

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3556085号
(P3556085)

(45) 発行日 平成16年8月18日(2004.8.18)

(24) 登録日 平成16年5月21日(2004.5.21)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 1 B 31/08

C O 1 B 31/08

A

B O 1 D 53/86

B O 1 J 21/18

Z A B A

B O 1 J 21/18

B O 1 D 53/36

D

請求項の数 14 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平10-38677	(73) 特許権者	000003285
(22) 出願日	平成10年2月20日(1998.2.20)		千代田化工建設株式会社
(65) 公開番号	特開平11-236207		神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央2丁目12番1号
(43) 公開日	平成11年8月31日(1999.8.31)	(74) 代理人	100064447
審査請求日	平成15年10月3日(2003.10.3)		弁理士 岡部 正夫
早期審査対象出願		(74) 代理人	100085176
			弁理士 加藤 伸晃
		(74) 代理人	100106703
			弁理士 産形 和央
		(74) 代理人	100096943
			弁理士 白井 伸一
		(74) 代理人	100091889
			弁理士 藤野 育男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性炭材料及びこの活性炭材料を用いた排煙脱硫方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

活性炭粉末と撥水性物質とを混合し、これを所定形状に成形した後、撥水化処理を施すことによつて、外表面部がより強く撥水化されたことを特徴とする活性炭材料。

【請求項2】

該活性炭粉末の平均粒子径が10～1000μmである請求項1記載の活性炭材料。

【請求項3】

該活性炭粉末の平均粒子径が15～400μmである請求項2記載の活性炭材料。

【請求項4】

該活性炭粉末の平均粒子径が20～300μmである請求項3記載の活性炭材料。

【請求項5】

該撥水性物質がフッ素樹脂の微粒子である請求項1～4のいずれか記載の活性炭材料。

【請求項6】

該活性炭粉末と該フッ素樹脂の微粒子が混合後、練り込まれてなる請求項5記載の活性炭材料。

【請求項7】

該フッ素樹脂が、ポリテトラフルオロエチレン、パーフルオロアルコキシ樹脂、四フッ化エチレン六フッ化プロピレン共重合体、及び三フッ化塩化エチレン樹脂から選ばれる請求項5又は6記載の活性炭材料。

【請求項8】

10

20

該撥水性物質が 1 ~ 30 重量%含まれる請求項 1 ~ 4 のいずれか記載の活性炭材料。

【請求項 9】

該撥水性物質が 2 ~ 20 重量%含まれる請求項 6 記載の活性炭材料。

【請求項 10】

該撥水化処理が、フッ素樹脂又はポリスチレンの微粒子を含浸担持させるものである請求項 1 ~ 9 のいずれか記載の活性炭材料。

【請求項 11】

該フッ素樹脂又はポリスチレンの微粒子が 0.1 ~ 3.5 重量%含浸担持される請求項 10 記載の活性炭材料。

【請求項 12】

該フッ素樹脂又はポリスチレンの微粒子が 0.2 ~ 3 重量%含浸担持される請求項 11 記載の活性炭材料。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれか記載の活性炭材料よりなる排煙脱硫用酸化触媒。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 12 のいずれか記載の活性炭材料に、硫黄酸化物、酸素及び水蒸気を含む排ガスを接触させることにより、該排ガス中の硫黄酸化物を吸着酸化除去することを特徴とする排煙脱硫方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、撥水性の活性炭材料に関し、特に排煙脱硫プロセスに使用する酸化触媒として有用な活性炭材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

活性炭は、触媒や吸着剤などに広く使用されている。活性炭を用いた触媒としては、活性炭自体の触媒活性を利用したものと、活性炭を触媒活性のある遷移金属等の担体として用いたものがある。一方、活性炭を吸着剤として用いたものとしては、気相では重金属や凝縮性ガスの除去、液相では糖液の脱色や水中の微量有機物の除去あるいは各種排水処理などに用いた例がよく知られている。

