(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
2010 年 2 月 25 日(25.02.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/021397 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 21/06 (2006.01) *B01J 37/04* (2006.01)
B01J 23/30 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) *C08J 11/16* (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/064689

(22) 国際出願日: 2009 年 8 月 18 日(18.08.2009)

(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 2008-211286 2008 年 8 月 20 日(20.08.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 堺化学工業株式会社 (SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5908502 大阪府堺市堺区戎之町西１丁１番２３号 Osaka (JP). 草津電気株式会社 (KUSATSU ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5258501 滋賀県草津市東草津２丁目３番３８号 Siga (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 政次 満 (MASATSUGU, Mitsuru) [JP/JP]; 〒5900985 大阪府堺市堺区戎島町５丁１番地 堺化学工業株式会社内 Osaka (JP). 馬場 敏勝 (UMABA, Toshikatsu) [JP/JP]; 〒5900985 大阪府堺市堺区戎島町５丁１番地 堺化学工業株式会社内 Osaka (JP). 樫本 逸志 (KASHIMOTO, Itsushi) [JP/JP]; 〒5258501 滋賀県草津市東草津２丁目３番３８号 草津電気株式会社内 Siga (JP).

(74) 代理人: 牧野 逸郎 (MAKINO, Itsuro); 〒5450011 大阪府大阪市阿倍野区昭和町２丁目３番３号 ファミリー産業第三ビル Osaka (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, 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, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

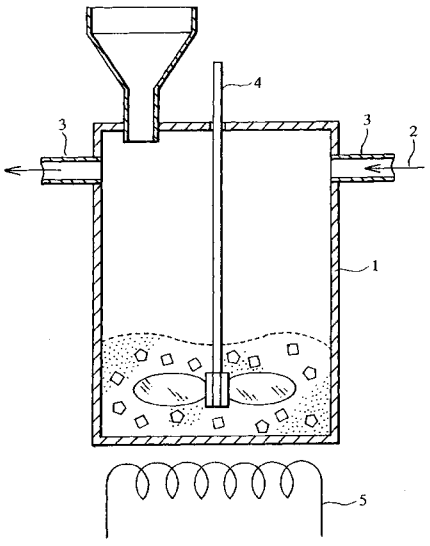
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

[続葉有]

(54) **Title**: CATALYST AND METHOD FOR PYROLYSIS OF ORGANIC SUBSTANCES AND METHOD FOR MANUFACTURING SUCH CATALYST

(54) 発明の名称: 有機物を熱分解するための触媒と方法とそのような触媒を製造する方法

図1



(57) **Abstract**: Provided is a catalyst for pyrolysis of organic substances that comprises spherical granules with a grain size of 0.1-1.2 mm, a pore volume of 0.1-0.3 mL/g, a tap density of 1.05-1.4 g/mL, and an abrasion rate of 2wt% or lower, which is prepared by forming a crushed product of an organic oxide, as represented by titanium oxide, into spherical particles by means of agitation granulation in the presence of at least one type of sol selected from titania sol, silica sol, alumina sol, and zirconia sol, then baking the granules at a temperature in the range of 400-850°C, and sieving. When waste plastic or organic substances contained in medical waste are heated together with such a catalyst, the aforementioned waste plastic or organic substances can be decomposed and gasified efficiently.

(57) 要約: 本発明によれば、酸化チタンで代表される無機酸化物の粉砕物をチタニアゾル、シリカゾル、アルミナゾル及びジルコニアゾルから選ばれる少なくとも１種のゾルの存在下に攪拌造粒して球状の顆粒とした後、４００～８５０℃の範囲の温度で焼成し、篩分けすることによって得られる粒径０．１～１．２ｍｍ、細孔容積０．１～０．３ｍＬ／ｇ、タップ密度１．０５～１．４ｇ／ｍＬの範囲、磨耗率２重量％以下である球状の顆粒からなる有機物を熱分解するための触媒が提供される。廃プラスチックや医療廃棄物に含まれる有機物をこのような触媒と共に加熱することによって、上記廃プラスチックや有機物を効率よく分解して、ガス化させることができる。

WO 2010/021397 A1

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

有機物を熱分解するための触媒と方法とそのような触媒を製造する方法

技術分野

本発明は、有機物を効率よく熱分解するための触媒と方法と、更には、そのような触媒を製造する方法に関し、詳しくは、有機物を熱分解するための触媒であって、代表的には、酸化チタンのようなある種の無機酸化物からなり、所定の粒子特性を有する球状の顆粒からなる触媒と、そのような触媒を用いて有機物を熱分解する方法と、更には、そのような触媒を製造する方法に関する。

背景技術

近年、廃プラスチックのような有機物を熱分解するための種々の触媒や方法が提案されている。例えば、微粉末状の酸化チタンを粒径２mm以上にまで焼結させた後、適当な粒度分布を有するように加工して、酸化チタン粒状物とし、これを廃プラスチックの熱分解触媒として用いることが提案されている。即ち、容器中に担体ガスを流通させながら、その容器中で上記酸化チタン粒状物と廃プラスチック片とを攪拌下に加熱し、廃プラスチックを熱分解し、ガス化し、容器外に排出するというものである（特許文献１）。

しかし、上述したようにして得られる酸化チタン粒状物は、十分な硬さをもたないために、磨耗しやすく、容易に微粉化し、従って、上述したような廃プラスチックの熱分解においては、微粉化した酸化チタンが熱分解による生成ガスと同伴して容器外に失われるので、時間の経過と共に熱分解効率が低下し、更には、酸化チタン粒状物の微粉化に伴って、その粒度分布が変化し、この点からも、廃プラスチックの熱分解効率が低下するという問題がある。

反応容器から熱分解ガスを排出させるための管路にフィルターを取付ければ、微粉化した酸化チタンを回収することはできるが（特許文献２）、フィルターが容易に目詰まりを起こして、廃プラスチックの熱分解効率が時間と共に低下する。他方、酸化チタンの微粉化を避けるために、徒に粒径の大きいもののみを用いても、廃プラスチックの熱分解効率に劣る。

そこで、これらの問題を解決するために、酸化チタンゾルを乾燥、焼成し、これを破砕した後、エッジ加工を施して、磨耗性と分解性能を両立させる方法が提案されている（特許文献３）。この方法によれば、上述した問題は解消されるが、エッジ加工によって生じる微粉の処理に問題がある。即ち、微粉の再利用が困難であるという問題がある。

特許文献１：特開２００５－３０６６９７号公報

特許文献２：特開２００２－３６３３３７号公報

特許文献３：特開２００５－３０７００７号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

本発明は、廃プラスチックを含む種々の有機物を触媒の存在下に加熱して分解するための触媒や方法における上述した問題を解決するためになされたものであって、有機物の熱分解の効率が著しく高く、しかも、熱分解触媒の微粉化による損失を最小限に抑えた有機物の熱分解触媒と、そのような触媒を用いて有機物を熱分解する方法と、そのような熱分解触媒を製造する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

