

(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
2016年6月16日(16.06.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/092931 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 53/86 (2006.01) F23G 7/07 (2006.01)
B01J 23/68 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/076322
- (22) 国際出願日: 2015年9月16日(16.09.2015)
- (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 2014-251062 2014年12月11日(11.12.2014) JP
- (71) 出願人: 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目1番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 勝木 将利 (KATSUKI, Masatoshi); 〒1088215 東京都港区港南二丁目1番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 藤井 秀治 (FUJII, Shuichi); 〒1088215 東京都港区港南二丁目1番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 西澤 和樹 (NISHIZAWA, Kazuki); 〒1088215 東京都港区港南二丁目1番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 誠真 I P 特許業務法人 (SEISHIN IP PATENT FIRM, P.C.); 〒1080073 東京都港区三田三丁

目 1 3 番 1 6 号 三 田 4 3 M T ビ ル 1 3 階
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, BN, 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

[続葉有]

(54) Title: EXHAUST GAS TREATMENT DEVICE, GAS TURBINE COMBINED CYCLE POWER GENERATION SYSTEM, GAS ENGINE POWER GENERATION SYSTEM, AND EXHAUST GAS TREATMENT METHOD

(54) 発明の名称: 排ガス処理装置、ガスタービンコンバインドサイクル発電システム、ガスエンジン発電システム及び排ガス処理方法

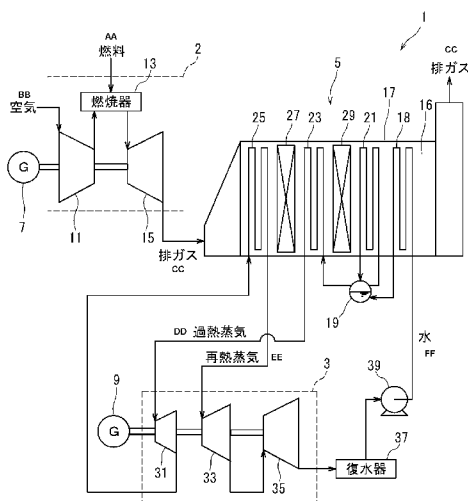


FIG. 1
13 Combustor
37 Condenser
AA Fuel
BB Air
CC Exhaust gas
DD Superheated steam
EE Reheated steam
FF Water

(57) Abstract: This exhaust gas treatment device which is capable of treating the exhaust gas of a gas turbine or a gas engine is provided with a catalyst for exhaust gas treatment, said catalyst being composed of a perovskite composite oxide that contains at least Ag and Dy in the A-site, while containing at least Mn in the B-site.

(57) 要約: ガスタービン又はガスエンジンの排ガスを処理可能な排ガス処理装置は、Aサイトに少なくともAg及びDyを含み且つBサイトに少なくともMnを含むペロブスカイト型複合酸化物からなる排ガス処理用触媒を備える。



— 補正された請求の範囲（条約第 19 条(1)）

明 細 書

発明の名称：

排ガス処理装置、ガスタービンコンバインドサイクル発電システム、ガスエンジン発電システム及び排ガス処理方法

技術分野

[0001] 本開示は、排ガス処理装置、ガスタービンコンバインドサイクル発電システム、ガスエンジン発電システム及び排ガス処理方法に関する。

背景技術

[0002] 特許文献 1 に記載されているように、ガスタービンやガスエンジンの排ガス中から、燃料の未燃焼生成物であるアルデヒド類、主にホルムアルデヒドを酸化除去するための触媒として、アルミナに Pt を担持したものが用いられている。

[0003] 一方、内燃機関の排ガス中に含まれるパティキュレートや高沸点の炭化水素等の含有物を酸化する酸化触媒として、特許文献 1 は、一般式： $Y_{1-x}Ag_xMnO_3$ ($0.01 \leq x \leq 0.15$) で表される組成を有する酸化触媒を開示している。

[0004] 同様に、内燃機関の排ガス中に含まれるパティキュレートを酸化する酸化触媒として、特許文献 3 は、一般式： $Y_{0.95}Ag_{0.05}MnO_3$ で表される組成を有する複合金属酸化物と、酸化ジルコニウムの混合物の多孔質体からなる触媒を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2005-319393 号公報

特許文献2：特許第 4689574 号公報

特許文献3：特許第 5095538 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] アルミナにPtが担持されている触媒は、Ptの価格が高いために高価であり、ホルムアルデヒド等のVOC（揮発性有機化合物）を除去可能な他の触媒の開発が望まれている。

この点、特許文献2や特許文献3には、Y及びAgを含む複合酸化物のホルムアルデヒドの除去性能について何ら記載がない。

本発明の少なくとも一実施形態の目的は、VOCの除去性能に優れた排ガス処理装置、ガスタービンコンバインドサイクル発電システム、ガスエンジン発電システム及び排ガス処理方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、VOC、特にホルムアルデヒドの酸化性能に優れた新規な排ガス処理用触媒を開発すべく種々検討を重ね、Aサイトの元素としてAg（銀）及びDy（ジスプロシウム）が有望であるとの知見を得て、本発明に想到した。

[0008] （１）本発明の少なくとも一実施形態に係る排ガス処理装置は、ガスタービン又はガスエンジンの排ガスを処理可能な排ガス処理装置であって、

Aサイトに少なくともAg及びDyを含み且つBサイトに少なくともMnを含むペロブスカイト型複合酸化物からなる排ガス処理用触媒を備える。

[0009] 上記構成（１）の排ガス処理装置は、Aサイトに少なくともAg及びDyを含み且つBサイトに少なくともMnを含むペロブスカイト型複合酸化物からなる排ガス処理用触媒を有するので、ホルムアルデヒド等のVOCの酸化除去性能に優れている。

特に、Aサイトに少なくともAg及びDyを含み且つBサイトに少なくともMnを含むペロブスカイト型複合酸化物は、アルミナにPtが担持された触媒よりも、低温でのVOC除去性能に優れており、上記構成（１）の排ガス処理装置によれば、排ガスが低温でもVOCを効率的に除去することができる。このため、ガスタービンやガスエンジンの起動時に従来よりも効率的にVOCを除去することができる。

[0010] 一方、A g も貴金属ではあるが、A g の価格はP t に比べて低く、70分の1程度である。このため、上記構成(1)の排ガス処理装置は、貴金属としてP t を主に含む排ガス処理装置よりも安価である。特に、ガスタービンやガスエンジンが発電用の大型のものである場合、排ガス処理装置は多量の貴金属を必要とするため、貴金属としてP t ではなくA g を用いることの価格メリットは極めて大きい。

[0011] (2) 幾つかの実施形態では、上記構成(1)において、

前記排ガス処理装置は、前記ガスタービンの排ガスの熱を回収可能な熱交換器を更に備える。

上記構成(2)によれば、熱交換器によって排ガスの熱を回収することで、排ガスの熱を有効に活用することができる。特に、Aサイトに少なくともA g 及びD y を含み且つBサイトに少なくともM n を含むペロブスカイト型複合酸化物は優れた低温活性を有するので、排ガス処理用触媒よりも上流の熱交換器での排ガスの温度低下が従来よりも大きくてもよい。従って、高温の排ガスを利用して高効率で蒸気を加熱しながら、低温になった排ガスからV O C を効率的に除去することができる。

[0012] (3) 幾つかの実施形態では、上記構成(1)又は(2)において、

前記ペロブスカイト型複合酸化物は、一般式： $A g_{\alpha} D y_{1-\alpha} M n O_3$ ($0.01 \leq \alpha \leq 0.20$) で表される組成を有する。