【0003】

活性炭が触媒（担体）や吸着剤として有用である理由の 1 つは、その比表面積が大きいことである。活性炭粒子はその内部にサブナノメータ乃至サブミクロンにわたる種々の大きさの細孔を多数有しており、これらが網の目のように複雑に入り組んだ構造を形成している。そうした細孔の内表面を含めた全表面積は、活性炭 1 g 当たり 1000 m^2 にも達するといわれており、このような広い表面積に触媒活性点や吸着活性点が多数分布していると思われる。

【0004】

ある種の排煙脱硫プロセス（以下において「接触硫酸化プロセス」と呼ぶ）においては、活性炭が酸化触媒として用いられ、排ガス中に含まれる亜硫酸ガス等の硫黄酸化物は、共存する酸素によって最終的に硫酸にまで酸化される。これは水蒸気分圧等の条件によって、そのまま硫酸（希硫酸）として回収されたり、あるいはカルシウム化合物と反応して石膏の形で回収される。活性炭触媒は、ゼオライト等のセラミックス系触媒と異なり、それ自体が上記酸化触媒としてある程度大きな活性を有するので、遷移金属等の触媒種を担持する必要がなく、生成した硫酸によってそのような金属の触媒種が侵されるという問題がない点、有利である。

【0005】

しかしながら、実用的な見地からすると、上記接触硫酸化プロセスにおける活性炭触媒の性能は必ずしも十分であるとはいえず、触媒種を担持する必要がないという上記利点は生かしたままに、より高い活性を有する活性炭触媒が求められている。この点に関し調べて

10

20

30

40

50

みると、活性炭触媒の性能が十分でない原因は、触媒活性点の量やその活性度が小さいことにあるのではなく、反応分子の粒内拡散が制限されることにあるということがわかってきた。そして、さらに調べてみると、接触硫酸化反応では触媒活性点で生成した無水硫酸が雰囲気中の水蒸気と反応して直ちに硫酸水溶液になって細孔内に留まり、これが反応分子の粒子内部への拡散をブロックするため、内部の触媒活性点が有効に利用されないということもわかってきた。すなわち、もし生成した硫酸水溶液が触媒内に留まらないようにすることができれば、触媒活性は大きく改善されることが期待できるわけであり、そのためには活性炭触媒表面の撥水性を向上させることが重要であるということがわかってきたのである。

【0006】

例えば、Chem. Eng. Comm. vol. 60 (1987) p. 253には、平均粒径0.78mmの粒状活性炭にミクロンサイズのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)粒子の分散液を吹きかけることにより、PTFE添加量8~20%の領域において亜硫酸ガスの吸着酸化反応の速度定数が3倍に上昇したとの事例が示されている。また、特開昭59-36531号公報には、亜硫酸ガスを吸収した吸収液中に蓄積した亜硫酸イオンを酸化するため、その吸収液中に粒状活性炭を添加する場合に、当該活性炭に撥水化処理を施すと亜硫酸イオンの吸着酸化活性が上昇することが示されている。具体的には、粒径5~10mmの粒状活性炭にPTFE分散液を含浸させ、200で2時間加熱処理することにより、活性炭単味の触媒に比べてはるかに高い活性を示すことが示されている。なお、上記事例において撥水化された活性炭は、通常市販されているPTFE分散液のPTFE粒子サイズが直径0.2~0.4 μ m程度であり、この粒子サイズは活性炭粒子内部にまで浸透するには大きすぎると考えられることから、活性炭の外表面及びマクロポアの極く一部のみが撥水化された活性炭であったと思われる。