本発明によれば、酸化チタン、チタン／ニオブ複合酸化物、チタン／ケイ素複合酸化物、ケイ素とタングステンから選ばれる少なくとも１種とチタンとの複合酸化物、ケイ素とモリブデンから選ばれる少なくとも１種とチタンとの複合酸化物、チタン／アルミニウム複合酸化物、酸化ジルコニウム、チタン／ジルコニウム複合酸化物及びチタン含有ペロブスカイト化合物から選ばれる少なくとも１種の無機酸化物からなり、粒径が０．１～１．２ｍｍの範囲にあり、細孔容積が０．１～０．３ｍＬ／ｇの範囲にあり、タップ密度が１．０５～１．４ｇ／ｍＬの範囲にあり、磨耗率が２重量％以下である球状の顆粒からなることを特徴とする有機物を熱分解するための触媒が提供される。

以下、本発明においては、特に断りのない限り、上述した酸化チタン、チタン／ニオブ複合酸化物、チタン／ケイ素複合酸化物、ケイ素とタングステンから選ばれる少なくとも１種とチタンとの複合酸化物、ケイ素とモリブデンから選ばれる少なくとも１種とチタンとの複合酸化物、チタン／アルミニウム複合酸化物、酸化ジルコニウム、チタン／ジルコ

ニウム複合酸化物及びチタン含有ペロブスカイト化合物から選ばれる少なくとも１種の無機酸化物を単に「（上記又は前記）無機酸化物」という。

好ましくは、本発明による有機物を熱分解するための触媒は、上記無機酸化物の顆粒からなり、有機物を熱分解するための触媒であって、上記無機酸化物の顆粒がその無機酸化物の粉砕物をチタニアゾル、シリカゾル、アルミナゾル及びジルコニアゾルから選ばれる少なくとも１種のゾルの存在下に撹拌造粒して球状の顆粒とした後、４００～８５０℃の範囲の温度で焼成し、篩分けすることによって得られる粒径が０．１～１．２mmの範囲にあり、細孔容積が０．１～０．３mL／gの範囲にあり、タップ密度が１．０５～１．４g／mLの範囲にあり、磨耗率が２重量％以下である球状の顆粒である。

特に好ましくは、本発明による有機物を熱分解するための触媒は、上記無機酸化物の顆粒からなり、有機物と共に撹拌しながら加熱して、その有機物を熱分解し、ガス化するための触媒であって、上記無機酸化物の顆粒がその無機酸化物の粉砕物をチタニアゾル、シリカゾル、アルミナゾル及びジルコニアゾルから選ばれる少なくとも１種のゾルの存在下に撹拌造粒して球状の顆粒とした後、４００～８５０℃の範囲の温度で焼成し、篩分けすることによって得られる粒径が０．１～１．２mmの範囲にあり、細孔容積が０．１～０．３mL／gの範囲にあり、タップ密度が１．０５～１．４g／mLの範囲にあり、磨耗率が２重量％以下である球状の顆粒である。

また、本発明によれば、上述した触媒と共に有機物を撹拌しながら加熱して、熱分解し、ガス化することを特徴とする有機物を熱分解するための方法が提供される。

好ましくは、本発明による有機物を熱分解するための方法は、上記無機酸化物の顆粒からなり、この無機酸化物の顆粒がその無機酸化物の粉砕物をチタニアゾル、シリカゾル、アルミナゾル及びジルコニアゾルから選ばれる少なくとも１種のゾルの存在下に撹拌造粒して球状の顆粒とした後、４００～８５０℃の範囲の温度で焼成し、篩分けすることによって得られる粒径が０．１～１．２mmの範囲にあり、細孔容積が０．１～０．３mL／gの範囲にあり、タップ密度が１．０５～１．４g／mLの範囲にあり、磨耗率が２重量％以下である球状の顆粒である触媒と共に有機物を撹拌しながら加熱して、熱分解し、ガス化するものである。

更に，本発明によれば、上記無機酸化物の粉砕物をチタニアゾル、シリカゾル、アルミナゾル及びジルコニアゾルから選ばれる少なくとも１種のゾルの存在下に撹拌造粒して球

状の顆粒とした後、４００～８５０℃の範囲の温度で焼成し、この後、篩分けによって粒径を０．１～１．２mmの範囲とすることを特徴とする細孔容積が０．１～０．３mL／ｇの範囲にあり、タップ密度が１．０５～１．４ｇ／mLの範囲にあり、磨耗率が２重量％以下である球状の顆粒からなり、有機物を熱分解するための触媒を製造する方法が提供される。

発明の効果

本発明による有機物を熱分解するための触媒は、上述した無機酸化物からなり、粒径、細孔容積及びタップ密度が上述した範囲にあり、磨耗率が２重量％以下である球状の顆粒からなるので、有機物と共に攪拌しながら加熱して、その有機物を熱分解する際に、流動性がよく、微粉化が生じ難く、磨耗が最小限に抑えられ、かくして、長期間にわたって安定して有機物を効率よく熱分解することができる。

図面の簡単な説明

図１は本発明による触媒の触媒活性を評価するための装置構成を示す一部断面図である。

図２は触媒の摩耗率を測定するための装置を示す図である。

符号の説明

１…反応容器

２…廃プラスチック片投入口

３…担体ガス

４…担体ガス管

５…熱分解触媒

６…廃プラスチック片

７…攪拌機

８…加熱装置

発明を実施するための最良の形態

本発明による有機物を熱分解するための触媒は、酸化チタン、チタン／ニオブ複合酸化

物、チタン／ケイ素複合酸化物、ケイ素とタングステンから選ばれる少なくとも１種とチタンとの複合酸化物、ケイ素とモリブデンから選ばれる少なくとも１種とチタンとの複合酸化物、チタン／アルミニウム複合酸化物、酸化ジルコニウム、チタン／ジルコニウム複合酸化物及びチタン含有ペロブスカイト化合物から選ばれる少なくとも１種の無機酸化物からなる。

本発明において、これら無機酸化物はすべて、既によく知られているように、光触媒活性を有する。酸化チタンに代表される光触媒活性を有する無機酸化物は、そのバンドギャップ以上の光エネルギーを受取ることによって励起されて電子を放出し、その結果として、光触媒活性、代表的には、強い酸化作用を有する。このような光触媒活性を有する無機酸化物は、熱エネルギーによっても、同様に、励起されて、その温度の上昇と共に、電子を放出して、強い酸化作用を発現する。従って、本発明において、上記無機酸化物は、酸化チタンと同様に熱分解触媒として有効に機能する。

本発明による有機物を熱分解するための触媒は、上記酸化チタンに代表される上記無機酸化物からなり、粒径が０．１～１．２ｍｍの範囲にあり、細孔容積が０．１～０．３ｍＬ／ｇの範囲にあり、タップ密度が１．０５～１．４ｇ／ｍＬの範囲にあり、磨耗率が２重量％以下である球状の顆粒からなるものである。

