

(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
2014 年 1 月 9 日(09.01.2014)



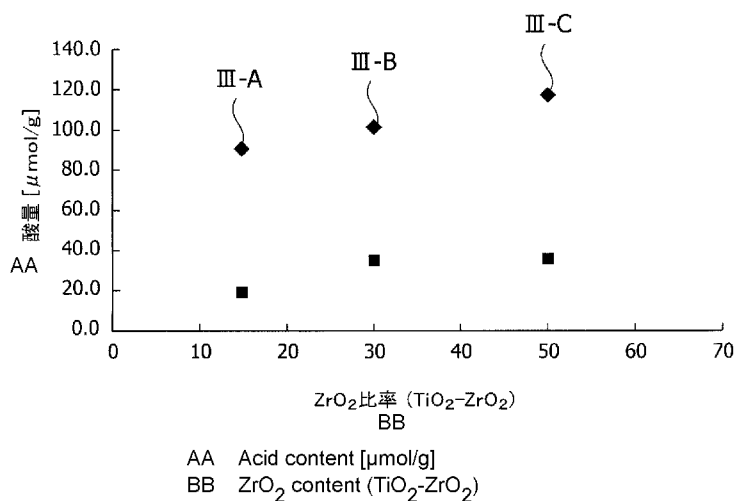
(10) 国際公開番号
WO 2014/006697 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/30 (2006.01) *B01J 27/053* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/067059
- (22) 国際出願日: 2012 年 7 月 4 日(04.07.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 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 6 番 5 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): 野地 勝己 (NOCHI, Katsumi) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 米村 将直 (YONEMURA, Masanao) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 藤井 秀治 (FUJII, Shuji) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 岩本 和大 (IWAMOTO, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 奥山 尚一, 外(OKUYAMA, Shoichi et al.); 〒1000014 東京都千代田区永田町 2 丁目 1 3 番 5 号 赤坂エイトワンビル 7 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, 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, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシヤ (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING DENITRATION CATALYST FOR HIGH-TEMPERATURE EXHAUST GAS

(54) 発明の名称: 高温排ガス用脱硝触媒の製造方法

[図1]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a process for producing a denitration catalyst suitable for high-temperature exhaust gas by using a ZrO₂-TiO₂ composite oxide and adjusting the content of solid acid centers to a desired level. This process for producing a denitration catalyst for high-temperature exhaust gas comprises: firing a ZrO₂-TiO₂ mixture which having a ZrO₂ content of 15 to 55wt% at 500±15°C to form a composite oxide carrier; making tungsten oxide supported on the composite oxide carrier; and firing the resulting system at 650±15°C to form a powdered catalyst.

(57) 要約: 本発明は、ZrO₂ と TiO₂ の複合酸化物を用い、固体酸点を所望の割合で備えるように制御し、好適な高温排ガス用脱硝触媒を得るようにしてなる高温排ガス用脱硝触媒の製造方法を提供することを目的・課題とする。そして、本発明の高温排ガス用脱硝触媒の製造方法は、ZrO₂ を 15 重量%～55 重量%の割合で含む ZrO₂ と TiO₂ とからなる混合物を、500±15°Cで焼成し、複合酸化物の

担体とし、該複合酸化物担体に酸化タングステンを担持させ、650±15°Cで焼成し、粉末触媒とする。

明 細 書

発明の名称：高温排ガス用脱硝触媒の製造方法

技術分野

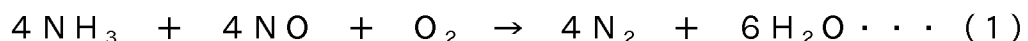
[0001] 本発明は、高温排ガス用脱硝触媒の製造方法に関するものである。

背景技術

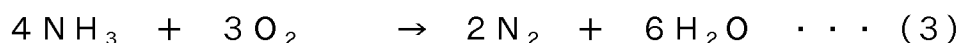
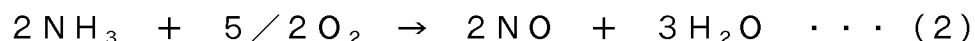
[0002] 本発明は、高温排ガス用脱硝触媒の製造方法に関し、さらに詳しくは、火力発電所やガスタービン等から排出される高温のガス中に含まれる窒素酸化物を還元除去するのに好適な高温排ガス用脱硝触媒の製造方法に関するものである。