【0007】

以上のように、接触硫酸化触媒としての用途に関しては、当該活性炭表面の撥水性が重要な要請になることがわかってきたのであるが、同様な要請は他の用途例えば吸着剤としての用途に関してもあり得るわけであり、特に凝縮性ガスを含む気相吸着等においては、凝縮したガスの粒内拡散の難易が実質的な吸着容量に大きく影響するであろうことは、十分に予想される。したがって、活性炭材料表面の撥水性を向上させることは、当該活性炭材料の粒内拡散が考慮される各種用途に関して要請されることである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、活性炭表面の撥水性を向上させる目的で、すでに、活性炭粒子に撥水性物質を含浸担持させたもの、活性炭粉末と撥水性物質とを混合して成形したもの、及び予め撥水化処理した活性炭粉末と撥水性物質とを混合して成形したものを開発した。ここで、活性炭粒子に撥水性物質を含浸担持させるとは、フッ素樹脂や一部の炭化水素樹脂などの撥水性有機物質の微粒子を含む分散液(ゾル)を含浸させて当該微粒子を活性炭粒子表面に保持させるものであり、活性炭粉末に撥水性物質を混合して成形するとは、そのような撥水性物質の微粒子と活性炭粉末とを混合し、圧縮、造粒等を行って所定形状に成形するものである。また撥水化処理とは、上記撥水性物質の微粒子分散液や撥水性物質の溶液で当該活性炭粉末を処理するものである。しかしながら、こうして得られた活性炭材料には、次のような問題があることがわかった。

【0009】

まず、活性炭粒子に撥水性物質を含浸担持させたものでは、触媒活性や吸着活性があまり高くないという問題がある。これはそれらの活性の向上には活性炭(成形活性炭を含む)のマクロポア(直径が0.05 μ m以上の細孔)を粒子外表面部から内部にわたって満遍なく撥水化するのが有効であるのに対し、撥水性物質を活性炭粒子に含浸担持させた場合には活性炭粒子内部のマクロポアが十分に撥水化されず、触媒内部の液体の排出が十分でないからであると思われる。また、活性炭粉末と撥水性物質の微粒子を混合して所定形状に成形したものでは、活性炭粒子に撥水性物質を含浸担持させたものよりは高活性で

10

20

30

40

50

あるが、やはり触媒活性や吸着活性が十分に高くはないという問題がある。これは活性炭粉末と撥水性物質とを単に混合しただけでは、広範囲な孔径分布を示すマクロポア全体の均一な撥水化やマクロポア入口部の液による閉塞を防止するために必要な粒子外表面部の均一な撥水化が十分でないからであると思われる。さらに、予め撥水化処理した活性炭粉末と撥水性物質とを混合して粒状に成形したものは、すぐれた性能を有する触媒を安定して得ることが難しいという問題がある。これは、活性炭粉末表面への撥水性物質の均一な付着が難しく、また撥水性物質の量を増やして撥水化処理を行うと活性点が撥水性物質に覆われてしまい、利用できる活性点の数自体が減少してしまうため、活性炭粉末の外表面を均一かつ十分に撥水化することが困難であることによるものである。本発明は、これらの問題を克服し、活性炭粒子の最適な撥水化を実現しようとするものである。

10

【 0 0 1 0 】**【 課題を解決するための手段 】**

本発明は、活性炭粉末と撥水性物質とを混合し、これを所定形状に成形した後、撥水化処理を施すことにより、活性炭材料内部のマクロポア表面を満遍なく撥水化するとともに、外表面部をより強く撥水化し、かくして粒内拡散が考慮される各種用途、特に排煙脱硫用酸化触媒としての用途に有用な活性炭材料を提供するものであり、これにより上記課題を解決するものである。

【 0 0 1 1 】

本発明により提供される活性炭材料は、粒子内で不均一な撥水性を有するものである。すなわち、本発明の活性炭材料は、粒子の外表面部がより強く撥水化されており、粒子の内

20

【 0 0 1 2 】

上記の不均一な撥水化は、活性炭粉末と撥水性物質との混合成形後に撥水化処理を行うことにより達成される。混合成形前の活性炭粉末は撥水性物質により予め撥水化処理されるわけではないので、粒子内部の活性点が必要以上に撥水性物質によって覆われることはない。活性炭粉末は撥水性物質との混合、好ましくは混練によって全体がほぼ均一に撥水化され、これが成形後にさらに撥水化処理を受けることによって粒子表面が強く撥水化され