本発明において、顆粒の粒径が０．１～１．２ｍｍの範囲にあるということは、顆粒の１００重量％が粒径０．１～１．２ｍｍの範囲にあるということであり、顆粒の粒径は、後述する方法によって測定するものとする。

熱分解触媒としての顆粒が粒径０．１ｍｍよりも小さい顆粒を含むときは、有機物の熱分解において、初期の分解性能は良好であるが、他方において、熱分解ガスに同伴して熱分解装置から流出し、失われるために、経時的に熱分解性能が低下する。しかし、熱分解触媒としての顆粒が粒径１．２ｍｍよりも大きい顆粒を含むときは、熱分解装置内において、熱分解触媒としての顆粒を有機物と共に攪拌しながら加熱して有機物、例えば、廃プラスチック片を熱分解する間に、顆粒が分級されて、経時的に熱分解性能が低下する虞がある。即ち、顆粒が粒径の大きいものと粒径の小さいものとが相互に分離し、有機物と効率よく接触し難くなって、結果として、熱分解性能が低下する虞がある。

本発明によれば、顆粒を球状とし、その粒径を０．１～１．２ｍｍの範囲とすることによって、分級が生じず、流動性や有機物との接触性にすぐれ、かくして、有機物の熱分解

性能にすぐれる触媒を得ることができる。

更に、本発明によれば、球状の顆粒からなる触媒のタップ密度と細孔容積をそれぞれ上記範囲とすることによって、有機物、例えば、廃プラスチック片と共に攪拌しながら加熱して、有機物を熱分解する間、一層、流動性と有機物との接触性にすぐれるのみならず、微粉化し難く、磨耗がよく抑えられて、有機物の熱分解性能にすぐれる触媒を得ることができる。

本発明によれば、タップ密度と磨耗率は後述する方法によって測定するものとし、細孔容積は、最大圧力１９６．１４ＭＰａによる水銀圧入法によって測定するものとする。

本発明による有機物を熱分解するための触媒は、前記無機酸化物の粉砕物をチタニアゾル、シリカゾル、アルミナゾル及びジルコニアゾルから選ばれる少なくとも１種のゾルの存在下に攪拌造粒して球状の顆粒とした後、４００～８５０℃の範囲の温度で焼成し、この後、得られた顆粒を篩分けによって粒径を０．１～１．２ｍｍに調整することによって得ることができる。

前記無機酸化物のうち、チタン含有ペロブスカイト化合物としては、例えば、チタン酸ストロンチウム、チタン酸ジルコン酸バリウム、チタン酸カルシウムのほか、これらにおけるバリウム、ジルコニウム、ストロンチウム及び／又はカルシウムの一部をランタン、セリウム、イットリウム等で置換したもの等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

本発明によれば、前記無機酸化物のなかでも、特に、酸化チタン、チタン／タングステン複合酸化物、チタン／ケイ素複合酸化物、チタン／モリブデン複合酸化物、チタン／ニオブ複合酸化物等が好ましく用いられる。

攪拌造粒は、よく知られているように、粉体（本発明においては、前記無機酸化物の粉体）と液体バインダー（本発明においては、前述したゾル）を攪拌して、ゾルによる粉体の凝集と共に、高速の攪拌羽根によるせん断効果によって、上記粉体の圧密化された凝集体を得る造粒をいい、用いるゾルの量、攪拌羽根の回転数、造粒時間等によって、得られる凝集粒の圧密度や粒度を任意に調整することができる。また、攪拌造粒装置の造粒容器内の底盤を適宜に選択することによって、得られる凝集体の形状を、より一層、球状化することもできる。

本発明において、このように、前記無機酸化物を攪拌造粒するための造粒機は、特に限

定されるものではないが、例えば、（株）奈良機械製作所製混合造粒機ＮＭＧシリーズ、深江パウテック（株）製ハイスピードミキサーやハイフレックスグラル、日本アイリッヒ（株）製アイリッヒインテンシブミキサー（アイリッヒ逆流式高速混合機）、（有）Ｇ－ＬＡＢＯ製高速攪拌造粒機ＨＳＧシリーズ、（株）ダルトン製混練・高速攪拌造粒機ＳＰＧシリーズや高速混合・細粒機スパルタン・リューザー、（株）パウレック製バーチカル・グラニュレータＶＧ－ＣＴシリーズ等が好ましく用いられる。

本発明によれば、前記無機酸化物を前記ゾルの存在下に攪拌造粒し、かくして得られた顆粒の球状性を一層高めると共に、粒度分布を一層精密なものとするために、攪拌造粒して得られた顆粒を前記ゾルの存在下に転動造粒と流動層造粒から選ばれる少なくとも１種の方法にて更に造粒してもよい。

この造粒に際して、得られる顆粒をより硬くして、その磨耗性を一層向上させるために、前記ゾルと共に、前記無機酸化物の粉砕物や前記ゾルを乾燥、焼成した後、粉砕して得られる粉砕物との混合物を用いてもよい。

転動造粒は、既によく知られているように、粉体と液体バインダーの混合物に転動運動を与えて、凝集粒を得る造粒法をいい、流動層造粒も既によく知られているように、粉体の流動層に液体バインダーを供給して、粒子間のバインダーによる架橋を形成させて凝集粒を得る造粒法をいう。

このようにして、前記無機酸化物を攪拌造粒し、更に、転動造粒と流動層造粒から選ばれる少なくとも１種の方法にて更に造粒した後、前述したように、４００～８５０℃の範囲の温度で焼成し、この後、篩分けによって、粒径が０．１～１．２mmの範囲にある粒子を集めることによって、必要な粒度を有する顆粒を本発明による触媒として得ることができる。

このような造粒のための転動造粒機や流動層造粒機（複合型造粒機）もまた、本発明においては、特に限定されるものではないが、例えば、（株）ダルトン製の流動層造粒装置「ニュー／マルメライザー」や球形整粒機「マルメライザー」、（株）パウレック製の流動層造粒装置や転動流動コーティング装置「マルチプレックス」シリーズ等を挙げることができる。

本発明に従って、有機物を熱分解するための装置構成の一例を図１に示す。反応容器１は、有機物、例えば、廃プラスチック片をこの反応容器に投入するための投入口２と、担

体ガス３を反応容器に導入し、生成する熱分解ガスを反応容器から搬出するための担体ガス管４を備えており、更に、反応容器中の熱分解触媒５と廃プラスチック片６を攪拌するための攪拌機７を備えている。また、反応容器中の熱分解触媒と廃プラスチック片を加熱するための加熱装置８を備えている。図示した装置においては、この加熱装置は反応容器外に配設されているが、反応容器内に配設されていてもよい。上記担体ガスとしては、通常、空気が用いられるが、必要に応じて、不活性ガスを用いてもよい。しかし、本発明に従って、廃プラスチックを熱分解するに際して、用いる装置は上記例示に限定されるものではなく、例えば、ロータリーキルンや流動床装置を用いることもできる。

前述したように、本発明による触媒はいずれも、光触媒活性を有するので、触媒を有機物と共に攪拌しながら加熱して、有機物を熱分解するときに、必要に応じて、紫外線の照射下で触媒を有機物と共に攪拌しながら加熱してもよい。