[0013] (4) 幾つかの実施形態では、上記構成(3)において、

前記ペロブスカイト型複合酸化物は、一般式： $A g_{0.12} D y_{0.88} M n O_3$ で表される組成を有する。

[0014] (5) 本発明の少なくとも一実施形態に係るガスタービンコンバインドサイクル発電システムは、

ガスタービンと、

蒸気タービンと、

前記ガスタービン及び前記蒸気タービンの動力によって発電可能な少なくとも1つの発電機と、

前記ガスタービンの排ガスを処理可能な排ガス処理装置と、を備え、
前記排ガス処理装置は、

Aサイトに少なくともA g及びD yを含み且つBサイトに少なくともM nを含むペロブスカイト型複合酸化物からなる排ガス処理用触媒と、

前記排ガスの流れ方向にて前記排ガス処理用触媒よりも上流に配置され、
前記排ガスと前記蒸気タービンに供給される蒸気との間で熱交換を実行可能な熱交換器と、
を有する。

[0015] 上記構成（５）のガスタービンコンバインドサイクル発電システムでは、
排ガス処理装置によって排ガス中のV O Cが除去される一方で、排ガスの熱
を蒸気に与えることで、蒸気タービンの動力を利用して発電することができる。

特に、排ガス処理装置は、ペロブスカイト型複合酸化物が優れた低温活性
を有するので、ガスタービンコンバインドサイクル発電システムの起動時に
排ガスが低温であってもV O Cを効率的に除去することができる。また、A
サイトに少なくともA g及びD yを含み且つBサイトに少なくともM nを含
むペロブスカイト型複合酸化物は優れた低温活性を有するので、排ガスの流
れ方向にて排ガス処理用触媒よりも上流の熱交換器での排ガスの温度低下が
従来よりも大きくてもよい。従って、高温の排ガスを利用して高効率で蒸気
を加熱しながら、低温になった排ガスからV O Cを効率的に除去することが
できる。

この結果、上記構成（５）のガスタービンコンバインドサイクル発電シス
テムは、排ガス処理装置から排出される排ガスに含まれるV O Cが少ないの
と同時に熱効率が高く、環境に優しい。

[0016] （６）本発明の少なくとも一実施形態に係るガスエンジン発電システムは、
ガスエンジンと、
前記ガスエンジンの動力によって発電可能な発電機と、
前記ガスエンジンに供給される空気を圧縮可能なターボチャージャと、

前記ガスエンジンの排ガスを処理可能な排ガス処理装置と、を備え、

前記排ガス処理装置は、Aサイトに少なくともA g及びD yを含み且つBサイトに少なくともM nを含むペロブスカイト型複合酸化物からなる排ガス処理用触媒を有し、

前記ターボチャージャの排気タービンは、前記ガスエンジンと前記排ガス処理装置との間を延びる排ガス流路に配置されている。

[0017] 上記構成（6）のガスエンジン発電システムでは、排ガス処理装置によって排ガス中のV O Cが除去される。特に、ペロブスカイト型複合酸化物が優れた低温活性を有するので、ガスエンジン発電システムの起動時に排ガスが低温であってもV O Cを効率的に除去することができる。一方、Aサイトに少なくともA g及びD yを含み且つBサイトに少なくともM nを含むペロブスカイト型複合酸化物は優れた低温活性を有するので、ターボチャージャでの排ガスの温度低下が従来よりも大きくなってよい。従って、高温の排ガスの熱エネルギーをターボチャージャで動力に効率的に変換しながら、低温になった排ガスからV O Cを効率的に除去することができる。

この結果、上記構成（6）のガスエンジン発電システムは、排ガス処理装置から排出される排ガスに含まれるV O Cが少ないのと同時に熱効率が高く、環境に優しい。

[0018] （7）本発明の少なくとも一実施形態に係る排ガス処理方法は、

ガスタービン又はガスエンジンから排出された排ガスを、Aサイトに少なくともA g及びD yを含み且つBサイトに少なくともM nを含むペロブスカイト型複合酸化物からなる排ガス処理用触媒に対し接触させる排ガス処理工程を備える。

[0019] 上記構成（7）の排ガス処理方法は、Aサイトに少なくともA g及びD yを含み且つBサイトに少なくともM nを含むペロブスカイト型複合酸化物からなる排ガス処理用触媒に排ガスを接触させるので、ホルムアルデヒド等のV O Cの酸化除去性能に優れている。

特に、Aサイトに少なくともA g及びD yを含み且つBサイトに少なくと

もMnを含むペロブスカイト型複合酸化物は、アルミナにPtが担持された触媒よりも、低温でのVOC除去性能に優れており、上記構成（7）の排ガス処理方法によれば、排ガスが低温でもVOCを効率的に除去することができる。このため、ガスタービンやガスエンジンの起動時に従来よりも効率的にVOCを除去することができる。

[0020] （8）幾つかの実施形態では、上記構成（7）において、

排ガス処理方法は、前記排ガス処理工程の前に、前記ガスタービンから排出された排ガスを熱交換器に接触させて前記排ガスの熱を回収する熱交換工程を更に備える。

上記構成（8）の排ガス処理方法では、Aサイトに少なくともAg及びDyを含み且つBサイトに少なくともMnを含むペロブスカイト型複合酸化物は優れた低温活性を有するので、熱交換工程での排ガスの温度低下が従来よりも大きくてもよい。従って、上記構成（8）の排ガス処理方法によれば、高温の排ガスから高効率に熱を回収しながら、低温になった排ガスからVOCを効率的に除去することができる。

[0021] （9）幾つかの実施形態では、上記構成（7）において、

排ガス処理方法は、前記排ガス処理工程の前に、前記ガスエンジンから排出された排ガスによりターボチャージャの排気タービンを回転させ、前記ターボチャージャのコンプレッサにより前記ガスエンジンに供給される空気を圧縮する過給工程を更に備える。

上記構成（9）の排ガス処理方法では、Aサイトに少なくともAg及びDyを含み且つBサイトに少なくともMnを含むペロブスカイト型複合酸化物は優れた低温活性を有するので、過給工程での排ガスの温度低下が従来よりも大きくてもよい。従って、上記構成（9）の排ガス処理方法によれば、高温の排ガスの熱エネルギーをターボチャージャで動力に効率的に変換しながら、低温になった排ガスからVOCを効率的に除去することができる。

発明の効果

[0022] 本発明の幾つかの実施形態によれば、VOCの除去性能に優れた排ガス処

理装置、ガスタービンコンバインドサイクル発電システム、ガスエンジン発電システム及び排ガス処理方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明の一実施形態に係るG T C C発電システムの構成を概略的に示す図である。

[図2]図1のG T C C発電システムの排熱回収ボイラにて行われる排ガス処理方法の手順の一例を概略的に示すフローチャートである。

[図3]本発明の一実施形態に係るガスエンジン発電システムの構成を概略的に示す図である。

[図4]図3のガスエンジン発電システムにて行われる排ガス処理方法の手順の一例を概略的に示すフローチャートである。

[図5]ペロブスカイト型複合酸化物の製造方法の手順の一例を概略的に示すフローチャートである。

[図6]実施例及び比較例におけるH C H O除去率の温度依存性を示すグラフである。

[図7]実施例及び比較例におけるN O₂生成率の温度依存性を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、添付図面を参照して本発明の幾つかの実施形態について説明する。ただし、実施形態として記載されている又は図面に示されている構成部品の寸法、材質、形状、その相対的配置等は、本発明の範囲をこれに限定する趣旨ではなく、単なる説明例にすぎない。