30

【 0 0 1 3 】**【 発明の実施の形態 】**

本発明の活性炭材料を製造するには、まず活性炭粉末と撥水性物質とを緊密に混合して成形する。用いる活性炭粉末はその平均粒子径が10～1000 μmであることが好ましい。平均粒径がこの範囲より小さいと成形粒子が緻密になり過ぎ、成形粒子を構成する粉末粒子間に形成される間隙が微細になり過ぎる傾向がある。逆に、平均粒径がこの範囲より大きいと細孔内が十分に撥水化されず、また上記粉末粒子間の間隙が大きくなりすぎて成形粒子の外表面積が小さくなる傾向がある。より好ましい平均粒子径の範囲は15～400 μmであり、最も好ましくは20～300 μmである。また、活性炭粉末はその原料によ

40

【 0 0 1 4 】

一方、撥水性物質としては、ポリスチレン(P S)、ポリエチレン(P E)などの炭化水素樹脂、あるいはポリテトラフルオロエチレン(P T F E)、パーフルオロアルコキシ樹脂(P F A)、四フッ化エチレン六フッ化プロピレン共重合体(F E P)、三フッ化塩化エチレン樹脂(P C T E F)などのフッ素樹脂が好適に使用できる。これらの撥水性物質は、各種粒径に調整された微粒子分散液が市販されており、そのような微粒子分散液と活性炭粉末とを一緒に混練した後、押し出し、圧延、打ち抜きなどにより、球状、シリンダ

50

一状、板状、ハニカム状等の所定形状に成形すればよい。フッ素樹脂は、撥水性が高く活性炭粉末との密着性が強いいため、安定な撥水性を維持できる点、及び、練り込むと変形しバインダーとなって強い密着性が発現され、強度の高い成形粒子が得られる点で、特に好ましい。撥水性物質は、1～30重量%、好ましくは2～20重量%添加すれば、よい結果が得られる。

【0015】

得られた成形粒子には、必要ならば粉碎して適当な粒度に調整した後、続いて撥水化処理を施す。この撥水化処理の方法としては、撥水性物質の微粒子の分散液、あるいは撥水性物質をトルエン等の有機溶媒に溶解した溶液を、スプレー法或いは浸漬法等により成形粒子に含浸させればよい。この場合、撥水性物質としては、フッ素樹脂が高密着性、高撥水性を発現する点で好ましい。一方、有機溶媒溶液を用いる場合には、分子量が1万以上の高分子撥水性物質を溶解して用いることが好ましい。分子量がこれより小さいものを用いると、活性点が必要以上に撥水性物質で覆われて有効な活性点の数が低下する。撥水性物質は、0.1～3.5重量%、好ましくは0.2～3重量%含浸させることが好ましい。

【0016】

【実施例】

以下において、本発明を実施例により更に具体的に説明する。

【0017】

実施例1

石炭系、椰子殻系、ビート系など原料の異なる市販粒状活性炭について、窒素気流中、800で1時間焼成したもの及び焼成しないもの6種類(A～F)を準備した。各粒状活性炭をそれぞれ粉碎器にて破碎した後、ステンレス製の篩を用いて篩振盪器で2時間の分級操作を行い、粒子径106～212 μm の微粉活性炭をそれぞれ約200g採取した。こうして得られた微粉活性炭粒子の代表径を組み合わせた各篩のメッシュの平均値で表し、これを「平均粒子径」とよぶことにする。すなわち、上記で得られた各微粉活性炭の平均粒子径は159 μm となる。

【0018】

次に、市販の球状PTFE(粒子サイズ0.2～0.4 μm)水分散液(10重量%)を上記微粉活性炭各50gにそれぞれ56gずつ加えて混練した後、圧縮成形機で成形(成形圧500kgf/cm²)して成形体を得た。こうして得られた各成形体を乾燥機中45～50で12時間乾燥した後、粗砕及び分級することにより、粒子径2.8～4.0mmの成形粒状物(混合成形触媒)を得た。この成形粒状物のPTFE含有量は約10重量%である。