[0003] 火力発電所やガスタービンから排出される高温の燃焼排ガスは窒素酸化物を含むガスであり、放出するには排ガス中の窒素酸化物を除去する必要がある。よって、燃焼機関の後流に脱硝装置を設置して、注入ノズルから燃焼排ガス中へ還元剤を噴射して、窒素酸化物（NO、NO₂）と還元的に反応させ、無害な窒素（N₂）と水（H₂O）に分解処理する。この際、脱硝触媒を用いて排ガス中から窒素酸化物を除去する方法では、十分な脱硝反応を起こさせる必要から通常アンモニア（NH₃）又は尿素等を添加している。

[0004] 従来、排ガス中の窒素酸化物を低減する場合、還元剤としてアンモニアを添加して脱硝触媒を用いる際には、通常300℃以上の高温域で処理を行っていた。脱硝反応は下記式（1）に従って進行し、NOが1モルとNH₃が1モルの反応でN₂とH₂Oに分解される。



[0005] しかしながら従来用いられていた触媒は450℃以上の高温になると上記式（1）以外に、下記式（2）又は式（3）によるNH₃自体の酸化反応が進行してしまう。



上記式（2）又は式（3）の反応によって、NH₃がNOの還元に有効に使

用されず、温度の上昇に伴って脱硝性能は低下してしまっていた。このようなことから、例えば500℃以上のガスタービン出口排ガスを処理する場合には、還元剤不足となり、従来のアンモニア添加を伴う還元処理は適用が難しかった。

[0006] 一方、高温における窒素酸化物の除去方法として、耐熱性無機繊維を含有する酸化チタンを担体に用いる技術が報告されている（特許文献1参照）。

しかしながら、タングステンを活性成分として、担体である酸化チタン上に単に担持させた触媒では、無機繊維等の物理的強度による最適化を図っても触媒活性としては限界があり、効率的に脱硝反応を促進することが困難であった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平6-327944号公報

特許文献2：特開平2-229547号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、 ZrO_2 と TiO_2 の複合酸化物を用い、固体酸点を所望の割合で備えるように制御し、好適な高温排ガス用脱硝触媒を得るようにしてなる高温排ガス用脱硝触媒の製造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

[0009] 本発明は、高温排ガス用脱硝触媒の製造方法であって、 ZrO_2 を15重量%～55重量%の割合で含む ZrO_2 と TiO_2 とから成る混合物を、 $500 \pm 15^\circ C$ で焼成し、複合酸化物の担体とし、該複合酸化物担体に酸化タングステンを担持させ、 $650 \pm 15^\circ C$ で焼成し、粉末触媒とすることを特徴とする。

ここで、上記複合酸化物担体に硫酸根を残留させ、次いで、該硫酸根を残

留させた担体に酸化タングステンを担持させ、焼成することもできる。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、 ZrO_2 と TiO_2 の複合酸化物を用い、固体酸点を所望の割合で備えるように制御し、好適な高温排ガス用脱硝触媒を得るようにしてなる高温排ガス用脱硝触媒の製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明で得られる高温排ガス用脱硝触媒ⅠⅠⅠ－A，B，Cの固体酸量を示すグラフである。

[図2]本発明で得られる高温排ガス用脱硝触媒ⅠⅠⅠ－Aの触媒活性を示すグラフである。

[図3]本発明で得られる高温排ガス用脱硝触媒ⅠⅠⅠ－Cの触媒活性を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、この発明につき詳細に説明する。なお、この実施の形態、実施例によりこの発明が限定されるものではない。また、下記実施の形態、実施例における構成要素には、当業者が容易に想定できるもの、あるいは実質的に同一のものが含まれる。

[0013] 本発明に係る製造方法によって得られる高温排ガス用脱硝触媒は、窒素酸化物を含む高温排ガス用脱硝触媒であって、酸化チタンを含む複合酸化物担体上に、酸化タングステン(WO_3)を担持したものであり、好ましくは WO_3 分子層数が5以下の酸化タングステンが担持されてなることを特徴とする。

[0014] ここで、上記担体を構成する複合酸化物は、 ZrO_2 と TiO_2 とを、高温で焼成した複合酸化物である。

[0015] 本発明に係る製造方法は、活性成分として用いる酸化タングステン(WO_3)を担持するものであるが、好ましくは酸化タングステン(WO_3)分子層数が5以下の酸化タングステンが担持されるようにしている。

ここで、分子層数とは、触媒担体上に形成される酸化タングステン(WO_3)分子層の厚さをいう。特に、高温脱硝を継続すると、触媒担体の比表面積

が増加するため、後述する実施例及び比較例に示すようにこの分子層数が増加するので、脱硝率が低下する傾向がある。

また、本発明で記述する「WO₃分子層数」は以下のように定義される。

「分子層数」＝「WO₃単分子層の面積（＊１）」 $[\text{m}^2 / 100 \text{ g} - \text{触媒}]$
 $\div$ 触媒担体表面積 $[\text{m}^2 / 100 \text{ g} - \text{触媒}]$

