気ガスの温度および相対湿度とは、触媒が充填された状態で、反応管内を通過しているガスの温度および相対湿度であるが、触媒が充填された状態で測定が困難であれば、反応ガス出口 14 または反応ガス入口 13 から調温、調湿した空気を送風し、反応管内部を通過した後の空間部である下部カバー 10c 内または上部カバー 10b 内で測定した温度および相対湿度に置き換えられる。

なお、「相対湿度」とは、一般的に用いられる、ある温度で空気中に含まれる水蒸気の量 A と、その温度で含み得る水蒸気の最大量 B との比率で表される。

$$\text{相対湿度} \% = A / B \times 100$$

[0022] 本発明者等の知見によれば、反応管内の雰囲気ガスの温度が上記範囲内であるとき、固体触媒抜き取り時の、反応管内の雰囲気ガスの相対湿度が 40% 以上であると、抜き取り時に触媒が乾燥しすぎず、粉化・崩壊し反応管に付着しやすくなることを防ぎ、60% 以下では、逆に触媒が吸湿して付着性を増すことがなく、反応管に付着しやすくなることを防ぐ。したがって、上記温度範囲内における相対湿度を上記範囲内に保持することで、使用後の固体触媒の乾燥及び吸湿を抑制し、抜き取り時に触媒粉が反応管に付着することを良好に抑制できる。

また、固体触媒の抜き取り作業は、通常大気中で実施される作業であるが、作業者は粉塵対策のため、防塵スーツ、防護マスク等の保護具を着用して作業することが一般的である。固体触媒抜き取り時の、反応管内の雰囲気ガスの温度が上記範囲内であると、該温度範囲内に調節した作業環境で作業することができ、暑熱及び防寒対策が容易である点でも好ましい。

[0023] 抜き取り工程において、反応管内の雰囲気ガスの温度及び相対湿度を上記範囲内に保持する手段は特に限定されないが、温度および相対湿度を上記の範囲内に調整した調温調湿ガスを反応管内に供給しながら、固体触媒を抜き取ることが好ましい。

調温調湿ガスは、抜き取る固体触媒に対して影響を与えないものであればよ

く、特に限定されないが、作業環境等の観点から空気が好ましい。

[0024] 調温調湿ガスの調製方法は特に限定されず、公知の調温方法、調湿方法を用いることができる。例えば、ガスの水蒸気量が一定の条件で、ガス温度を下げると相対湿度は上がる。また公知の方法で加湿を行えばガスの温度を下げずに相対湿度を上げることができる。

一方、ガスの水蒸気量が一定の条件でガス温度を上げると相対湿度は下がる。しかし、反応管の内面で結露が生じるのを防止するうえでは、反応管内の雰囲気ガスの温度が、反応管の外部の温度以下であることが好ましく、そのためにはガス温度を上げずに相対湿度を下げるのが好ましい。

例えば、温度（X℃）が15℃～28℃の範囲内にあるガスYを、相対湿度が100%となる温度よりも低い温度に冷却した後に、加熱ヒーター等でX℃に加熱すれば、温度がガスYと同じX℃で水蒸気含有量がガスYよりも低い低湿ガスを得ることができる。この低湿ガスの相対湿度が40%よりも低い場合には、該低湿ガスとガスYとを混合して、温度がX℃で相対湿度が40%～60%の範囲内である調温調湿ガスを調製することができる。

具体的には、一旦0℃以下に冷却したガスを15℃～28℃に加熱することによって、相対湿度が15%～30%程度の低湿ガスを得、この低湿ガスを、反応管に供給される調温調湿ガスの一部として用いて、反応管内の雰囲気ガスの温度を15℃～28℃、相対湿度を40%～60%に保持することが好ましい。

また、ガスの温度を上げずに相対湿度を下げる方法として、一般的な空気乾燥に使用されるシリカゲル等の乾燥剤を用いる方法で低湿ガスを調製してもよい。

[0025] 調温調湿ガスを供給する方向は、反応管内に該ガスを供給できれば特に限定されず、反応器の頭頂部（図1の例ではガス出口14）から供給してもよく、反応器の底部（図1の例ではガス入口13）から供給してもよい。

反応器内の雰囲気温度及び相対湿度はより均一であることが好ましく、そのために複数箇所から調温調湿ガスを供給してもよい。調温調湿ガスの流量

は、反応器内の雰囲気温度及び相対湿度を上記範囲内に維持できる範囲で、なるべく小さく設定することが好ましい。過度に大きい流量で供給すると、触媒粉が舞うことで、作業環境が悪化する恐れがある。