例えば、「ある方向に」、「ある方向に沿って」、「平行」、「直交」、「中心」、「同心」或いは「同軸」等の相対的或いは絶対的な配置を表す表現は、厳密にそのような配置を表すのみならず、公差、若しくは、同じ機能が得られる程度の角度や距離をもって相対的に変位している状態も表すものとする。

例えば、「同一」、「等しい」及び「均質」等の物事が等しい状態である

ことを表す表現は、厳密に等しい状態を表すのみならず、公差、若しくは、同じ機能が得られる程度の差が存在している状態も表すものとする。

例えば、四角形状や円筒形状等の形状を表す表現は、幾何学的に厳密な意味での四角形状や円筒形状等の形状を表すのみならず、同じ効果が得られる範囲で、凹凸部や面取り部等を含む形状も表すものとする。

一方、一の構成要素を「備える」、「具える」、「具備する」、「含む」、又は、「有する」という表現は、他の構成要素の存在を除外する排他的な表現ではない。

[0025] 図1は、本発明の一実施形態に係るGTCC（ガスタービンコンバインドサイクル）発電システムの構成を概略的に示す図である。

GTCC発電システム1は、複合発電システムであり、ガスタービン2と、蒸気タービン3と、排熱回収ボイラ5と、発電機7、9とを備える。

GTCC発電システムは事業用であっても、自家用であってもよい。

[0026] ガスタービン2は、圧縮機11と、燃焼器13と、タービン15とを備える。圧縮機11は、タービン15の出力の一部を利用して空気を圧縮し、圧縮された空気が燃焼器13に供給される。燃焼器13には圧縮空気と燃料が供給され、燃料が燃焼させられる。燃料の燃焼により発生した燃焼ガスは、タービン15に供給され、燃焼ガスを利用してタービン15が動力を出力する。タービン15は、発電機7に接続され、タービン15の動力の一部を利用して発電機7が発電する。

[0027] タービン15で仕事をした燃焼ガス（以下、排ガスともいう）は、排熱回収ボイラ5に供給される。排熱回収ボイラ5は、排ガスを処理して浄化するための排ガス処理装置であると同時に、排ガスの熱（排熱）を利用して、蒸気を発生させる熱交換装置でもある。

例えば、排熱回収ボイラ5は、排ガス流路16を内部に有するハウジング17、エコノマイザ18、ヘッダ19、蒸発器21、過熱器23、及び、再熱器25を有する。エコノマイザ18、蒸発器21、過熱器23及び再熱器25は、排ガス流路16に配置されており、排ガスと水（蒸気）との間で熱

交換を実行する熱交換器である。水は、エコノマイザ 18、蒸発器 21 及び過熱器 23 によって加熱され、これにより過熱蒸気を得られる。

[0028] また、排熱回収ボイラ 5 は、排ガス流路 16 を流れる排ガスを浄化するための排ガス処理装置として、ハウジング 17 内の排ガス流路 16 にそれぞれ配置された酸化触媒装置 27 及び脱硝装置 29 を有する。脱硝装置 29 は、SCR 触媒（選択還元触媒）からなり、排ガスに含まれる NO_x を除去する機能を有する。酸化触媒装置 27 については後述する。

[0029] 排熱回収ボイラ 5 によって生成された過熱蒸気は、蒸気タービン 3 に供給される。蒸気タービン 3 は、発電機 9 に接続されており、蒸気タービン 3 は蒸気を利用して動力を出力し、発電機 9 は蒸気タービン 3 の動力を利用して発電する。

例えば、蒸気タービン 3 は、高圧タービン 31、中圧タービン 33 及び低圧タービン 35 を有し、高圧タービン 31、中圧タービン 33 及び低圧タービン 35 の各々が蒸気を利用して動力を出力する。過熱蒸気は、高圧タービン 31 で仕事をした後、排熱回収ボイラ 5 に一度戻されて再熱器 25 に供給される。再熱器 25 は、蒸気を加熱し、加熱された蒸気が蒸気タービン 3 の中圧タービン 33 に供給される。

[0030] 低圧タービン 35 には、復水器 37 が接続され、蒸気タービン 3 の低圧タービン 35 から排出された蒸気は、復水器 37 によって凝縮させられて水になる。復水器 37 は、復水ポンプ 39 を介して排熱回収ボイラ 5 に接続され、復水ポンプ 39 によって、復水器 37 で得られた水が、排熱回収ボイラ 5 のエコノマイザ 18 に供給される。

[0031] ここで、上述の排熱回収ボイラの酸化触媒装置 27 は、例えば、再熱器 25 と過熱器 23 との間を延びる排ガス流路 16 の部分に配置される。酸化触媒装置 27 は、担体と、担体に保持された触媒（以下、酸化触媒又は排ガス処理用触媒とも称する）とを有し、例えば、担体は、金属製又はセラミックス製のハニカムによって構成されている。

酸化触媒は、A サイトに少なくとも Ag（銀）及び Dy（ジスプロシウム

）を含み且つBサイトに少なくともMn（マンガン）を含むペロブスカイト型複合酸化物からなる。ペロブスカイト型複合酸化物の結晶系が立方晶の場合、Aサイトは単位格子の角に位置し、Bサイトは単位格子の体心に位置し、酸素は単位格子の面心に位置する。ただし、結晶系は立方晶に限定されることはない。

[0032] 上述したG T C C発電システム1の排ガス処理装置である排熱回収ボイラ5は、Aサイトに少なくともAg及びDyを含み且つBサイトに少なくともMnを含むペロブスカイト型複合酸化物からなる排ガス処理用触媒を有するので、ホルムアルデヒド等のVOCの酸化除去性能に優れている。

[0033] 特に、Aサイトに少なくともAg及びDyを含み且つBサイトに少なくともMnを含むペロブスカイト型複合酸化物は、アルミナにPtが担持された触媒よりも、低温でのVOC除去性能に優れており、排熱回収ボイラ5によれば、排ガスが低温でもVOCを効率的に除去することができる。このため、ガスタービン2の起動時に従来よりも効率的にVOCを除去することができる。

[0034] 一方、Agも貴金属ではあるが、Agの価格はPtに比べて低く、70分の1程度である。このため、排熱回収ボイラ5は、貴金属としてPtを主に含む排ガス処理装置よりも安価である。特に、ガスタービン2が発電用の大型のものである場合、排熱回収ボイラ5は多量の貴金属を必要とするため、貴金属としてPtではなくAgを用いることの価格メリットは極めて大きい。

[0035] また、上述した排熱回収ボイラ5は、熱交換器によって排ガスの熱を回収することで、排ガスの熱を有効に活用することができる。特に、Aサイトに少なくともAg及びDyを含み且つBサイトに少なくともMnを含むペロブスカイト型複合酸化物は優れた低温活性を有するので、排ガスの流れ方向にて酸化触媒装置27よりも上流の熱交換器での排ガスの温度低下が従来よりも大きくてもよい。従って、高温の排ガスを利用して高効率で蒸気を加熱しながら、低温になった排ガスからVOCを効率的に除去することができる。

この結果、G T C C 発電システム 1 は、排熱回収ボイラ 5 から排出される排ガスに含まれる V O C が少ないのと同時に熱効率が高く、環境に優しい。

[0036] なお、図 1 の排熱回収ボイラ 5 では、再熱器 2 5 と過熱器 2 3 との間を延びる排ガス流路 1 6 の部分に酸化触媒装置 2 7 が配置されているが、過熱器 2 3 と蒸発器 2 1 との間を延びる排ガス流路 1 6 の部分に酸化触媒装置 2 7 が配置されていてもよい。