ここで、（＊１）については、「WO₃単分子層の面積」 $[\text{m}^2 / 100 \text{ g} - \text{触媒}]$

＝触媒中のWO₃モル数 $[\text{mol} / 100 \text{ g} - \text{触媒}] \div \text{WO}_3$ 単分子層のモル数（＊２） $[\text{mol} / 1 \text{ cm}^2 \text{ の単分子層}]$ である。

[0016] また、（＊２）については、「酸化タングステンの密度を7.16 $[\text{g} / \text{cm}^3]$ 、分子量を231.8 $[\text{g} / \text{mol}]$ とし、タングステンの原子半径を193 $[\text{pm}]$ とした場合の「WO₃単分子層のモル数」
 $= (7.16 / 231.8) [\text{酸化タングステンの} 1 \text{ cm}^3 \text{ 当たりのモル数}]$
 $\times 193 / 10^{10} [\text{pmをcmに変換}]$
 $= 5.96 \text{ e} - 10$

[0017] また、触媒全体に対する酸化タングステン（WO₃）の担持量としては、触媒全体重量比で8重量%以上であることが好ましく、さらに好ましくは12～24重量%とするのがよい。

これは24重量%を超える場合には、タングステンのさらなる増量効果が得られず、コスト高になってしまうからである。

[0018] また、本発明で得られる高温排ガス用脱硝触媒は、触媒担体の酸量又は酸強度の増大により、還元剤であるアンモニアの分解を高温度領域まで抑制して、添加した量の還元剤を触媒上で有効に作用させるために、硫酸処理を施すようにしてもよい。

この硫酸処理は、例えば硫酸に担体用複合酸化物を浸漬処理させ、乾燥後、高温（例えば500～600℃）雰囲気下、加熱炉内で乾燥させて、担体成分に硫酸根を残留させる処理方法である。

[0019] 次に、本発明のかかる高温排ガス用脱硝触媒の製造方法の一例を示す。

先ず、 ZrO_2 と、 TiO_2 とから成る混合物を $600^{\circ}C$ 以下（好適には $500^{\circ}C$ 前後）で焼成して、複合酸化物の担体を得る。

[0020] 次に、この複合酸化物の担体に酸化タングステンを担持させ、使用温度と同程度又は使用温度よりもさらに $50^{\circ}C$ 前後高い温度（例えば $650^{\circ}C$ ）で焼成し、粉末触媒を得る。

[0021] ここで、活性成分である酸化タングステンを担持した後に、使用温度と同程度又は使用温度よりもさらに $50^{\circ}C$ 前後高い温度で焼成するのは、使用温度と同程度で焼成することで、温度変化に対する触媒の割れ等を防止することができるからである。

[0022] ここで、複合酸化物担体を製造する方法としては、例えば共沈法（*Coprecipitation: CP*）、均一沈殿法（*Homogeneous Precipitation: HP*）、ゾルゲル法（*sol-gel*）のいずれかを用いることができる。

[0023] ここで、共沈法の一例を以下に示す。塩化チタン（ $TiCl_4$ ）水溶液とオキシ塩化ジルコニウム水溶液とを所定の比率〔 $TiO_2:ZrO_2=85\sim450:15\sim55$ （重量比）〕となるように混合する。温度は室温とする。

混合水溶液にアンモニア水溶液を $pH=7$ となるまで滴下して共沈物スラリを形成させる。

このスラリを所定間程度搗粹・熟成し、その後ろ過、洗浄を行い、ケーキ物を得る。得られたケーキ物を $110^{\circ}C$ で乾燥し、さらに $600^{\circ}C$ 以下（例えば $500^{\circ}C$ ）で所定時間焼成し、 $TiO_2\cdot ZrO_2$ 複合酸化物を得る。

100重量部の $TiO_2\cdot ZrO_2$ 複合酸化物に対して、パラタングステン酸アンモニウムを WO_3 が所定（8重量部以上）となるようにメチルアミン水溶液に溶解させ、粉末状の複合酸化物上に滴下し、混練・乾燥を繰り返して、酸化タングステン（ WO_3 ）を担持させる。