[0026] 反応管から固体触媒を抜取る方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば反応管内に直接吸引ラインを挿入して固体触媒を吸い上げる方法、反応管の最上部に吸引ラインを設置するとともに、反応管内にエアを吹き込むラインを挿入して、吹き上げ式で抜取る方法、反応管の下部に設けられている触媒を支えるプレートを取り除き、反応管の底部から落下させて抜取る方法等が挙げられる。なお、エアを吹き込んだ際に、局所的であっても雰囲気ガスの温度や相対湿度が大きく外れることがないように、吹き込むエアの温度、相対湿度や供給量を配慮することが好ましい。

[0027] 大気中で固体触媒の抜取り作業を行う場合、大気温度および相対湿度が上記の範囲内であれば、本発明における抜取り工程を行うことができるが、天候の変化等に備えて、抜取り作業中は、常に調温調湿ガスを供給することが好ましい。

また、一般的に触媒の抜取り工事の期間は数週間程度を要する。例えば2009年気象庁発表の広島気象台観測の月毎における一日の平均気温、平均湿度を考慮すると、積極的に調節しなくても反応管内の雰囲気ガスの温度を15℃～28℃、相対湿度を40～60%に維持できる時期は、4月または5月しかないと考えられるが、突然の天候の変化等も考慮すれば、この期間においても抜取り作業中は、常に調温調湿ガスを供給することが好ましい。

[0028] 本発明の固体触媒の抜取り方法によれば、反応管内の雰囲気ガスの温度及び相対湿度を特定範囲に保持するという簡易な方法で、反応管の内面への触媒粉の付着を抑制することができる。

したがって、触媒交換の度に反応管を洗浄しなくても触媒粉の付着を抑制することができ、反応管の洗浄作業の頻度を少なくすることができる。また反応管が数千本以上設けられている固定床多管式反応器に対しても、簡便な方法で反応管内面への触媒粉の付着を抑制することができる。

実施例

[0029] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は下記例によって限定されるものではない。

[合成例 1：固体触媒 B 1 の製造]

触媒原料を含むスラリーを乾燥し、平均粒径 $50\ \mu\text{m}$ の粉末触媒 A 1（組成式： $\text{Mo}_{12.0}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Zn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_x$ （ x は各成分の原子比を満足するのに必要な酸素の原子比））を調製した。該粉末触媒 A 1 の $30\ \text{kg}$ をメチルセルロース $1\ \text{kg}$ とよく混合し、さらに純水 $15\ \text{kg}$ を加えて混練した後、外径 $5\ \text{mm}$ 、高さ $5\ \text{mm}$ の円柱状に押出成型した。これを 26 回繰り返し、押出成型した触媒を熱風乾燥し水分を蒸発させ、プロピレン、イソブチレン、*tert*-ブタノールの気相接触酸化反応に利用可能な固体触媒 B 1 を $800\ \text{kg}$ 得た。

[0030] [合成例 2：固体触媒 B 2 の製造]

触媒原料を含むスラリーを乾燥し、平均粒径 $25\ \mu\text{m}$ の粉末触媒 A 2（組成式： $\text{P}_{1.0}\text{Mo}_{12.0}\text{V}_{0.8}\text{Cu}_{0.1}\text{K}_{0.6}\text{Cs}_{0.5}\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{0.3}\text{As}_{0.2}\text{O}_z$ （ z は各成分の原子比を満足するのに必要な酸素の原子比））を調製した。該粉末触媒 A 2 の $2700\ \text{kg}$ をグラファイト粉末 $84\ \text{kg}$ とよく混合した後、外径 $5\ \text{mm}$ 、高さ $5\ \text{mm}$ の円柱状に打錠成型し、メタクロレインの気相接触酸化反応に利用可能な固体触媒 B 2 を $2780\ \text{kg}$ 得た。

[0031] [実施例 1～4、比較例 1～4]

合成例 1 で得た固体触媒 B 1 の $900\ \text{g}$ を、充填密度 $0.82\ \text{kg/L}$ の SUS 304 製ラシヒリング $600\ \text{g}$ と均一に混合したものを、図 1 に示す構成のシェルアンドチューブ型固定床多管式反応器 10 の反応管 12 に充填した。この反応器 10 は内径 $27\ \text{mm}$ 、長さ $6\ \text{m}$ のステンレス製チューブ（反応管 12）を 37 本備えている。