[0037] ここで、図 2 は、図 1 の G T C C 発電システム 1 の排熱回収ボイラ 5 に行われる排ガス処理方法の手順の一例を概略的に示すフローチャートである。

図 2 に示したように、排ガス処理方法は、熱交換器としての再熱器 2 5 に排ガスを接触させて排ガスの熱を回収する熱交換工程 S 1 と、熱交換工程 S 1 の後に A サイトに少なくとも A g 及び D y を含み且つ B サイトに少なくとも M n を含むペロブスカイト型複合酸化物からなる排ガス処理用触媒に対し排ガスを接触させる排ガス処理工程 S 3 とを有する。

[0038] 上述した排ガス処理方法は、A サイトに少なくとも A g 及び D y を含み且つ B サイトに少なくとも M n を含むペロブスカイト型複合酸化物からなる排ガス処理用触媒に排ガスを接触させるので、ホルムアルデヒド等の V O C の酸化除去性能に優れている。

特に、A サイトに少なくとも A g 及び D y を含み且つ B サイトに少なくとも M n を含むペロブスカイト型複合酸化物は、アルミナに P t が担持された触媒よりも、低温での V O C 除去性能に優れており、上述した排ガス処理方法によれば、排ガスが低温でも V O C を効率的に除去することができる。このため、ガスタービン 2 の起動時に従来よりも効率的に V O C を除去することができる。

[0039] また、上述した排ガス処理方法では、A サイトに少なくとも A g 及び D y を含み且つ B サイトに少なくとも M n を含むペロブスカイト型複合酸化物は優れた低温活性を有するので、熱交換工程 S 1 での排ガスの温度低下が従来よりも大きくてもよい。従って、上述の排ガス処理方法によれば、高温の排

ガスから高効率に熱を回収しながら、低温になった排ガスからVOCを効率的に除去することができる。

[0040] 図3は、本発明の一実施形態に係るガスエンジン発電システムの構成を概略的に示す図である。

図3に示したように、ガスエンジン発電システム50は、ガスエンジン52と、発電機54と、ガスコンプレッサ56と、ターボチャージャ58と、排ガス処理装置60とを備えている。

ガスエンジン52は、例えば天然ガス等のガスを燃料として作動するエンジンであり、シリンダブロック62、シリンダヘッド63及びフライホイール64を有し、フライホイール64に発電機54が接続されている。発電機54は、ガスエンジン52が出力した動力を利用して発電可能である。

[0041] 各シリンダヘッド63の給気入口は、給気枝管65及び給気管66を介して、ターボチャージャ58のコンプレッサ67に接続されている。給気管66には、給気を冷却するための給気冷却器68が介挿されている。従って、コンプレッサ67で圧縮された空気は、給気冷却器68で冷却された後、シリンダヘッド63の給気入口を通じて、シリンダブロック62に設けられたシリンダに供給される。

また、給気枝管65には、ガス供給枝管69を通じてガスコンプレッサ56が接続され、ガスコンプレッサ56によって、燃料ガスがシリンダに供給される。

[0042] 一方、各シリンダヘッド63には、副燃焼室を有する着火装置70が設けられており、副燃焼室には、副室用燃料ガス供給管72を通じて燃料ガスが供給される。着火装置70によって副燃焼室内の燃料ガスが燃焼すると、これを利用してシリンダ内の燃料ガスが燃焼し、シリンダ内のピストンが往復動する。ピストンの往復運動はクランク機構を介して回転運動に変換され、動力として出力される。

[0043] 一方、シリンダヘッド63の排気出口には、排気枝管74がそれぞれ接続され、排気枝管74は排気管75を介して、ターボチャージャ58の排気タ

ービン 76 に接続されている。従って、ガスエンジン 52 の動作中、シリンダから排出された排ガスを利用してターボチャージャ 58 は空気を圧縮可能である。

なお、ターボチャージャ 58 は、排ガスが排気タービン 76 を所定期間迂回することを許容するために、バイパス流路と、バイパス流路に介挿されたウエストゲートバルブ 77 を有していてもよい。

[0044] 排気タービン 76 は、排気出口管 80 を介して排ガス処理装置 60 に接続されており、排気タービン 76 で仕事をした排ガスが、排ガス処理装置 60 に供給される。

[0045] 排ガス処理装置 60 は、排ガス流路 82 を内部に有するハウジング 84 と、排ガス流路 82 に配置された脱硝装置 86 及び酸化触媒装置 88 を有する。脱硝装置 86 及び酸化触媒装置 88 の構成は、G T C C 発電システム 1 の脱硝装置 29 及び酸化触媒装置 27 と実質的に同じである。

[0046] 上述した排ガス処理装置 60 は、A サイトに少なくとも A g 及び D y を含み且つ B サイトに少なくとも M n を含むペロブスカイト型複合酸化物からなる排ガス処理用触媒を有するので、ホルムアルデヒド等の V O C の酸化除去性能に優れている。

特に、A サイトに少なくとも A g 及び D y を含み且つ B サイトに少なくとも M n を含むペロブスカイト型複合酸化物は、アルミナに P t が担持された触媒よりも、低温での V O C 除去性能に優れており、排ガス処理装置 60 によれば、排ガスが低温でも V O C を効率的に除去することができる。このため、ガスエンジン 52 の起動時に従来よりも効率的に V O C を除去することができる。

[0047] 一方、A g も貴金属ではあるが、A g の価格は P t に比べて低く、70 分の 1 程度である。このため、上述の排ガス処理装置 60 は、貴金属として P t を主に含む排ガス処理装置よりも安価である。特に、ガスエンジン 52 が発電用の大型のものである場合、排ガス処理装置 60 は多量の貴金属を必要とするため、貴金属として P t ではなく A g を用いることの価格メリットは

極めて大きい。

[0048] また、上述のガスエンジン発電システム50では、Aサイトに少なくともAg及びDyを含み且つBサイトに少なくともMnを含むペロブスカイト型複合酸化物は優れた低温活性を有するので、ターボチャージャ58での排ガスの温度低下が従来よりも大きくなってよい。従って、高温の排ガスの熱エネルギーをターボチャージャ58で動力に効率的に変換しながら、低温になった排ガスからVOCを効率的に除去することができる。

この結果、上述のガスエンジン発電システム50は、排ガス処理装置60から排出される排ガスに含まれるVOCが少ないのと同時に熱効率が高く、環境に優しい。

[0049] なお、排ガス処理装置60において、排ガスの流れ方向にて脱硝装置86が酸化触媒装置88よりも上流に配置されているが、酸化触媒装置88が脱硝装置86よりも上流に配置されていてもよい。

[0050] ここで、図4は、図3のガスエンジン発電システム50にて行われる排ガス処理方法の手順の一例を概略的に示すフローチャートである。

図2に示したように、排ガス処理方法は、ガスエンジン52から排出された排ガスによりターボチャージャ58の排気タービン76を回転させ、ターボチャージャ58のコンプレッサ67によりガスエンジン52に供給される空気を圧縮する過給工程S5と、排ガスを、Aサイトに少なくともAg及びDyを含み且つBサイトに少なくともMnを含むペロブスカイト型複合酸化物からなる排ガス処理用触媒に対し接触させる排ガス処理工程S7とを有する。

[0051] 上述した排ガス処理方法は、Aサイトに少なくともAg及びDyを含み且つBサイトに少なくともMnを含むペロブスカイト型複合酸化物からなる排ガス処理用触媒に排ガスを接触させるので、ホルムアルデヒド等のVOCの酸化除去性能に優れている。