本発明による有機物の熱分解触媒は、上述したように、前記無機酸化物からなる球状の顆粒からなり、粒径、細孔容積及びタップ密度にて規定される所定の粒子特性と所定の磨耗率を有し、かくして、有機物と加熱下に攪拌混合しても、長期間にわたって上記粒子特性を保つことができ、従って、本発明による熱分解触媒を用いることによって、長時間にわたって有機物を高い効率にて熱分解することができる。

本発明による触媒を用いて熱分解することができる有機物は、特に限定されるものではなく、ポリエチレン、ポリプロピレン等の汎用の熱可塑性樹脂のほか、熱硬化性樹脂や医療廃棄物に含まれる有機物、例えば、ラテックスや、また、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルエーテルケトン等の種々のプラスチック、ガーゼ、脱脂綿等を挙げることができる。

また、本発明において、熱分解すべき有機物が固体であるときは、これを破砕して、数mm角程度の大きさにしたものが好ましいが、特に、限定されるものではない。

本発明において、熱分解触媒と有機物の加熱温度は、有機物の種類にもよるが、少なくとも、２００℃であり、好ましくは、３００℃以上であり、特に好ましくは、４００～６００℃の範囲である。

実施例

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定され

るものではない。

実施例１

硫酸法による酸化チタン製造工程のうち、加水分解工程から得られたチタン水酸化物のスラリーを濾過、水洗し、これをリパルプして、スラリーＡを得た。このスラリーＡにゾル化剤として硝酸を加え、チタン酸化物のゾルＢを得た。更に、このゾルＢの一部を１００℃に加熱、乾燥し、乾燥ゲルとし、これを電気炉中、５００℃で３時間焼成して、酸化チタン焼成物Ｃを得た。

この酸化チタン焼成物Ｃを粉砕し、得られた粉砕物を（（株）ダルトン製高速攪拌造粒機ＳＰＧ－２５型を用いて、攪拌羽根２５０ｒｐｍ、高速チョッパ３０００ｒｐｍの条件下、水で５倍希釈した前記ゾルＢを噴霧しながら造粒して、酸化チタン粒子を得た。

この酸化チタン粒子を１００℃で３時間乾燥し、次いで、６００℃で焼成し、目開き１．１９ｍｍと０．１０４ｍｍの篩で篩分けして、粒径０．１～１．２ｍｍの顆粒を１００重量％とした。

本発明において、粒径０．１～１．２ｍｍの顆粒は、ステンレス製金網からなる標準篩１５メッシュ（線径０．５ｍｍ、目開き１．１９ｍｍ）と１５０メッシュ（線径０．０６５ｍｍ、目開き０．１０４ｍｍ）を用いて篩分けし、１５メッシュ下（通過分）、１５０メッシュ上（残留分）をいうものとする。

詳しくは、次のようにして、粒径０．１～１．２ｍｍの顆粒を得た。即ち、（株）吉田製作所製ロータップ式標準篩振盪機に上蓋に上記１５メッシュ標準篩を取り付け、下受皿に上記１５０メッシュ標準篩を取り付け、１５メッシュ標準篩上に酸化チタン顆粒１００ｇを試料として供給し、振盪回転数３００ｒｐｍ、打数１５０回／分で３分間篩分けして、１５メッシュ下（通過分）、１５０メッシュ上（残留分）を粒径０．１～１．２ｍｍの顆粒として得た。

このようにして得られた酸化チタン顆粒は、ＢＥＴ法による比表面積６０m^2／ｇであり、水銀圧入法による細孔容積０．１５ｍＬ／ｇであり、タップ密度１．１６ｇ／ｍＬであった。また、摩耗率は０．３％であった。

本発明において、顆粒のタップ密度は次のようにして測定した。即ち、顆粒約１８０ｇを２００ｍＬガラス製メスシリンダーに投入し、このメスシリンダーを厚み１０ｍｍのゴ

ム製シート上に高さ５０mmの位置から繰り返し１０回自然落下させた後、５０mmの距離から木製の板の側面に１０回打ち当て、以上の操作を２回繰り返した後、メスシリンダーの目盛を読み取り、顆粒の容積Ｖ（mL）とし、別に、顆粒を１１０℃で３時間乾燥した後、その重量M（g）を測定、これらに基づいて、タップ密度を式M／Ｖから求めた。

また、本発明において、顆粒の摩耗率は図２に示す摩耗率測定装置にて測定した。即ち、この摩耗測定装置は、内径６３mm、深さ８６mmの試料容器９に攪拌機１０を取付けてなり、この攪拌機は、軸体１１の下端部にそれぞれ長さ２０mmの楕円形状の攪拌羽根１２を３枚、６０°間隔で軸体から直径方向に延びるように取付けたものであって、攪拌羽根はそれぞれ水平に対して４５°の角度を有するように傾斜している。この攪拌羽根は、その最下縁が試料容器の底から８mmの距離に位置する。

試料である顆粒の摩耗率の測定に際しては、その１５０mLを２００mLメスシリンダーで計量し、重量を記録した後、試料容器に全量を投入し、３００ｒｐｍで３０分間上記攪拌機を用いて攪拌した後、試料容器から試料を取り出し、全量を目開き０．１０４mmの篩に移し、この篩を通過した試料の重量を測定した。ここに、試料の摩耗率Aは、目開き０．１０４mmの篩を通過した試料の重量をWとし、測定に供した試料の重量をW_0とするとき、A＝（W／W_0）×１００（％）である。

次に、攪拌機と加熱装置を有する５００mL容量ビーカーからなる熱分解装置のビーカー内に上で得た酸化チタンの顆粒５０ｇと約５mm角に破砕したポリエチレン樹脂５０ｇとを仕込み、攪拌しながら、４００℃に加熱し、上記ポリエチレン樹脂がすべて熱分解されて、ガス化するまでの時間を測定したところ、９分であった。

実施例２

実施例１で得られたチタン水酸化物のスラリーAを１００℃で加熱、乾燥し、乾燥ゲルとし、これを電気炉中にて５００℃で３時間焼成し、粉砕処理して、酸化チタン焼成物Dの粉砕物を得、この酸化チタン焼成物Dの粉砕物５０重量部と前記酸化チタン焼成物Cの粉砕物５０重量部を混合した。

この酸化チタン焼成物Dの粉砕物５０重量部と酸化チタン焼成物Cの粉砕物５０重量部の混合物を実施例１におけると同様に処理し、得られた粒子を乾燥、焼成し、篩分けして、粒径０．１～１．２mmの顆粒を得た。