【0019】

次に、市販の球状PTFE(粒子サイズ0.2～0.4 μm)水分散液(10重量%)を脱イオン水で50倍に希釈し、この希釈分散液各100ccに上記各成形粒状物をそれぞれ20gずつ浸漬した。これをロータリーエバポレータで減圧含浸乾燥した後、乾燥機中45～50で12時間乾燥して、球状PTFE担持成形粒状物(PTFE担持混合成形触媒)を得た。こうして得られた各球状PTFE担持成形粒状物のPTFE担持量を、担持前後の成形粒状物の乾燥重量の差から求めたところ、PTFE担持量はいずれも約1重量%であった。

【0020】

上記で調製した各球状PTFE担持成形粒状物と、それぞれの製造に用いた6種類の粒状活性炭を、接触硫酸化反応試験装置において触媒として用い、それぞれ触媒活性の試験を行った。各触媒とも、内径16mmのジャケット付き硝子製反応器に40mlずつ充填し、以下の組成のガスを50、600dm³/hr(SV=15000hr⁻¹)で流し、

SO₂ 1000容量ppm
O₂ 4容量%
CO₂ 10容量%

10

20

30

40

50

N₂ 残部
 相対湿度 100%

SO₂ 計（紫外式、赤外式）により出口SO₂ 濃度を測定することにより評価した。各触媒の脱硫性能（試験開始後250hr）を図1に示す。図1より、6種類とも、破碎したものを球状PTFEと混合して成形した後に球状PTFEを含浸担持させたもの（PTFE担持混合成形触媒）は、球状PTFEを含浸担持させなかったもの（混合成形触媒）に比べて脱硫性能が大幅に向上したことがわかる。

【0021】

実施例2

実施例1の活性炭Aを実施例1と同様な方法で粉碎して分級した。このとき、メッシュの異なる篩の組合せ（0～20μm、20～53μm、53～106μm、106～212μm、212～300μm、2800～4000μm）を用いることによって、平均粒子径が異なる6種（10μm、36.5μm、79.5μm、159μm、256μm、3400μm）の微粉活性炭を得た。以下、実施例1と同様にして、球状PTFEを約10重量%含有し、球状PTFEを約1重量%担持した球状PTFE担持成形粒状物を得た。

【0022】

上記で調製した各球状PTFE担持成形粒状物につき、実施例1に記載した反応試験装置を用い、同一条件にて触媒活性を評価した。各触媒の試験開始250時間後の脱硫性能を図2に示す。図2より、平均粒子径10～1000μmの微粉活性炭を用いたときに脱硫率60%以上が得られ、平均粒子径15～400μm（より好ましくは20～300μm）の微粉活性炭を用いたときに得られる脱硫性能が最も高いことがわかる。

【0023】

実施例3

実施例1の活性炭Aを用い、実施例1と同様にしてPTFEを約10重量%含有する成形粒状物を得た。次いで、市販の球状PTFE水分散液（10重量%）を脱イオン水で希釈して種々の濃度（0～5重量%）に調整し、この希釈分散液各100ccに上記成形粒状物各20gをそれぞれ浸漬した。これをロータリーエバポレータで減圧含浸乾燥した後、乾燥機中45～50℃で12時間乾燥して、球状PTFEの担持量が異なる種々の担持成形粒状物（PTFE担持混合成形触媒）を得た。

【0024】

別に、球状PS水分散液を種々の濃度（0～5重量%）に調整し、この希釈分散液各100ccに上記成形粒状物各20gをそれぞれ浸漬した。これをロータリーエバポレータで減圧含浸乾燥した後、乾燥機中45～50℃で12時間乾燥して、球状PSの担持量が異なる種々の担持成形粒状物（PS担持混合成形触媒）を得た。