具体的には、反応器本体 10a の下部、反応ガス入口 13 から温度 20°C 、相対湿度 50% の調温調湿空気を、1 時間当たり $18500\ \text{NL}$ の流量で供給しながら、反応管 12 内に固体触媒 B 1 を落下充填した。固体触媒 B 1

の充填量は、反応管 1 本当たり 900 g とした。

次いで、反応器本体 10 a 内シェル側 10 d に、熱媒体入口 15 から 350℃に設定された熱媒を供給して反応管 12 を外部から加熱した状態で、該反応管 12 内に空気を流通させることによって、固体触媒中のメチルセルロースを除去した。

次いで、イソブチレン 5 体積%、酸素 12 体積%、水蒸気 10 体積%及び窒素 73 体積%からなる原料混合ガスを、反応ガス入口 13 から、1 時間当たり 92500 NL の流量で供給した。該原料混合ガスを、反応管 12 内の触媒層に 100 時間通過させることによって反応させた後、原料混合ガスの供給を停止した。

次いで、反応器本体 10 a 内シェル側 10 d の熱媒を抜取り、反応ガス入口 13 から、工業的に作成された乾燥計装用空気を 1 時間当たり 18500 NL の流量で供給して、触媒層を外気温まで冷却した。

次いで、表 1 に示す各例の条件で、反応ガス出口 14 から、調温調湿空気を 1 時間当たり 18500 NL の流量で供給し、反応ガス入口 13 の雰囲気ガスが各例の条件であることを確認し、反応管内の雰囲気ガスの温度と湿度が供給した調温調湿空気と同じになったことを確認した。測定結果を表 1 に示す。次いで、下部カバー 10 c を取り外した。次いで、触媒を支えているプレートを取り外し、反応管底部から固体触媒を落下抜取りした。

[0032] [評価方法]

上記の方法で、固体触媒の充填から反応、抜取りまでの一連の操作を 3 回繰り返し、各回の充填後における反応管 37 本の触媒層の平均充填長を測定した。

触媒層の平均充填長は、図 1 に示す反応管上部の管板面 17 から、反応管 12 内の無充填空間の深さを充填前後に 1 本ずつ測定し、その差を平均して平均充填長として求める。

無充填空間の深さは、例えば針金等を差し込み、その針金の長さを測定して求めることができる。

そして、１回目で得られた平均充填長に対する２回目の平均充填長の伸び率、および２回目で得られた平均充填長に対する３回目で得られた平均充填長の伸び率を下記式により求めた。平均充填長の伸び率が高いほど、固体触媒を抜取った後に反応管の内面に付着している固体触媒が多いことを示す。結果を表１に示す。

$$\text{平均充填長の伸び率 (\%)} = \{ (\text{今回の平均充填長} - \text{前回の平均充填長}) / \text{前回の平均充填長} \} \times 100$$

[0033] [表1]

	固体触媒		供給ガス		チューブ内雰囲気ガス		平均充填長 (mm)	平均充填長伸び率 (%)
	種類	充填回数	温度 (°C)	相対湿度 (%)	温度 (°C)	相対湿度 (%)		
実施例1	合成例1	1	20	50	20	50	3530	
	"	2	"	"	"	"	3532	0.06
	"	3	"	"	"	"	3533	0.03
実施例2	"	1	25	58	25	58	3531	
	"	2	"	"	"	"	3533	0.06
	"	3	"	"	"	"	3534	0.03
実施例3	"	1	28	60	28	60	3530	
	"	2	"	"	"	"	3533	0.08
	"	3	"	"	"	"	3534	0.03
実施例4	"	1	15	40	15	40	3535	
	"	2	"	"	"	"	3538	0.08
	"	3	"	"	"	"	3541	0.08
比較例1	"	1	30	50	30	50	3531	
	"	2	"	"	"	"	3541	0.28
	"	3	"	"	"	"	3550	0.25
比較例2	"	1	10	40	10	40	3535	
	"	2	"	"	"	"	3542	0.20
	"	3	"	"	"	"	3555	0.37
比較例3	"	1	25	70	25	70	3533	
	"	2	"	"	"	"	3542	0.25
	"	3	"	"	"	"	3555	0.37
比較例4	"	1	10	30	10	30	3531	
	"	2	"	"	"	"	3540	0.25
	"	3	"	"	"	"	3556	0.45