このようにして得られた酸化チタンの顆粒は比表面積６２m^2／ｇ、細孔容積０．２８ｍＬ／ｇ、タップ密度１．０６ｇ／ｍＬ、摩耗率は１．０％であった。

この酸化チタンの顆粒を熱分解触媒として用いて、実施例１と同様にして、ポリエチレン樹脂がすべて熱分解されて、ガス化するまでの時間を測定したところ、７分であった。

実施例３

実施例１で得られた酸化チタンの顆粒に転動造粒機「マルメライザー」にて実施例１で得られた酸化チタンＣの粉砕物と水で４倍希釈した前記ゾルＢを噴霧しながら、より球状に整粒し、得られた粒子を実施例１におけると同様にして、粒径が０．１～１．２ｍｍの範囲の顆粒を得た。この酸化チタンの顆粒は、比表面積５９m^2／ｇ、細孔容積０．１７ｍＬ／ｇ、タップ密度１．１８ｇ／ｍＬ、摩耗率０．３％であった。

この酸化チタンの顆粒を熱分解触媒として用いて、実施例１と同様にして、ポリエチレン樹脂がすべて熱分解されて、ガス化するまでの時間を測定したところ、８分であった。

実施例４

実施例１で得たチタン酸化物のゾルＢとタングステン酸アンモニウムを混合した。この混合物を１００℃に加熱、乾燥して、乾燥ゲルとし、これを電気炉中、５００℃で３時間焼成して、チタン／タングステン複合酸化物（酸化チタン／酸化タングステン重量比９０：１０）の焼成物を得た。

このチタン／タングステン複合酸化物Ｅの焼成物を粉砕して、粉砕物を得た。この粉砕物を（（株）ダルトン製高速攪拌造粒機ＳＰＧ－２５型を用いて、攪拌羽根２５０ｒｐｍ、高速チョッパ３０００ｒｐｍの条件下、水で５倍希釈した前記ゾルＢを噴霧しながら造粒して、チタン／タングステン複合酸化物顆粒を得た。

次いで、この顆粒に球形整粒機「マルメライザー」にて上記チタン／タングステン複合酸化物Ｅの焼成物の粉砕物と水で４倍希釈した前記ゾルＢを噴霧しながら、より球状に整粒し、得られた顆粒を実施例１におけると同様にして、粒径が０．１～１．２ｍｍの顆粒を得た。

この顆粒の比表面積は６９m^2／ｇであり、細孔容積は０．２ｍＬ/ｇであり、タップ密度は１．２０ｇ/ｍＬであり、摩耗率は０．５％であった。

この顆粒を熱分解触媒として用いて、実施例１と同様にして、ポリエチレン樹脂がすべて熱分解されて、ガス化するまでの時間を測定したところ、５分であった。

比較例１

実施例１と同様にして、粒径が１．２mm以上の酸化チタンの顆粒を得た。実施例１と同様にして、上記酸化チタンの顆粒を熱分解触媒として用いて、ポリエチレン樹脂がすべて熱分解されて、ガス化するまでの時間を測定したところ、１６分であった。

比較例２

実施例１と同様にして、粒径が０．１mm以下の酸化チタンの顆粒を得た。この酸化チタンの顆粒を熱分解触媒として用いて、実施例１と同様にして、ポリエチレン樹脂がすべて熱分解されて、ガス化するまでの時間を測定したところ、１０分であった。触媒性能の試験の後、装置内に残留した顆粒は、重量が５０ｇから４０ｇに減少していた。

比較例３

実施例１において得られた酸化チタン顆粒を篩分けして、粒径０．１mm以下の顆粒と粒径０．１～０．５mmの顆粒を調製し、前者２０重量％と後者８０重量％からなる酸化チタン顆粒を調製した。

別に、実施例３におけると同様にして、上記０．１～０．５mmの酸化チタン顆粒の一部を転動造粒機「マルメライザー」にて実施例１で得られた酸化チタンＣの粉砕物と水で４倍希釈した前記ゾルＢを噴霧しながら、より球状に整粒し、得られた粒子を篩分けして、粒径０．５～１．２mmの顆粒４０重量％と粒径１．２～２．１８mmの顆粒６０重量％とからなる酸化チタン顆粒を得た。

このように分級したそれぞれの酸化チタン顆粒を用いて、粒径０．１mm以下の顆粒が２０重量％と、粒径０．１mm以上、１．２mm以下の顆粒５０重量％と、粒径１．２mm以上、２．１８mm以下の顆粒３０重量％とからなる酸化チタン顆粒を調製した。この顆粒の比表面積は６２m^2／ｇであり、細孔容積は０．１６mL/ｇであり、タップ密度は１．２０g/mLであった。

この酸化チタンの顆粒を熱分解触媒として用いて、実施例１と同様にして、ポリエチレ

ン樹脂がすべて熱分解されて、ガス化するまでの時間を測定したところ、１５分であった。この熱分解の後、装置内に残留している顆粒層を観察したところ、粒径の大きい顆粒が層の上部に偏在しており、粒径の小さい顆粒から分離していることが確認された。

比較例４

前記チタン水酸化物のスラリーＡを１００℃で加熱、乾燥し、電気炉中にて５００℃で３時間焼成し、粉砕処理して、酸化チタンＤの粉砕物を得た。この酸化チタンＤの粉砕物７０重量部と前記酸化チタンＣの粉砕物３０重量部を混合し、ガス分解効率の向上を目的として、細孔容積を増加させるめに細孔付与剤として、上記酸化チタンＤの粉砕物と酸化チタンＣの粉砕物の合計量１００重量部に対して、メラミン樹脂１５重量部を加えた。

このような酸化チタンの粉砕物とメラミン樹脂の混合物を（（株）ダルトン製高速攪拌造粒機ＳＰＧ－２５型を用いて、攪拌羽根２５０ｒｐｍ、高速チョッパ３０００ｒｐｍの条件下、水で５倍希釈した前記ゾルＢを噴霧しながら造粒して、酸化チタン粒子を得た。

この酸化チタン粒子を１００℃で３時間乾燥し、次いで、６００℃で焼成した後、目開き１．１９mmと０．１０４mmの篩で篩分けして、粒径が０．1～１．２mmの範囲にある顆粒を得た。この酸化チタン顆粒は比表面積６２m^2／ｇ、細孔容積０．３３mL／ｇ、タップ密度１．０１ｇ／mL、摩耗率３．５％であった。

この酸化チタン顆粒を熱分解触媒として用いて、実施例１と同様にして、ポリエチレン樹脂がすべて熱分解されて、ガス化するまでの時間を測定したところ、１２分であった。この触媒性能の試験の後、装置内に残留した顆粒は、重量が５０ｇから３８ｇに減少していた。

比較例５

実施例３で得られた酸化チタン顆粒を水で４倍希釈した前記ゾルＢに浸漬し、乾燥した後、再度、浸漬し、乾燥した後、電気炉中４５０℃で焼成し、前述したように篩分けして、粒径が０．１～１．２mmの顆粒を得た。得られた顆粒は比表面積６６m^2／ｇ、水銀圧入法による細孔容積０．０８mL／ｇ、タップ密度１．１７ｇ／mL、磨耗率０．４％であった。