特に、Aサイトに少なくともAg及びDyを含み且つBサイトに少なくともMnを含むペロブスカイト型複合酸化物は、アルミナにPtが担持された

触媒よりも、低温でのVOC除去性能に優れており、上述した排ガス処理方法によれば、排ガスが低温でもVOCを効率的に除去することができる。このため、ガスエンジン52の起動時に従来よりも効率的にVOCを除去することができる。

[0052] また、上述した排ガス処理方法では、Aサイトに少なくともAg及びDyを含み且つBサイトに少なくともMnを含むペロブスカイト型複合酸化物は優れた低温活性を有するので、過給工程S5での排ガスの温度低下が従来よりも大きくてもよい。従って、上述の排ガス処理方法によれば、高温の排ガスの熱エネルギーをターボチャージャ58で動力に効率的に変換しながら、低温になった排ガスからVOCを効率的に除去することができる。

[0053] 幾つかの実施形態では、ペロブスカイト型複合酸化物は、一般式： $Ag_{\alpha} Dy_{1-\alpha} MnO_3$ ($0.01 \leq \alpha \leq 0.20$) で表される組成を有する。

上述した構成によれば、排ガス処理用触媒は、一般式： $Ag_{\alpha} Dy_{1-\alpha} MnO_3$ ($0.01 \leq \alpha \leq 0.20$) で表される組成を有するペロブスカイト型複合酸化物からなるので、VOC、特にホルムアルデヒドの酸化性能に優れている。

[0054] 幾つかの実施形態では、ペロブスカイト型複合酸化物は、一般式： $Ag_{0.12} Dy_{0.88} MnO_3$ で表される組成を有する。

上述した構成によれば、排ガス処理用触媒は、一般式： $Ag_{0.12} Dy_{0.88} MnO_3$ で表される組成を有するペロブスカイト型複合酸化物からなるので、VOC、特にホルムアルデヒドの酸化性能に優れている。

[0055] 以下、上述したペロブスカイト型複合酸化物の製造方法について説明する。図5は、ペロブスカイト型複合酸化物の製造方法の手順の一例を概略的に示すフローチャートである。

図5に示したように、ペロブスカイト型複合酸化物の製造方法は、原料準備工程S10と、原料混合グリシン添加工程S12と、溶解工程S14と、濃縮工程S16と、乾燥工程S18と、混合工程S20と、焼成工程S22とを有する。

[0056] 原料準備工程 S 1 0 では、原料が準備される。すなわち、A サイトを構成する金属原子を含む金属塩類、及び、B サイトを構成する金属原子を含む金属塩類が準備される。金属塩類は、例えば硝酸塩やシュウ酸塩等であり、水溶液の状態であってもよい。

[0057] 原料混合グリシン添加工程 S 1 2 では、準備された原料が混合される。具体的には、複数の金属塩類に含まれる金属原子の原子数の比率が、得られるペロブスカイト型複合酸化物の組成に対応するよう、複数の金属塩類が所定の比率で混合される。

また、原料混合グリシン添加工程 S 1 2 では、準備された原料の混合の間に、グリシンが添加される。例えば、得られるペロブスカイト型複合酸化物 1 モル当たり 1 6 モルのグリシンが添加される。

[0058] 溶解工程 S 1 4 では、原料とグリシンの混合物に適量の溶媒を加えて混合物を溶解させる。溶媒は例えば純水である。

濃縮工程 S 1 6 では、溶解工程 S 1 4 で得られた混合物を含む溶液を加熱しながら攪拌して濃縮する。

[0059] 乾燥工程 S 1 8 では、濃縮工程 S 1 6 で得られた濃縮物を 1 0 0 °C ~ 2 3 0 °C の温度で乾燥・固化させる。

混合工程 S 2 0 では、乾燥工程 S 1 8 で得られた固形物を粉碎混合する。

焼成工程 S 2 2 では、混合工程 S 2 0 で得られた粒子状物質を、例えば 5 0 0 °C 以上 9 0 0 °C 以下の温度で 4 時間程度焼成し、これによりペロブスカイト型複合酸化物が得られる。

[0060] [実施例]

1. 触媒の作製

・実施例 1

図 5 の製造方法を用いて、一般式： $\text{Ag}_{0.12}\text{Dy}_{0.88}\text{MnO}_3$ で表される組成を有するペロブスカイト型複合酸化物からなる排ガス処理用触媒を作製した。この際、原料として、硝酸銀水溶液、硝酸ジスプロシウム水溶液及び硝酸マンガン水溶液を用いた。

[0061] ・比較例 1

Al_2O_3 粉末に 2 重量%の Pt を担持した排ガス処理用触媒 (2 wt % Pt / Al_2O_3) を用意した。

[0062] 2. 排ガス処理用触媒の評価

(1) HCHO (ホルムアルデヒド) 除去性能試験

実施例 1 及び比較例 1 の排ガス処理用触媒の各粉末を、0.5 mm ~ 1 mm の触媒粒子からなる 1 g のペレット状の酸化触媒に成型した。そして、以下の成分の試験用ガスを用意した。

試験用ガス成分

N_2 : ベース
 O_2 : 10 %
 CO_2 : 5 %
 H_2O : 5 %
NO : 400 ppm
CO : 200 ppm
 CH_2O : 100 ppm

それから、各酸化触媒に試験用ガスを温度を変化させながら約 4500 cc/min の流量で流し、酸化触媒装置通過後の試験用ガスに含まれる HCHO 濃度を測定した。そして、酸化触媒装置通過前後での HCHO 濃度の変化から、HCHO の除去率を算出した。図 6 に、200℃ ~ 500℃ の温度範囲での、酸化触媒装置通過後の試験用ガスの温度と HCHO の除去率 (η_{HCHO}) との関係を示す。なお昇温速度は 20℃ / min である。

[0063] 図 6 に示したように、実施例 1 の HCHO の除去率は、約 200℃ ~ 500℃ の温度範囲で比較例 1 よりも高い。これより、 $\text{Ag}_{0.12}\text{Dy}_{0.88}\text{MnO}_3$ で表される組成を有するペロブスカイト型複合酸化物からなる排ガス処理用触媒は、アルミナに Pt を担持したものよりも、HCHO の酸化除去性能に優れていることがわかる。

[0064] そして、実施例 1 と比較例 1 との比較結果によれば、同一条件下で同程度

のHCHO除去性能を有する排熱回収ボイラを製造する場合、実施例1の酸化触媒のコストは、比較例1の酸化触媒のコストの約61%となり、触媒原料のコストを39%低減することができる。

同様に、実施例1と比較例1との比較結果によれば、同一条件下で同程度のHCHO除去性能を有するガスタービンのための排ガス処理装置を製造する場合、実施例1の酸化触媒のコストは、比較例1の酸化触媒の約35%となり、触媒原料のコストを65%低減することができる。

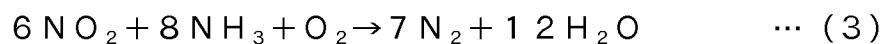
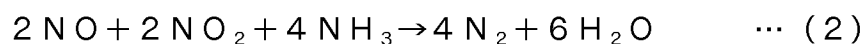
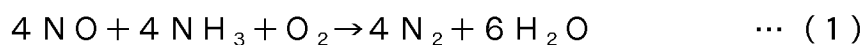
(2) NO₂ (二酸化窒素) 生成性能試験

HCHO除去性能試験と同様に、各酸化触媒に試験用ガスを温度を変化させながら約4500Ncc/minの流量で流し、酸化触媒通過後の試験用ガスに含まれるNO₂濃度を測定した。そして、酸化触媒装置通過前後でのNO (一酸化窒素) からNO₂の生成率 (変換率) を算出した。図7に、酸化触媒装置通過後の試験用ガスの温度とNO₂の生成率 (η NO₂) との関係を示す。