[0034] [結果]

表１に示すように、温度が１５℃～２８℃、相対湿度が４０％～６０％の範囲内の調温調湿空気を供給しながら、固体触媒を抜取った実施例１～４ではいずれも、平均充填長の伸び率が０．１％以下に抑えられた。

これに対し、反応管内の雰囲気ガスの、温度が１５℃～２８℃の範囲外で

ある比較例 1 および 2、相対湿度が 60%より高い比較例 3、温度が 15℃より低くかつ相対湿度が 40%より低い比較例 4 では、いずれも平均充填長の伸び率は 0.2%以上であった。

なお、各実施例、比較例の検討毎で反応管内面に付着する触媒が、次回の検討に影響を与えないよう、充填を 3 回繰り返して平均充填長を取得し触媒を抜取った後には、反応管を水洗浄し、乾燥計装用空気を 1 時間当たり 18500NL の流量で供給して乾燥させ、反応管には付着物がない状態でデータを取得した。

[0035] [実施例 5～8、比較例 5～8]

合成例 2 で得た固体触媒 B2 の 3000g を、充填密度 1.3kg/L のシリカアルミナボール 400g と均一に混合し、実施例 1 と同じシェルアンドチューブ型固定床多管式反応器 10 の反応管 12 に、実施例 1 と同じ方法で充填した。次いで、空気流通下 380℃で 10 時間焼成した。

次いで、反応器本体 10a 内シェル側 10d に、熱媒体入口 15 から 300℃に設定された熱媒を供給して反応管 12 を外部から加熱した状態で、メタクロレイン 5 体積%、酸素 12 体積%、水蒸気 15 体積%及び窒素 68 体積%の原料混合ガスを、反応ガス入口 13 から、1 時間当たり 92500NL の流量で供給した。該原料混合ガスを、反応管 12 内の触媒層に 100 時間通過させることによって反応させた後、原料混合ガスの供給を停止した。

次いで、実施例 1 と同じ方法で触媒層を外気温まで冷却した。

次いで、表 2 に示す条件としたほかは、実施例 1 と同様にして固体触媒の落下抜取りを行ない、実施例 1 と同様にして測定および評価を行なった。結果を表 2 に示す。

[0036]

[表2]

	固体触媒		供給ガス		チューブ内雰囲気ガス		平均充填長 (mm)	平均充填長伸び率 (%)
	種類	充填回数	温度 (°C)	相対湿度 (%)	温度 (°C)	相対湿度(%)		
実施例5	合成例2	1	20	50	20	50	4935	
	"	2	"	"	"	"	4943	0.16
	"	3	"	"	"	"	4955	0.24
実施例6	"	1	25	58	25	58	4940	
	"	2	"	"	"	"	4951	0.22
	"	3	"	"	"	"	4963	0.24
実施例7	"	1	28	60	28	60	4931	
	"	2	"	"	"	"	4948	0.34
	"	3	"	"	"	"	4963	0.30
実施例8	"	1	15	40	15	40	4942	
	"	2	"	"	"	"	4958	0.32
	"	3	"	"	"	"	4975	0.34
比較例5	"	1	30	50	30	50	4932	
	"	2	"	"	"	"	4981	0.99
	"	3	"	"	"	"	5034	1.06
比較例6	"	1	10	40	10	40	4944	
	"	2	"	"	"	"	4985	0.83
	"	3	"	"	"	"	5025	0.80
比較例7	"	1	18	30	18	30	4942	
	"	2	"	"	"	"	4982	0.81
	"	3	"	"	"	"	5025	0.86
比較例8	"	1	30	70	30	70	4941	
	"	2	"	"	"	"	4991	1.01
	"	3	"	"	"	"	5053	1.24

[0037] [結果]

表2に示すように、温度が15℃～28℃、相対湿度が40%～60%の範囲内の調温調湿空気を供給しながら、固体触媒を抜取った実施例5～8ではいずれも、平均充填長の伸び率が0.4%以下に抑えられた。

これに対し、反応管内の雰囲気ガスの、温度が15℃～28℃の範囲外である比較例5および6、相対湿度が40%より低い比較例7、温度が28℃より高くかつ相対湿度が70%より高い比較例8では、いずれも平均充填長の伸び率は0.8%以上と高く、触媒粉の付着が著しく進行していた。