この担持物を使用温度と同程度（例えば $650^{\circ}C$ ）で所定時間焼成し、粉末触媒を得る。

得られた粉末を、例えば30トンの加圧成形器で粉末を固定化させた後、

粒径が例えば2～4 mmの範囲となるように破碎した後、篩分けして高温排ガス用脱硝触媒を得ることができる。

[0024] 本発明で得られる高温排ガス用脱硝触媒によれば、 WO_3 分子層数が好ましくは5以下とし、さらには WO_3 担持量が触媒全体重量比で8重量%以上とするので、排ガス温度が500℃以上の高温脱硝を継続した場合においても、 WO_3 の担体との結合力を適正に保ち、高い脱硝性能を維持しながら揮発を抑制することができる、という効果を奏する。

[0025] 本発明で得られる高温排ガス用脱硝触媒を用いて排ガス処理を行う場合、500℃以上、好ましくは600℃以上の排ガスを高温排ガス用脱硝触媒に流通させて、排ガス中の窒素酸化物を分解除去するものである。

ここで、脱硝触媒の形状は特に限定されるものではなく、例えばハニカム形状、又はこれを積み重ねたものや、粒状の触媒を充填させたもの等を用いることができるが特にハニカム形状からなる触媒であることが好ましい。ハニカム形状触媒の大きさは排ガス性状や流量等によって任意に定めることが可能であり、特に限定されるものではないが、例えば排ガス流入口の外形は例えば50～150 mm角、長さLは100～500 mm程度のものを用いることができる。

[0026] 本発明で得られる高温排ガス用脱硝触媒を用いた脱硝処理の工程では、上記脱硝触媒により、前述した式(1)により窒素酸化物を除去することができる。

各種燃焼装置から排出される排ガスの処理方法では、排出された排ガスが高温排ガス用脱硝触媒に送られ脱硝工程が行われるが、高温排ガス用脱硝触媒の前流にてアンモニア又は尿素等を還元剤として添加する。

本発明で得られる高温排ガス用脱硝触媒で処理できる排ガスは特に限定されず、窒素酸化物を含む排ガスの処理に適用できるが、例えば石炭、重質油等の燃料を燃焼する火力発電所、工場等のボイラ排ガス、あるいは、金属工場、石油精製所、石油化学工場等の加熱炉排ガスであり、特に、火力発電所やガスタービンから排出されるガスの処理に好適に用いられる。

[0027] 本発明では、 ZrO_2 を15重量%～55重量%の割合で含む ZrO_2 と TiO_2 とから成る混合物を焼成して複合酸化物担体を得ており、得られる高温排ガス用脱硝触媒の固体酸点量を、初期に $80.0 \mu\text{mol/g}$ 以上確保でき、かつ 850°C で100時間の焼成によるエイジングの後でも、 $20.0 \mu\text{mol/g}$ 以上確保できる。したがって、高温における脱硝性能を長期に維持することができる。

[0028] 実施例

以下、本発明の効果を示す実施例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例 1

[0029] 塩化チタン ($TiCl_4$) 水溶液とオキシ塩化ジルコニウム水溶液とを $TiO_2 : ZrO_2 = 85 : 15$ (重量比) となるように混合した。温度は室温とした。

加熱した混合水溶液にアンモニア水溶液を滴下して共沈物スラリを形成し、熟成させた。

このスラリを 800°C で5時間攪拌・熟成し、その後ろ過、洗浄を行い、ケーキ物を得た。得られたケーキ物を 110°C で乾燥し、さらに 500°C で5時間焼成し、 $TiO_2 \cdot ZrO_2$ 複合酸化物を得た。この $TiO_2 \cdot ZrO_2$ 複合酸化物を複合酸化物 I-A とした。

100重量部の複合酸化物 I-A に対して、パラタングステン酸アンモニウムを WO_3 が16重量部となるようにメチルアミン水溶液に溶解させ、粉末状の複合酸化物上に滴下し、混練・乾燥を繰り返して、酸化タングステン (WO_3) を担持させた。

この担持物を 650°C で3時間焼成し、粉末触媒 II-A を得た。得られた粉末触媒 II を30トンの加圧成形器で粉末を固定化させた後、粒径が2～4 mmの範囲となるように破碎した後、篩分けして高温排ガス用脱硝触媒 III-A を得た。

実施例 2

[0030] 塩化チタン (TiCl_4) 水溶液とオキシ塩化ジルコニウム水溶液とを $\text{TiO}_2 : \text{ZrO}_2 = 70 : 30$ (重量比) となるように混合した。温度は室温とした。