【0025】

上記で調製した担持又は未担持成形粒状物につき、実施例1に記載した反応試験装置を用い、同一条件にて触媒活性を評価した。各触媒の試験開始250時間後の脱硫性能を図3に示す。図3より、球状PS又は球状PTFE担持成形粒状物の、脱硫性能に関する最適担持量はいずれも0.2～3重量%である。また、PTFEを担持したもののほうがPSを担持したものよりも脱硫性能が高いことがわかる。

【0026】

比較例1

実施例1の活性炭Aを用い、実施例1の手順に従って平均粒子径が159μmの微粉活性炭を得た。次に、市販の球状PTFE（粒子サイズ0.2～0.4μm）水分散液（10重量%）を脱イオン水で50倍に希釈し、この希釈分散液各100ccに上記微粉活性炭20gを浸漬した。これをロータリーエバポレータで減圧含浸乾燥した後、乾燥機中45～50℃で12時間乾燥して、球状PTFE担持量が約1重量%のPTFE担持微粉活性炭を得た。

【0027】

次に、市販の球状PTFE（粒子サイズ0.2～0.4μm）水分散液（10重量%）5

10

20

30

40

50

6 g を上記 P T F E 担持微粉活性炭 5 0 g に加えて混練した後、圧縮成形機で成形（成形圧 5 0 0 k g f / c m²）して成形体を得た。こうして得られた成形体を乾燥機中 4 5 ~ 5 0 で 1 2 時間乾燥した後、粗砕及び分級することにより、粒子径 2 . 8 ~ 4 . 0 m m の成形粒状物を得た。これを球状 P T F E 前担持成形粒状物（P T F E 前担持混合成形触媒）とよぶことにするが、これは担持による P T F E を約 1 重量%、混練による P T F E を約 1 0 重量%含有する。

【 0 0 2 8 】

上記の球状 P T F E 前担持成形粒状物について、実施例 1 に記載した反応試験装置を用い、実施例 1 と同一条件にて接触硫酸化触媒としての触媒活性を評価した。試験開始 2 5 0 時間後の脱硫性能を、実施例 1 の球状 P T F E 担持成形粒状物（P T F E 担持混合成形触媒）及び未担持成形粒状物（混合成形触媒）（いずれも活性炭 A を用いたもの）と比較して、図 4 に示す。図 4 より、球状 P T F E 担持成形粒状物の方が球状 P T F E 前担持成形粒状物よりも高い脱硫性能を示すことがわかる。これはすなわち、先に撥水性物質と混合成形した後に撥水処理を行う方が、先に撥水処理を行った後に撥水性物質と混合成形するよりも、手順として優れていることを示すものである。

10

【 0 0 2 9 】

比較例 2

実施例 1 で用いた市販活性炭 A を、焼成、粗砕及び分級することにより粒子径 2 . 8 ~ 4 . 0 m m の焼成した粒状活性炭を得た。次に、球状 P T F E （平均粒子径 0 . 0 5 μ m ）水分散液（1 0 重量%）を脱イオン水で 5 0 倍に希釈し、この希釈分散液各 1 0 0 c c に上記焼成活性炭 2 0 g をそれぞれ浸漬した。これをロータリーエバポレータで減圧含浸乾燥した後、乾燥機中 4 5 ~ 5 0 で 1 2 時間乾燥して、P T F E 担持量が約 1 重量%の活性炭（P T F E 担持粒状活性炭触媒）を得た。

20

【 0 0 3 0 】

上記で調製した P T F E 担持粒状活性炭触媒を、実施例 1 と同様にして接触硫酸化触媒として用いたときの脱硫性能について評価した。その結果を図 4 に示す。図 4 より、活性炭に球状 P T F E を担持させただけのものは、はるかに低い脱硫性能しか示さないことがわかる。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】各種活性炭の粉末に撥水性物質を混合して成形したものと、それらに更に撥水処理を行ったものの脱硫性能を比較して示す。