なお、各実施例、比較例の検討毎で付着する触媒が、次の検討に影響を与えないよう、充填を3回繰り返して平均充填長を取得し触媒を抜取った後には、反応管を水洗浄し、乾燥計装用空気を1時間当たり18500NLの

流量で供給して乾燥させ、反応管には付着物がない状態でデータを取得した。

[0038] [合成例 3 : 固体触媒 B 3 の製造]

合成例 1 と同様の調製方法及び混練方法及び成型方法を 30 回繰り返し、押出成型した触媒を熱風乾燥し水分を蒸発させ、プロピレン、イソブチレン、tert-ブタノールの気相接触酸化反応に利用可能な固体触媒 B 3 を 900 kg 得た。

[0039] [合成例 4 : 固体触媒 B 4 の製造]

合成例 2 と同様の調製方法で得た該粉末触媒 A 2 の 2000 kg をグラファイト粉末 240 kg とよく混合した後、外径 5 mm、高さ 5 mm の円柱状に打錠成型し、メタクロレインの気相接触酸化反応に利用可能な固体触媒 B 4 を 2240 kg 得た。

[0040] [実施例 9 ~ 10、比較例 9 ~ 10]

合成例 3 で得た固体触媒 B 3 の 900 kg と、実施例 1 と同様のラシリング 600 kg と均一に混合して固体触媒とラシリングの混合物 D 1 を 1500 kg 得た。混合物 D 1 を実施例 1 と同じシェルアンドチューブ型固定床多管式反応器 10 の反応管 12 に満タンになるまで、実施例 1 と同じ方法で充填した。次いで、実施例 1 と同じ方法で固体触媒中のメチルセルロースを除去した。

次いで、反応器本体 10 a 内シェル側 10 d に、熱媒体入口 15 から 320 °C に設定された熱媒を供給して反応管 12 を外部から過熱した状態で、実施例 1 と同じ組成で同じ量の原料混合ガスを、反応ガス入口 13 から供給した。該原料混合ガスを、反応管 12 内の触媒層に通過させることによって反応させ、100 時間目のイソブチレンの反応率を分析した後に、原料ガスの供給を停止した。

なお、イソブチレンの反応率は以下のように定義される。

$$\text{イソブチレンの反応率 (\%)} = (B / A) \times 100$$

ここで、A は供給したイソブチレンのモル数、B は反応したイソブチレンの

モル数である。反応結果を表 3 に示す。

次いで、実施例 1 と同様に熱媒を抜取り、実施例 1 と同じ条件で乾燥計器用空気を供給して、触媒層を外気温まで冷却した。

次いで、表 3 に示す各例の条件で、実施例 1 と同じ流量で調温調湿空気を供給し、反応ガス入口 1 3 の雰囲気ガスが各例の条件であることを確認し、実施例 1 と同じ方法で D 1 を落下抜取りした。

[0041] [評価方法]

上記の方法で、固体触媒の充填から反応、抜取りまでの一連の操作を 3 回繰り返し、各回の D 1 充填重量と D 1 充填減少量及び反応成績を測定した。

D 1 充填重量は、前回の残りの D 1 重量から充填後の残りの D 1 重量を引いて、反応管 3 7 本に充填された D 1 重量を算出した。

D 1 充填重量＝前回の残りの D 1 重量－充填後の残りの D 1 重量

そして、1 回目の D 1 充填重量、2 回目の D 1 充填重量、3 回目の D 1 充填重量を算出した。

D 1 充填減少量は、前回の D 1 充填重量から今回の D 1 充填重量を引いて、D 1 充填減少量を算出した。

[0042] [表 3]

	固体触媒		供給ガス		チューブ内雰囲気ガス		D1 充填重量 (g)	D1 充填減少量 (g)	イソブチレン 反応率 (%)
	種類	充填回数	温度 (°C)	相対湿度 (%)	温度 (°C)	相対湿度 (%)			
実施例 9	合成例 3	1	15	40	15	40	94255		95.7
	"	2	"	"	"	"	94211	44	95.7
	"	3	"	"	"	"	94183	28	95.7
実施例 10	"	1	28	60	28	60	94279		95.8
	"	2	"	"	"	"	94240	39	95.7
	"	3	"	"	"	"	94180	60	95.7
比較例 9	"	1	30	50	30	50	94285		95.8
	"	2	"	"	"	"	94030	255	95.5
	"	3	"	"	"	"	93790	240	95.2
比較例 10	"	1	10	30	10	30	94276		95.8
	"	2	"	"	"	"	93955	321	95.4
	"	3	"	"	"	"	93608	347	95.0