この酸化チタンの顆粒を熱分解触媒として用いて、実施例１と同様にして、ポリエチレ

ン樹脂がすべて熱分解されて、ガス化するまでの時間を測定したところ、１５分であった。

比較例６

実施例１において、アルミナの粉砕粉を（（株）ダルトン製高速攪拌造粒機ＳＰＧ－２５型を用いて、攪拌羽根２５０ｒｐｍ、高速チョッパ３０００ｒｐｍの条件下、水で５倍希釈したアルミナゾルを噴霧しながら造粒して、アルミナ粒子を得た。このアルミナ粒子を１００℃で３時間乾燥し、次いで、６００℃で焼成し、目開き１．１９ｍｍと０．１０４ｍｍの篩で篩分けして、粒径が０．1～１．２ｍｍの範囲にあるアルミナ顆粒を得た。

このアルミナ顆粒を熱分解触媒として用いて、実施例１と同様にして、ポリエチレン樹脂の熱分解を試みたが、ポリエチレン樹脂は全く分解しなかった。

請 求 の 範 囲

1． 酸化チタン、チタン／ニオブ複合酸化物、チタン／ケイ素複合酸化物、ケイ素とタングステンから選ばれる少なくとも１種とチタンとの複合酸化物、ケイ素とモリブデンから選ばれる少なくとも１種とチタンとの複合酸化物、チタン／アルミニウム複合酸化物、酸化ジルコニウム、チタン／ジルコニウム複合酸化物及びチタン含有ペロブスカイト化合物から選ばれる少なくとも１種の無機酸化物からなり、粒径が０．１～１．２mmの範囲にあり、細孔容積が０．１～０．３mL／gの範囲にあり、タップ密度が１．０５～１．４g／mLの範囲にあり、磨耗率が２重量％以下である球状の顆粒からなることを特徴とする有機物を熱分解するための触媒。

2． 酸化チタン、チタン／ニオブ複合酸化物、チタン／ケイ素複合酸化物、ケイ素とタングステンから選ばれる少なくとも１種とチタンとの複合酸化物、ケイ素とモリブデンから選ばれる少なくとも１種とチタンとの複合酸化物、チタン／アルミニウム複合酸化物、酸化ジルコニウム、チタン／ジルコニウム複合酸化物及びチタン含有ペロブスカイト化合物から選ばれる少なくとも１種の無機酸化物の顆粒からなり、有機物を熱分解するための触媒であって、上記無機酸化物の顆粒がその無機酸化物の粉砕物をチタニアゾル、シリカゾル、アルミナゾル及びジルコニアゾルから選ばれる少なくとも１種のゾルの存在下に攪拌造粒して球状の顆粒とした後、４００～８５０℃の範囲の温度で焼成し、篩分けすることによって得られる粒径が０．１～１．２mmの範囲にあり、細孔容積が０．１～０．３mL／gの範囲にあり、タップ密度が１．０５～ １．４g／mLの範囲にあり、磨耗率が２重量％以下である球状の顆粒であることを特徴とする有機物を熱分解するための触媒。

3． 酸化チタン、チタン／ニオブ複合酸化物、チタン／ケイ素複合酸化物、ケイ素とタングステンから選ばれる少なくとも１種とチタンとの複合酸化物、ケイ素とモリブデンから選ばれる少なくとも１種とチタンとの複合酸化物、チタン／アルミニウム複合酸化物、酸化ジルコニウム、チタン／ジルコニウム複合酸化物及びチタン含有ペロブスカイト化合物から選ばれる少なくとも１種の無機酸化物の顆粒からなる触媒であって、その触媒と共に有機物を攪拌しながら加熱して、その有機物を熱分解し、ガス化するための触媒であっ

て、上記無機酸化物の顆粒がその無機酸化物の粉砕物をチタニアゾル、シリカゾル、アルミナゾル及びジルコニアゾルから選ばれる少なくとも１種のゾルの存在下に攪拌造粒して球状の顆粒とした後、４００～８５０℃の範囲の温度で焼成し、篩分けすることによって得られる粒径が０．１～１．２mmの範囲にあり、細孔容積が０．１～０．３mL／gの範囲にあり、タップ密度が１．０５～１．４g／mLの範囲にあり、磨耗率が２重量%以下である球状の顆粒であることを特徴とする有機物を熱分解するための触媒。

４．　酸化チタン、チタン／ニオブ複合酸化物、チタン／ケイ素複合酸化物、ケイ素とタングステンから選ばれる少なくとも１種とチタンとの複合酸化物、ケイ素とモリブデンから選ばれる少なくとも１種とチタンとの複合酸化物、チタン／アルミニウム複合酸化物、酸化ジルコニウム、チタン／ジルコニウム複合酸化物及びチタン含有ペロブスカイト化合物から選ばれる少なくとも１種の無機酸化物の粉砕物をチタニアゾル、シリカゾル、アルミナゾル及びジルコニアゾルから選ばれる少なくとも１種のゾルの存在下に攪拌造粒して球状の顆粒とした後、この顆粒を上記少なくとも１種の無機酸化物の粉砕物を含む上記少なくとも１種のゾルの存在下に転動造粒と流動層造粒から選ばれる少なくとも１種の方法にて更に造粒した後、４００～８５０℃の範囲の温度で焼成し、篩分けすることによって得られる請求項２又は３に記載の有機物を熱分解するための触媒。

５．　有機物が廃プラスチックである請求項１から４のいずれかに記載の有機物を熱分解するための触媒。

６．　有機物が医療廃棄物に含まれる有機物である請求項１から４のいずれかに記載の有機物を熱分解するための触媒。

７．　酸化チタン、チタン／ニオブ複合酸化物、チタン／ケイ素複合酸化物、ケイ素とタングステンから選ばれる少なくとも１種とチタンとの複合酸化物、ケイ素とモリブデンから選ばれる少なくとも１種とチタンとの複合酸化物、チタン／アルミニウム複合酸化物、酸化ジルコニウム、チタン／ジルコニウム複合酸化物及びチタン含有ペロブスカイト化合物から選ばれる少なくとも１種の無機酸化物からなり、粒径が０．１～１．２mmの範囲

にあり、細孔容積が０．１～０．３ｍＬ／ｇの範囲にあり、タップ密度が１．０５～１．４ｇ／ｍＬの範囲にあり、磨耗率が２重量％以下である球状の顆粒からなる触媒と共に有機物を撹拌しながら加熱して、熱分解し、ガス化することを特徴とする有機物を熱分解するための方法。

８．　酸化チタン、チタン／ニオブ複合酸化物、チタン／ケイ素複合酸化物、ケイ素とタングステンから選ばれる少なくとも１種とチタンとの複合酸化物、ケイ素とモリブデンから選ばれる少なくとも１種とチタンとの複合酸化物、チタン／アルミニウム複合酸化物、酸化ジルコニウム、チタン／ジルコニウム複合酸化物及びチタン含有ペロブスカイト化合物から選ばれる少なくとも１種の無機酸化物の顆粒からなり、上記無機酸化物の顆粒がその無機酸化物の粉砕物をチタニアゾル、シリカゾル、アルミナゾル及びジルコニアゾルから選ばれる少なくとも１種のゾルの存在下に撹拌造粒して球状の顆粒とした後、４００～８５０℃の範囲の温度で焼成し、篩分けすることによって得られる粒径が０．１～１．２ｍｍの範囲にあり、細孔容積が０．１～０．３ｍＬ／ｇの範囲にあり、タップ密度が１．０５～１．４ｇ／ｍＬの範囲にあり、磨耗率が２重量％以下である球状の顆粒である触媒と共に有機物を撹拌しながら加熱して、熱分解し、ガス化することを特徴とする有機物を熱分解するための方法。