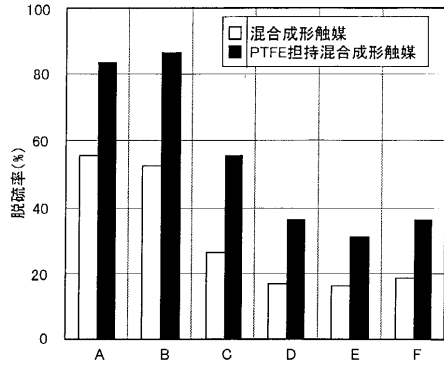
30

【 図 2 】用いる活性炭粉末の平均粒子径（粉碎粒子径）を変えたときの脱硫性能の変化を示す。

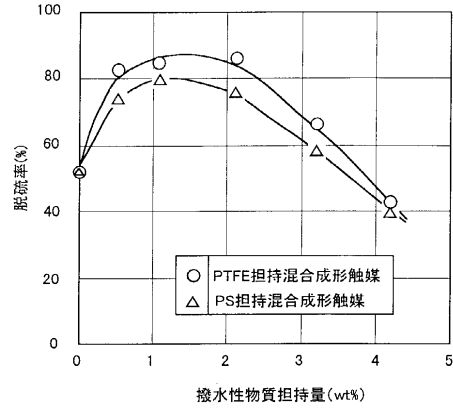
【 図 3 】撥水処理において各種粒子サイズの撥水性物質微粒子を用い、その含浸担持量を変えたときの脱硫性能の変化を示す。

【 図 4 】粉末活性炭に対する混合成形と含浸担持の順序を変えたときの脱硫性能の違いを、粉末活性炭に混合成形のみを行ったもの（混合成形触媒）及び粒状活性炭に含浸担持のみを行ったとき（P T F E 担持粒状活性炭触媒）との比較において示す。

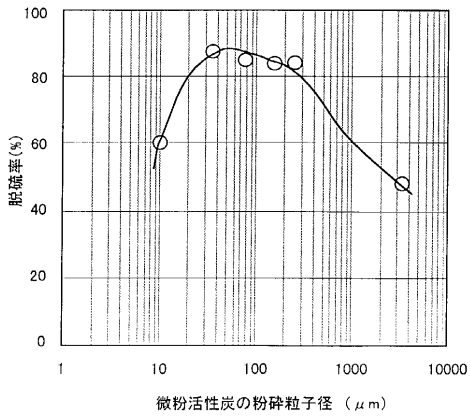
【 図 1 】



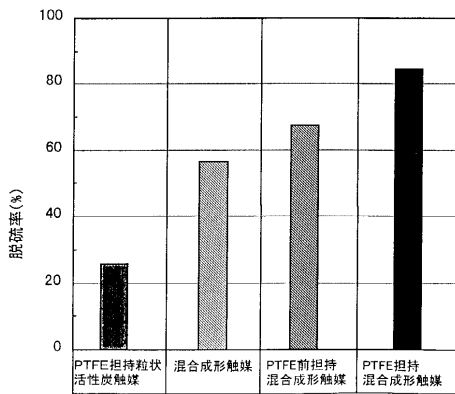
【 図 3 】



【 図 2 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100101498
弁理士 越智 隆夫
- (74)代理人 100096688
弁理士 本宮 照久
- (74)代理人 100102808
弁理士 高梨 憲通
- (74)代理人 100104352
弁理士 朝日 伸光
- (74)代理人 100107401
弁理士 高橋 誠一郎
- (74)代理人 100106183
弁理士 吉澤 弘司
- (72)発明者 川村 和茂
神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番1号 千代田化工建設株式会社内
- (72)発明者 武田 大
神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番1号 千代田化工建設株式会社内
- (72)発明者 梅原 洋一
神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番1号 千代田化工建設株式会社内
- (72)発明者 戸河里 脩
神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番1号 千代田化工建設株式会社内

審査官 吉田 直裕

- (56)参考文献 特開昭59-036531(JP,A)
特開昭58-163428(JP,A)
特開昭61-058166(JP,A)
特開昭60-186490(JP,A)
特開昭61-058167(JP,A)
特開昭55-023039(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C01B 31/00-31/36
JICSTファイル(JOIS)