[0043] [結果]

表 3 に示すように、温度が 1 5 °C ～ 2 8 °C、相対湿度が 4 0 % ～ 6 0 % の

範囲内の調温調湿空気を供給しながら、固体触媒を抜取った実施例 9 及び 10 ではいずれも、充填減少量が 60 g 以下に抑えられ、反応率の低下も 0.1 % 以下に抑えられた。

これに対し、反応管内の雰囲気ガスの温度、湿度が範囲外である比較例 9 及び 10 は、いずれも充填減少量が 240 g 以上となり、反応率の低下も 0.3 % 以上であった。

[0044] [実施例 11～12、比較例 11～12]

合成例 4 で得た固体触媒 B4 の 2240 kg と、実施例 5 と同様のシリカアルミナボール 268 kg と均一に混合して固体触媒とシリカアルミナボールの混合物 D2 を 2508 kg 得た。混合物 D2 を実施例 1 と同じシェルアンドチューブ型固定床多管式反応器 10 の反応管 12 に満タンになるまで、実施例 1 と同じ方法で充填した。次いで、空気流通下 380℃ で 10 時間焼成した。

次いで、反応器本体 10a 内シェル側 10d に、熱媒体入口 15 から 300℃ に設定された熱媒を供給して反応管 12 を外部から過熱した状態で、実施例 5 と同じ組成で同じ量の原料混合ガスを、反応ガス入口 13 から供給した。該原料混合ガスを、反応管 12 内の触媒層に通過させることによって反応させ、100 時間目のメタクロレインの反応率を分析した後に、原料ガスの供給を停止した。

なお、メタクロレインの反応率は以下のように定義される。

$$\text{メタクロレインの反応率 (\%)} = (D / C) \times 100$$

ここで、C は供給したメタクロレインのモル数、D は反応したメタクロレインのモル数である。反応結果を表 4 に示す。

次いで、実施例 1 と同様に熱媒を抜取り、実施例 1 と同じ条件で乾燥計器用空気を供給して、触媒層を外気温まで冷却した。

次いで、表 4 に示す各例の条件で、実施例 1 と同じ流量で調温調湿空気を供給し、反応ガス入口 13 の雰囲気ガスが各例の条件であることを確認し、実施例 1 と同じ方法で D2 を落下抜取りした。

[0045] [評価方法]

上記の方法で、固体触媒の充填から反応、抜取りまでの一連の操作を3回繰り返し、各回のD2充填重量とD2充填減少量及び反応成績を測定した。

D2充填重量は、前回の残りのD2重量から充填後の残りのD2重量を引いて、反応管37本に充填されたD2重量を算出した。

D2充填重量＝前回の残りのD2重量－充填後の残りのD2重量

そして、1回目のD2充填重量、2回目のD2充填重量、3回目のD2充填重量を算出した。

D2充填減少量は、前回のD2充填重量から今回のD2充填重量を引いて、D2充填減少量を算出した。

[0046] [表4]

	固体触媒		供給ガス		チューブ内雰囲気ガス		D2充填重量 (g)	D2充填減少量 (g)	メタクロレン 反応率(%)
	種類	充填回数	温度 (°C)	相対湿度 (%)	温度 (°C)	相対湿度(%)			
実施例11	合成例4	1	15	40	15	40	152815		85.4
	"	2	"	"	"	"	152512	303	85.2
	"	3	"	"	"	"	152204	308	85.1
実施例12	"	1	28	60	28	60	152801		85.4
	"	2	"	"	"	"	152231	570	85.2
	"	3	"	"	"	"	151794	437	85.0
比較例11	"	1	30	70	30	70	152817		85.4
	"	2	"	"	"	"	151048	1769	84.4
	"	3	"	"	"	"	149195	1853	83.4
比較例12	"	1	18	30	18	30	152825		85.4
	"	2	"	"	"	"	151498	1327	84.7
	"	3	"	"	"	"	150110	1388	83.9

[0047] [結果]

表4に示すように、温度が15℃～28℃、相対湿度が40%～60%の範囲内の調温調湿空気を供給しながら、固体触媒を抜取った実施例11及び12ではいずれも、充填減少量が600g以下に抑えられ、反応率の低下も0.2%以下に抑えられた。