９．　請求項７又は８に記載の有機物を熱分解するための方法において、触媒が酸化チタン、チタン／ニオブ複合酸化物、チタン／ケイ素複合酸化物、ケイ素とタングステンから選ばれる少なくとも１種とチタンとの複合酸化物、ケイ素とモリブデンから選ばれる少なくとも１種とチタンとの複合酸化物、チタン／アルミニウム複合酸化物、酸化ジルコニウム、チタン／ジルコニウム複合酸化物及びチタン含有ペロブスカイト化合物から選ばれる少なくとも１種の無機酸化物の粉砕物をチタニアゾル、シリカゾル、アルミナゾル及びジルコニアゾルから選ばれる少なくとも１種のゾルの存在下に撹拌造粒して球状の顆粒とした後、この顆粒を上記少なくとも１種の無機酸化物の粉砕物を含む上記少なくとも１種のゾルの存在下に転動造粒と流動層造粒から選ばれる少なくとも１種の方法にて更に造粒した後、４００～８５０℃の範囲の温度で焼成し、篩分けすることによって得られるものである有機物を熱分解するための方法。

１０．　有機物が廃プラスチックである請求項７から９のいずれかに記載の有機物を熱分解するための方法。

１１．　有機物が医療廃棄物に含まれる有機物である請求項７から９のいずれかに記載の有機物を熱分解するための方法。

１２．　担体ガスの流通下に有機物を触媒と共に加熱する請求項７から１１のいずれかに記載の有機物を熱分解するための方法。

１３．　酸化チタン、チタン／ニオブ複合酸化物、チタン／ケイ素複合酸化物、ケイ素とタングステンから選ばれる少なくとも１種とチタンとの複合酸化物、ケイ素とモリブデンから選ばれる少なくとも１種とチタンとの複合酸化物、チタン／アルミニウム複合酸化物、酸化ジルコニウム、チタン／ジルコニウム複合酸化物及びチタン含有ペロブスカイト化合物から選ばれる少なくとも１種の無機酸化物の粉砕物をチタニアゾル、シリカゾル、アルミナゾル及びジルコニアゾルから選ばれる少なくとも１種のゾルの存在下に攪拌造粒して球状の顆粒とした後、４００～８５０℃の範囲の温度で焼成し、この後、篩分けによって粒径を０．１～１．２ｍｍの範囲とすることを特徴とする細孔容積が０．１～０．３ｍＬ／ｇの範囲にあり、タップ密度が１．０５～１．４ｇ／ｍＬの範囲にあり、磨耗率が２重量％以下である球状の顆粒からなり、有機物を熱分解するための触媒を製造する方法。

１４．　酸化チタン、チタン／ニオブ複合酸化物、チタン／ケイ素複合酸化物、ケイ素とタングステンから選ばれる少なくとも１種とチタンとの複合酸化物、ケイ素とモリブデンから選ばれる少なくとも１種とチタンとの複合酸化物、チタン／アルミニウム複合酸化物、酸化ジルコニウム、チタン／ジルコニウム複合酸化物及びチタン含有ペロブスカイト化合物から選ばれる少なくとも１種の無機酸化物の粉砕物をチタニアゾル、シリカゾル、アルミナゾル及びジルコニアゾルから選ばれる少なくとも１種のゾルの存在下に攪拌造粒して球状の顆粒とし、次いで、この顆粒を上記少なくとも１種の無機酸化物の粉砕物を含む上記少なくとも１種のゾルの存在下に転動造粒と流動層造粒から選ばれる少なくとも１種の

方法にて更に造粒した後、４００～８５０℃の範囲の温度で焼成し、篩分けする請求項１３に記載の有機物を熱分解するための触媒を製造する方法。

図1

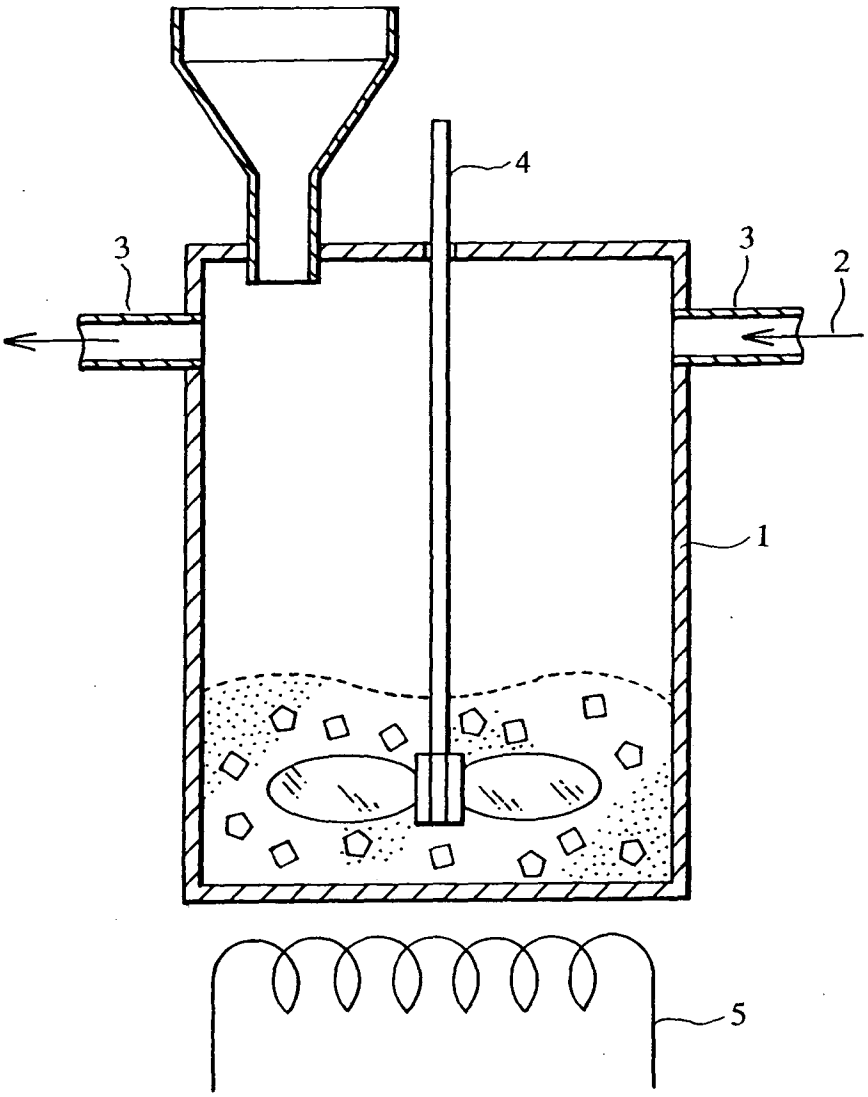
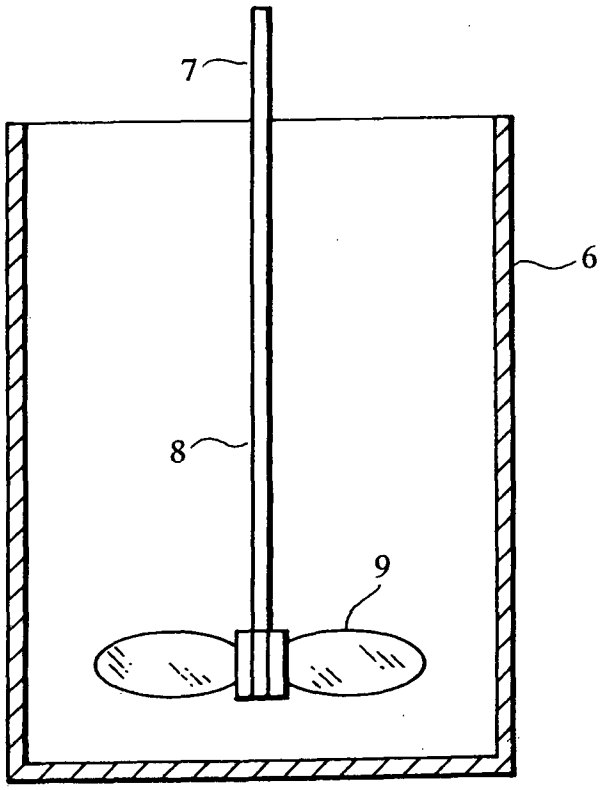