[0065] 図7に示したように、実施例1のNO₂の生成率は、約300℃よりも高温では比較例1よりも高い。これより、Ag_{0.12}Dy_{0.88}MnO₃で表される組成を有するペロブスカイト型複合酸化物からなる酸化触媒は、アルミナにPtを担持したものよりも、NO₂の生成率或いはNO_xの酸化性能に優れていることがわかる。

[0066] ここで、脱硝装置29, 86を構成するSCR触媒では、NO及びNO₂がアンモニアの存在下で還元されるが、NO₂の濃度が高いほど、より効率的に還元される。

具体的には、NO_xの除去反応は以下の3つの反応式(1), (2), (3)によって表されるが、反応式(2)による除去反応が最も速い。



このため、酸化触媒によってNOをNO₂へと酸化することで、SCR触媒

によるNO_xの除去が促進される。

このようにSCR触媒によるNO_xの除去を促進するため、排ガス処理装置60においては、酸化触媒装置88を脱硝装置86の上流に配置してもよい。

[0067] 本発明は、上述した幾つかの実施形態及び実施例に限定されることはなく、上述した幾つかの実施形態に変更を加えた形態や、これらの形態を適宜組み合わせた形態も含む。

符号の説明

- [0068] 1 ガスタービンコンバインドサイクル（GTCC）発電システム
2 ガスタービン
5 排熱回収ボイラ（排ガス処理装置）
7, 9 発電機
11 圧縮機
13 燃焼器
15 タービン
16 排ガス流路
17 ハウジング
18 エコノマイザ
19 ヘッダ
21 蒸発器
23 過熱器
25 再熱器
27 酸化触媒装置
29 脱硝装置
31 高圧タービン
33 中圧タービン
35 低圧タービン
37 復水器

- 3 9 復水ポンプ
- 5 0 ガスエンジン発電システム
- 5 2 ガスエンジン
- 5 4 発電機
- 5 6 ガスコンプレッサ
- 5 8 ターボチャージャ
- 6 0 排ガス処理装置
- 6 2 シリンダブロック
- 6 3 シリンダヘッド
- 6 4 フライホイール
- 6 5 給気枝管
- 6 6 給気管
- 6 7 コンプレッサ
- 6 8 給気冷却器
- 6 9 ガス供給枝管
- 7 0 着火装置
- 7 2 副室用燃料ガス供給管
- 7 4 排気枝管
- 7 5 排気管
- 7 6 排気タービン
- 7 7 ウェストゲートバルブ
- 8 0 排気出口管
- 8 2 排ガス流路
- 8 4 ハウジング
- 8 6 酸化触媒装置
- 8 8 脱硝装置

請求の範囲

- [請求項1] ガスタービン又はガスエンジンの排ガスを処理可能な排ガス処理装置において、
- Aサイトに少なくともA_g及びD_yを含み且つBサイトに少なくともM_nを含むペロブスカイト型複合酸化物からなる排ガス処理用触媒を備えることを特徴とする排ガス処理装置。
- [請求項2] 前記排ガス処理装置は、前記ガスタービンの排ガスの熱を回収可能な熱交換器を更に備えることを特徴とする請求項1に記載の排ガス処理装置。
- [請求項3] 前記ペロブスカイト型複合酸化物は、一般式： $A g_{\alpha} D y_{1-\alpha} M n O_3$ ($0.01 \leq \alpha \leq 0.20$) で表される組成を有することを特徴とする請求項1又は2に記載の排ガス処理装置。
- [請求項4] 前記ペロブスカイト型複合酸化物は、一般式： $A g_{0.12} D y_{0.88} M n O_3$ で表される組成を有することを特徴とする請求項3に記載の排ガス処理装置。
- [請求項5] ガスタービンと、
- 蒸気タービンと、
- 前記ガスタービン及び前記蒸気タービンの動力によって発電可能な少なくとも1つの発電機と、
- 前記ガスタービンの排ガスを処理可能な排ガス処理装置と、を備え、
- 前記排ガス処理装置は、
- Aサイトに少なくともA_g及びD_yを含み且つBサイトに少なくともM_nを含むペロブスカイト型複合酸化物からなる排ガス処理用触媒と、
- 前記排ガスの流れ方向にて前記排ガス処理用触媒よりも上流に配置され、前記排ガスと前記蒸気タービンに供給される蒸気との間で熱交換を実行可能な熱交換器と、

を有する

ことを特徴とするガスタービンコンバインドサイクル発電システム。

[請求項6]

ガスエンジンと、

前記ガスエンジンの動力によって発電可能な発電機と、

前記ガスエンジンに供給される空気を圧縮可能なターボチャージャと、

前記ガスエンジンの排ガスを処理可能な排ガス処理装置と、を備え

、

前記排ガス処理装置は、Aサイトに少なくともA_g及びD_yを含み且つBサイトに少なくともM_nを含むペロブスカイト型複合酸化物からなる排ガス処理用触媒を有し、

前記ターボチャージャの排気タービンは、前記ガスエンジンと前記排ガス処理装置との間を延びる排ガス流路に配置されている

ことを特徴とするガスエンジン発電システム。

[請求項7]

ガスタービン又はガスエンジンから排出された排ガスを、Aサイトに少なくともA_g及びD_yを含み且つBサイトに少なくともM_nを含むペロブスカイト型複合酸化物からなる排ガス処理用触媒に対し接触させる排ガス処理工程を備えることを特徴とする排ガス処理方法。

[請求項8]

前記排ガス処理工程の前に、前記ガスタービンから排出された排ガスを熱交換器に接触させて前記排ガスの熱を回収する熱交換工程を更に備えることを特徴とする請求項7に記載の排ガス処理方法。

[請求項9]

前記排ガス処理工程の前に、前記ガスエンジンから排出された排ガスによりターボチャージャの排気タービンを回転させ、前記ターボチャージャのコンプレッサにより前記ガスエンジンに供給される空気を圧縮する過給工程を更に備えることを特徴とする請求項7に記載の排ガス処理方法。

補正された請求の範囲
[2016年3月23日(23.03.2016) 国際事務局受理]

[請求項 1] (補正後) ガスタービン又はガスエンジンの排ガスを処理可能な排ガス処理装置において、

A サイトに少なくとも A g 及び D y を含み且つ B サイトに少なくとも M n を含むペロブスカイト型複合酸化物からなる排ガス処理用触媒を備え、

前記ペロブスカイト型複合酸化物は、一般式： $A g_a D y_{1-a} M n O_3$ ($0.01 \leq a \leq 0.20$) で表される組成を有することを特徴とする排ガス処理装置。

[請求項 2] 前記排ガス処理装置は、前記ガスタービンの排ガスの熱を回収可能な熱交換器を更に備えることを特徴とする請求項 1 に記載の排ガス処理装置。

[請求項 3] (削除)

[請求項 4] 前記ペロブスカイト型複合酸化物は、一般式： $A g_{0.12} D y_{0.88} M n O_3$ で表される組成を有することを特徴とする請求項 3 に記載の排ガス処理装置。

[請求項 5] ガスタービンと、
蒸気タービンと、
前記ガスタービン及び前記蒸気タービンの動力によって発電可能な少なくとも 1 つの発電機と、
前記ガスタービンの排ガスを処理可能な排ガス処理装置と、を備え、
前記排ガス処理装置は、
A サイトに少なくとも A g 及び D y を含み且つ B サイトに少なくとも M n を含むペロブスカイト型複合酸化物からなる排ガス処理用触媒と、
前記排ガスの流れ方向にて前記排ガス処理用触媒よりも上流に配置され、前記排ガスと前記蒸気タービンに供給される蒸気との間で熱交換を実行可能な熱交換器と、
を有する