これに対し、反応管内の雰囲気ガスの温度、湿度が範囲外である比較例11及び12は、いずれも充填減少量が1300g以上となり、反応率の低下も0.7%以上であった。

なお、各実施例、比較例の検討毎で反応管内面に付着する触媒が、次回の検討に影響を与えないよう、充填を3回繰り返して平均充填長を取得し触媒を抜取った後には、反応管を水洗浄し、乾燥計装用空気を1時間当たり18500NLの流量で供給して乾燥させ、反応管には付着物がない状態でデータを取得した。

産業上の利用可能性

[0048] 本発明の固体触媒抜取り方法は、固定床多管式反応器の反応管から固体触媒を抜取る度に洗浄操作を行わなくても、反応管内面への触媒粉の付着を抑制できるため、固体触媒の抜取り方法として好適に使用できる。

符号の説明

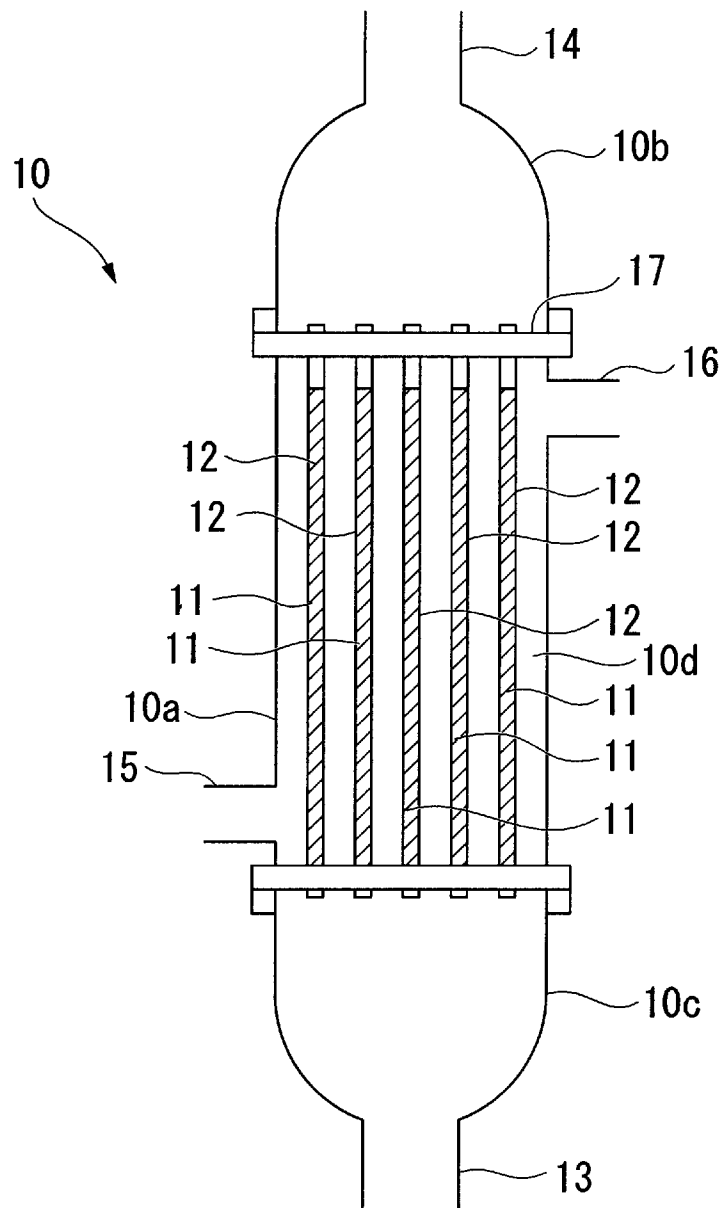
- [0049] 10：反応器
10a：反応器本体
10b：上部カバー
10c：下部カバー
10d：反応器本体シェル側
11：固体触媒
12：反応管
13：反応ガス入口
14：反応ガス出口
15：熱媒体入口
16：熱媒体出口