図2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/064689

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J21/06(2006.01)i, *B01J23/30*(2006.01)i, *B01J35/10*(2006.01)i, *B01J37/00*(2006.01)i, *B01J37/04*(2006.01)i, *B01J37/08*(2006.01)i, *C08J11/16*(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)
B01J21/06, B01J23/30, B01J35/10, B01J37/00, B01J37/04, B01J37/08, C08J11/16

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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 2005-307007 A (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), 04 November 2005 (04.11.2005), claim 1; paragraphs [0013] to [0015]; example 1 (Family: none)	1-14
Y	JP 2005-169293 A (Osada Giken Co., Ltd.), 30 June 2005 (30.06.2005), paragraphs [0013], [0014]; example 1 & CN 1636642 A	1-14
Y	JP 2003-528937 A (Li XING), 30 September 2003 (30.09.2003), claims 1, 4; example 1 & WO 2001/005908 A1 & CN 2408118 Y & AU 5801500 A & BR 12623 A & CA 2379529 A	1-14

☒ 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	Date of mailing of the international search report
11 November, 2009 (11.11.09)	24 November, 2009 (24.11.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/064689

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 53-44431 B2 (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), 29 November 1978 (29.11.1978), claims; column 2, line 22 to column 3, line 12; column 3, lines 33 to 34; example 3 & US 4113660 A & GB 1541928 A & DE 2658569 A & FR 2336177 A & NL 7614291 A	2-4,6,8,9, 11,13,14
Y	JP 59-35026 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 25 February 1984 (25.02.1984), claims (Family: none)	2-4,6,8,9, 11,13,14
Y	JP 9-52052 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 25 February 1997 (25.02.1997), paragraph [0020]; examples (Family: none)	2-4,6,8,9, 11,13,14
Y	JP 64-45726 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 20 February 1989 (20.02.1989), claims; page 3, upper right column, lines 9 to 15; example 1 (Family: none)	2-4,6,8,9, 11,13,14
Y	WO 2007/122967 A1 (Kusatsu Electric Co., Ltd.), 01 November 2007 (01.11.2007), examples 5 to 7 & US 2007/0249887 A1 & US 2008/0099323 A1 & EP 1847313 A1 & EP 1918032 A2 & CA 2649510 A & KR 10-2009-0025212 A	6,11
Y	JP 2005-139440 A (Hitoshi MIZUGUCHI), 02 June 2005 (02.06.2005), claims; examples; table 1 (Family: none)	6,11
A	JP 5-192583 A (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 03 August 1993 (03.08.1993), entire text & US 5348987 A & EP 552715 B1 & DE 69310942 T & AT 153558 T	1-14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０６４６８９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J21/06(2006.01)i, B01J23/30(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i, B01J37/00(2006.01)i, B01J37/04(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, C08J11/16(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J21/06, B01J23/30, B01J35/10, B01J37/00, B01J37/04, B01J37/08, C08J11/16

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	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９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 2005-307007 A (堺化学工業株式会社) 2005.11.04, 請求項１、【００１３】－【００１５】、実施例１（ファミリーなし）	1-14
Y	JP 2005-169293 A (オサダ技研株式会社) 2005.06.30, 【００１３】、【００１４】、実施例１ & CN 1636642 A	1-14
Y	JP 2003-528937 A (リー・シン) 2003.09.30, 請求項１，４、実施例１ & WO 2001/005908 A1 & CN 2408118 Y & AU 5801500 A & BR 12623 A & CA 2379529 A	1-14

☑　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 １１．１１．２００９	国際調査報告の発送日 ２４．１１．２００９
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｇ　４４８８ 佐藤　健史 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

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
Y	JP 53-44431 B2 (堺化学工業株式会社) 1978.11.29, 特許請求の範囲、第２欄第２２行－第３欄第１２行、第３欄第３３行－３４行、実施例３ & US 4113660 A & GB 1541928 A & DE 2658569 A & FR 2336177 A & NL 7614291 A	2-4,6,8,9,11,13,14
Y	JP 59-35026 A (三菱重工業株式会社) 1984.02.25, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	2-4,6,8,9,11,13,14
Y	JP 9-52052 A (三菱製紙株式会社) 1997.02.25, 【００２０】、実施例 (ファミリーなし)	2-4,6,8,9,11,13,14
Y	JP 64-45726 A (三菱重工株式会社) 1989.02.20, 特許請求の範囲、第３頁右上欄第９行－１５行、実施例１ (ファミリーなし)	2-4,6,8,9,11,13,14
Y	WO 2007/122967 A1 (草津電機株式会社) 2007.11.01, 実施例５－７ & US 2007/0249887 A1 & US 2008/0099323 A1 & EP 1847313 A1 & EP 1918032 A2 & CA 2649510 A & KR 10-2009-0025212 A	6,11
Y	JP 2005-139440 A (水口仁) 2005.06.02, 特許請求の範囲、実施例、表１ (ファミリーなし)	6,11
A	JP 5-192583 A (バブコック日立株式会社) 1993.08.03, 全文 & US 5348987 A & EP 552715 B1 & DE 69310942 T & AT 153558 T	1-14