ことを特徴とするガスタービンコンバインドサイクル発電システム。

[請求項 6]

ガスエンジンと、

前記ガスエンジンの動力によって発電可能な発電機と、

前記ガスエンジンに供給される空気を圧縮可能なターボチャージャと、

前記ガスエンジンの排ガスを処理可能な排ガス処理装置と、を備え

、
前記排ガス処理装置は、A サイトに少なくとも A g 及び D y を含み
且つ B サイトに少なくとも M n を含むペロブスカイト型複合酸化物か
らなる排ガス処理用触媒を有し、

前記ターボチャージャの排気タービンは、前記ガスエンジンと前記
排ガス処理装置との間を延びる排ガス流路に配置されている

ことを特徴とするガスエンジン発電システム。

[請求項 7]

(補正後) ガスタービン又はガスエンジンから排出された排ガスを、
A サイトに少なくとも A g 及び D y を含み且つ B サイトに少なくとも
M n を含むペロブスカイト型複合酸化物からなる排ガス処理用触媒に
対し接触させる排ガス処理工程を備え、

前記ペロブスカイト型複合酸化物は、一般式： $A g_{\alpha} D y_{1-\alpha} M n$
 O_3 ($0.01 \leq \alpha \leq 0.20$) で表される組成を有する

ことを特徴とする排ガス処理方法。

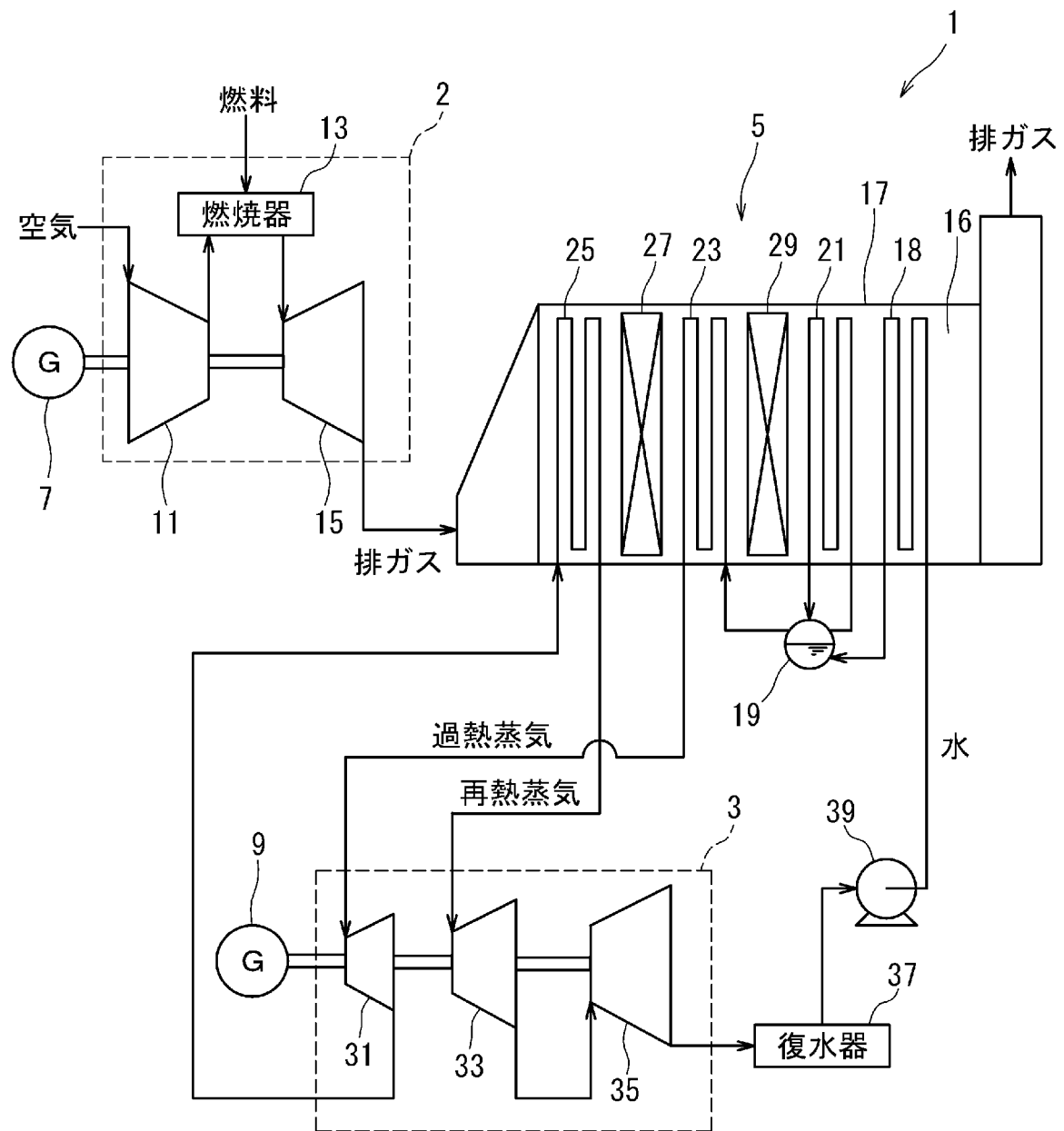
[請求項 8]

前記排ガス処理工程の前に、前記ガスタービンから排出された排ガ
スを熱交換器に接触させて前記排ガスの熱を回収する熱交換工程を更
に備えることを特徴とする請求項 7 に記載の排ガス処理方法。

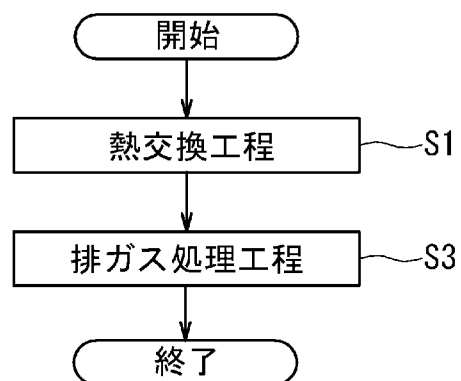
[請求項 9]

前記排ガス処理工程の前に、前記ガスエンジンから排出された排ガ
スによりターボチャージャの排気タービンを回転させ、前記ターボチ
ャージャのコンプレッサにより前記ガスエンジンに供給される空気を
圧縮する過給工程を更に備えることを特徴とする請求項 7 に記載の排
ガス処理方法。

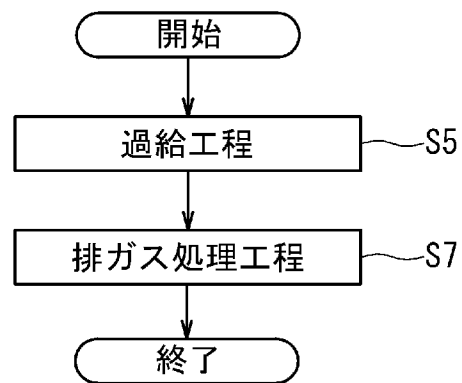
[図1]