請求の範囲

- [請求項1] 固体触媒が充填された反応管を備えた固定床多管式反応器から、使用後の固体触媒を抜取る方法であって、
前記反応管内の雰囲気ガスの温度を $15^{\circ}\text{C} \sim 28^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度を $40\% \sim 60\%$ に保持した状態で、該反応管内の固体触媒を抜取る抜取り工程を有する固体触媒の抜取り方法。
- [請求項2] 固体触媒が充填された反応管を備えた固定床多管式反応器から、使用後の固体触媒を抜取る方法であって、
前記固体触媒の抜取り作業中、前記反応管内の雰囲気ガスの温度を $15^{\circ}\text{C} \sim 28^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度を $40\% \sim 60\%$ の範囲に調整する工程を有する、固体触媒の抜取り方法。
- [請求項3] 前記抜取り工程において、温度 $15^{\circ}\text{C} \sim 28^{\circ}\text{C}$ かつ相対湿度 $40 \sim 60\%$ に調整した調湿調湿ガスを前記反応管内に供給することにより、前記反応管内の雰囲気ガスの温度を $15^{\circ}\text{C} \sim 28^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度を $40\% \sim 60\%$ に調整する、請求項2記載の固体触媒の抜取り方法。
- [請求項4] 前記調湿調湿ガスの一部として、 0°C 以下に冷却されたガスを $15^{\circ}\text{C} \sim 28^{\circ}\text{C}$ に加熱して得られる低湿ガスを用いる、請求項3記載の固体触媒の抜取り方法。
- [請求項5] 前記固体触媒が、プロピレン、イソブチレン又は *tert*-ブタノールの気相接触酸化反応に使用するモリブデン、ビスマス、および鉄を含む複合金属酸化物触媒である、請求項1～4のいずれか一項に記載の固体触媒の抜取り方法。
- [請求項6] 前記固体触媒が、メタクロレインの気相接触酸化反応に使用するモリブデン及びリンを含むヘテロポリ酸（塩）触媒である、請求項1～4のいずれか一項に記載の固体触媒の抜取り方法。
- [請求項7] 固体触媒が充填される複数の反応管と、
前記複数の反応管を収納する反応器本体と、
上部カバーと、

下部カバーと、を有する固定床多管式反応器であって、
前記上部カバーは、反応生成物が排出される反応ガス出口を有し、
かつ、
前記下部カバーは、原料ガスが供給される反応ガス入口を有するか
、または
前記上部カバーは、原料ガスが供給される反応ガス入口を有し、か
つ、
前記下部カバーは、反応生成物が排出される反応ガス出口を有し、
前記反応器本体は、前記複数の反応管を加熱または除熱するための
熱媒体を
反応器本体内部シェル側に導入する熱媒体入口と前記熱媒体を反応器本
体内シェル側から排出する熱媒体出口とを有し、
前記反応管における使用後の前記固体触媒の抜き取り作業中、温度 1
5℃～28℃かつ相対湿度40%～60%に調整した調温調湿ガスを
前記反応管内に供給する手段を有する固定床多管式反応器。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/070149

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J8/02(2006.01)i, B01J23/88(2006.01)i, B01J27/199(2006.01)i, B01J38/00(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)

B01J8/02

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-224661 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 25 August 2005 (25.08.2005), paragraphs [0009] to [0011], [0016]; table 1 (Family: none)	1-7
Y	JP 2009-240955 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 22 October 2009 (22.10.2009), paragraph [0002] (Family: none)	1-7
Y	JP 7-204524 A (Fujitsu Ltd.), 08 August 1995 (08.08.1995), paragraph [0006] (Family: none)	4



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
01 December, 2011 (01.12.11)

Date of mailing of the international search report
13 December, 2011 (13.12.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/070149

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 2001-38196 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 13 February 2001 (13.02.2001), paragraph [0005] & US 6514908 B1	1-7
A	JP 11-548 A (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 06 January 1999 (06.01.1999), paragraph [0009]; fig. 2 (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J8/02(2006.01)i, B01J23/88(2006.01)i, B01J27/199(2006.01)i, B01J38/00(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. B01J8/02

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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)

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
Y	JP 2005-224661 A (三菱レイヨン株式会社) 2005.08.25, 【0009】 - 【0011】, 【0016】, 表1 (ファミリーなし)	1 - 7
Y	JP 2009-240955 A (三菱化学株式会社) 2009.10.22, 【0002】 (ファミリーなし)	1 - 7
Y	JP 7-204524 A (富士通株式会社) 1995.08.08, 【0006】 (ファミリーなし)	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

0 1 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 3 . 1 2 . 2 0 1 1

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)

松本 瞳

4 Q

4 4 3 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 8

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 2001-38196 A (株式会社日本触媒) 2001.02.13, 【0005】 & US 6514908 B1	1 - 7
A	JP 11-548 A (バブコック日立株式会社) 1999.01.06, 【0009】, 図2 (ファミリーなし)	1 - 7