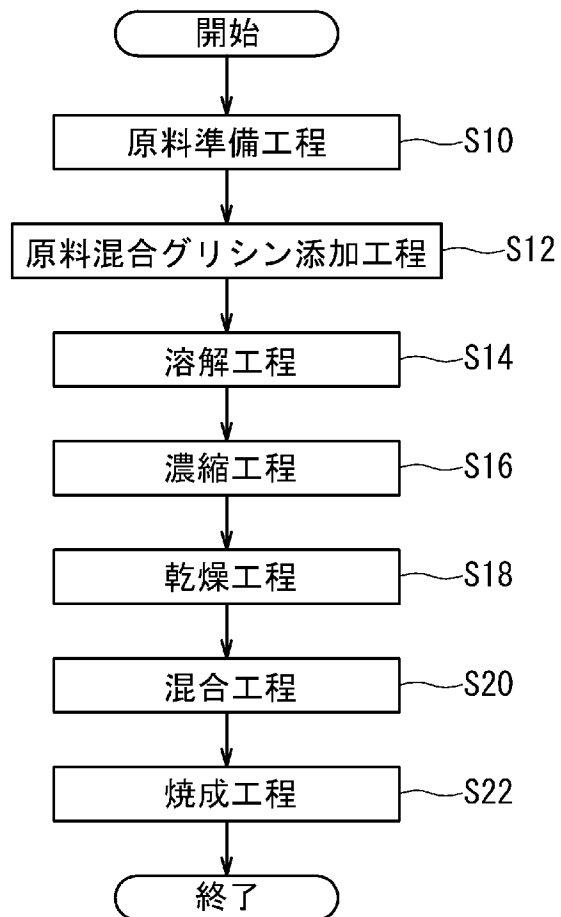
[図2]



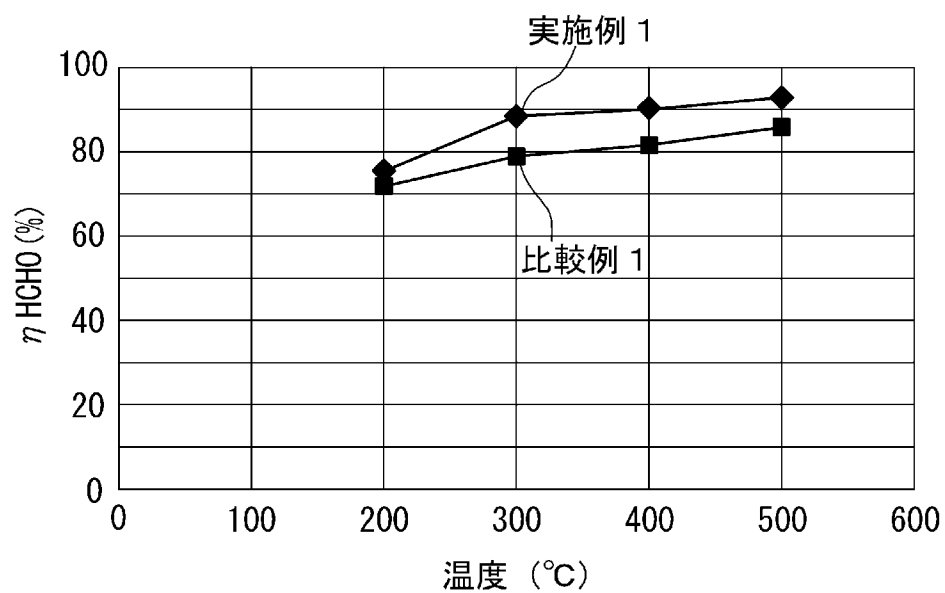
[図4]



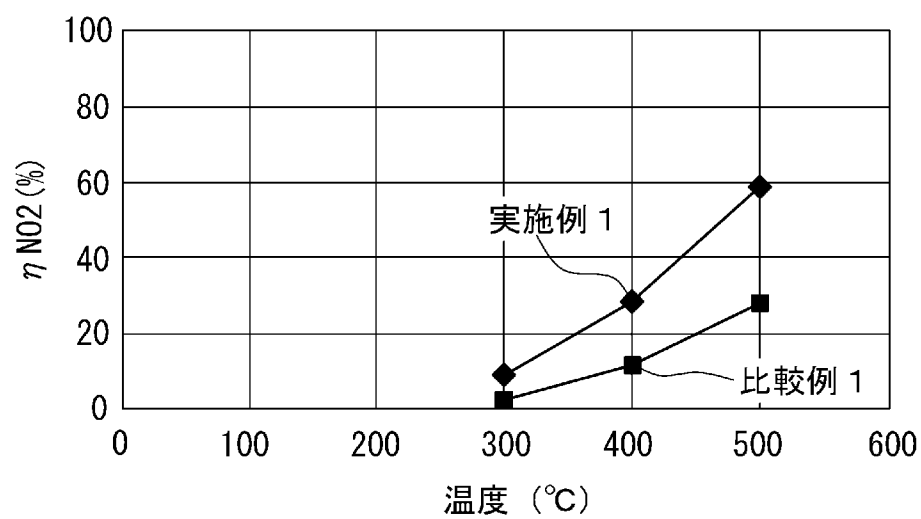
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/076322

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D53/86(2006.01)i, B01J23/68(2006.01)i, F23G7/07(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)

B01D53/73, B01D53/86, B01D53/94, B01D53/96, B01J21/00-38/74

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2004-041868 A (Daihatsu Motor Co., Ltd.), 12 February 2004 (12.02.2004), claims; paragraphs [0001], [0014] & US 2005/0245391 A1 claims; paragraphs [0001], [0017] & WO 2004/004897 A1 & EP 1533031 A1 & CN 1665590 A	1, 7 2, 5, 6, 8, 9 3, 4
X Y	JP 06-182201 A (Hitachi, Ltd.), 05 July 1994 (05.07.1994), claims; paragraph [0041] (Family: none)	1, 3, 4, 7 2, 5, 6, 8, 9

☒ 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
11 December 2015 (11.12.15)

Date of mailing of the international search report
22 December 2015 (22.12.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/076322

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 2014-161779 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 08 September 2014 (08.09.2014), paragraphs [0001] to [0003] (Family: none)	2, 5, 8
Y	JP 2012-047096 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 08 March 2012 (08.03.2012), paragraph [0001]; fig. 1, 2 & WO 2012/026432 A1 & EP 2610454 A1 & CN 103052774 A & KR 10-2013-0026495 A	6, 9
P, X	JP 2015-136684 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 30 July 2015 (30.07.2015), claims (Family: none)	1, 3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D53/86(2006.01)i, B01J23/68(2006.01)i, F23G7/07(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. B01D53/73, B01D53/86, B01D53/94, B01D53/96, B01J21/00-38/74

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

REGISTRY/CAplus(STN)

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
X Y A	JP 2004-041868 A（ダイハツ工業株式会社）2004.02.12, [特許請求の範囲], [0001], [0014] & US 2005/0245391 A1, claims, [0001], [0017] & WO 2004/004897 A1 & EP 1533031 A1 & CN 1665590 A	1, 7 2, 5, 6, 8, 9 3, 4
X Y	JP 06-182201 A（株式会社日立製作所）1994.07.05, [特許請求の範囲], [0041]（ファミリーなし）	1, 3, 4, 7 2, 5, 6, 8, 9
Y	JP 2014-161779 A（三菱重工業株式会社）2014.09.08, [0001]-[0003]（ファミリーなし）	2, 5, 8

☒ 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

1 1 . 1 2 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 2 . 1 2 . 2 0 1 5

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）

山田 貴之

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

4 Q

4 4 2 5

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 2012-047096 A (三菱重工業株式会社) 2012.03.08, [0001], [図1], [図2] & WO 2012/026432 A1 & EP 2610454 A1 & CN 103052774 A & KR 10-2013-0026495 A	6, 9
P, X	JP 2015-136684 A (三菱重工業株式会社) 2015.07.30, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1, 3