加熱した混合水溶液にアンモニア水溶液を滴下して共沈物スラリを形成し、熟成させた。

このスラリを 800°C で5時間攪拌・熟成し、その後ろ過、洗浄を行い、ケーキ物を得た。得られたケーキ物を 110°C で乾燥し、さらに 500°C で5時間焼成し、 $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 複合酸化物を得た。この $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 複合酸化物を複合酸化物 I-B とした。

100 重量部の複合酸化物 I-B に対して、パラタングステン酸アンモニウムを WO_3 が 16 重量部となるようにメチルアミン水溶液に溶解させ、粉末状の複合酸化物上に滴下し、混練・乾燥を繰り返して、酸化タングステン (WO_3) を担持させた。

この担持物を 650°C で3時間焼成し、粉末触媒 I I-B を得た。得られた粉末触媒 I I を 30 トンの加圧成形器で粉末を固定化させた後、粒径が 2 ~ 4 mm の範囲となるように破碎した後、篩分けして高温排ガス用脱硝触媒 I I I-B を得た。

実施例 3

[0031] 塩化チタン (TiCl_4) 水溶液とオキシ塩化ジルコニウム水溶液とを $\text{TiO}_2 : \text{ZrO}_2 = 50 : 50$ (重量比) となるように混合した。温度は室温とした。

加熱した混合水溶液にアンモニア水溶液を滴下して共沈物スラリを形成し、熟成させた。

このスラリを 800°C で5時間攪拌・熟成し、その後ろ過、洗浄を行い、ケーキ物を得た。得られたケーキ物を 110°C で乾燥し、さらに 500°C で5時間焼成し、 $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 複合酸化物を得た。この $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 複合酸化物を複合酸化物 I-C とした。

100 重量部の複合酸化物 I-C に対して、パラタングステン酸アンモニ

ウムを WO_3 が16重量部となるようにメチルアミン水溶液に溶解させ、粉末状の複合酸化物上に滴下し、混練・乾燥を繰り返して、酸化タングステン（ WO_3 ）を担持させた。

この担持物を 650°C で3時間焼成し、粉末触媒ⅠⅠ-Cを得た。得られた粉末触媒ⅠⅠを30トンの加圧成形器で粉末を固定化させた後、粒径が2～4 mmの範囲となるように破碎した後、篩分けして高温排ガス用脱硝触媒ⅠⅠⅠ-Cを得た。

実施例 4

[0032] 固体酸量の測定

〔固体酸量測定方法〕

高温排ガス用脱硝触媒の固体酸量の測定には、ピリジン吸着昇温脱離（TPD）法を用いた。固体酸量の測定条件は下記の通りであった。この測定条件でピリジンを飽和吸着させ、脱離するピリジン量を酸量とした。

試料重量： 6.3 mg

前処理： 450°C 、0.5 h、He パージ

吸着条件： 150°C

脱着条件： $30^\circ\text{C}/\text{min.}$ で 150°C から 800°C まで昇温

キャリアーガスは、He

検出器： FID

結果を図1に示す。

固体酸量の多い、ひし形のプロットは、それぞれ高温排ガス用脱硝触媒ⅠⅠ-A, B, Cの初期のものである。四角のプロットは、それぞれ高温排ガス用脱硝触媒ⅠⅠⅠ-A, B, Cを 850°C で100時間の焼成によるエイジングした後のものである。

いずれにおいても、初期に $80.0 \mu\text{mol/g}$ 以上確保でき、かつ 850°C で100時間の焼成によるエイジングの後でも、 $20.0 \mu\text{mol/g}$ 以上確保できている。

実施例 5

[0033] 排ガス処理試験（高温排ガス用脱硝触媒ⅠⅠⅠ－A、及びC）

脱硝活性の評価条件は、以下の通りである。

NO : 65 ppm、O₂ : 14%、NH₃ : 51.3 ppm、CO₂ : 4.8%、H₂O : 8.8%、N₂ : 残、AV : 22.2 Nm³/m²hrなお、

脱硝率は下記式にて表される。

脱硝率 (%) = (1 - 出口NOx濃度 / 入口NOx濃度) × 100

結果を図2（高温排ガス用脱硝触媒ⅠⅠⅠ－A）及び図3（高温排ガス用脱硝触媒ⅠⅠⅠ－C）に示す。

上が初期の触媒活性、下が800℃で15時間という負荷をかけた後の結果である。

500～600℃に亘って良好な性能を示し、負荷をかけた後の性能も過度に落ちていない。

これは、本発明で得られる高温排ガス用脱硝触媒が、十分な固体酸量を持っていることから得られる特性である。

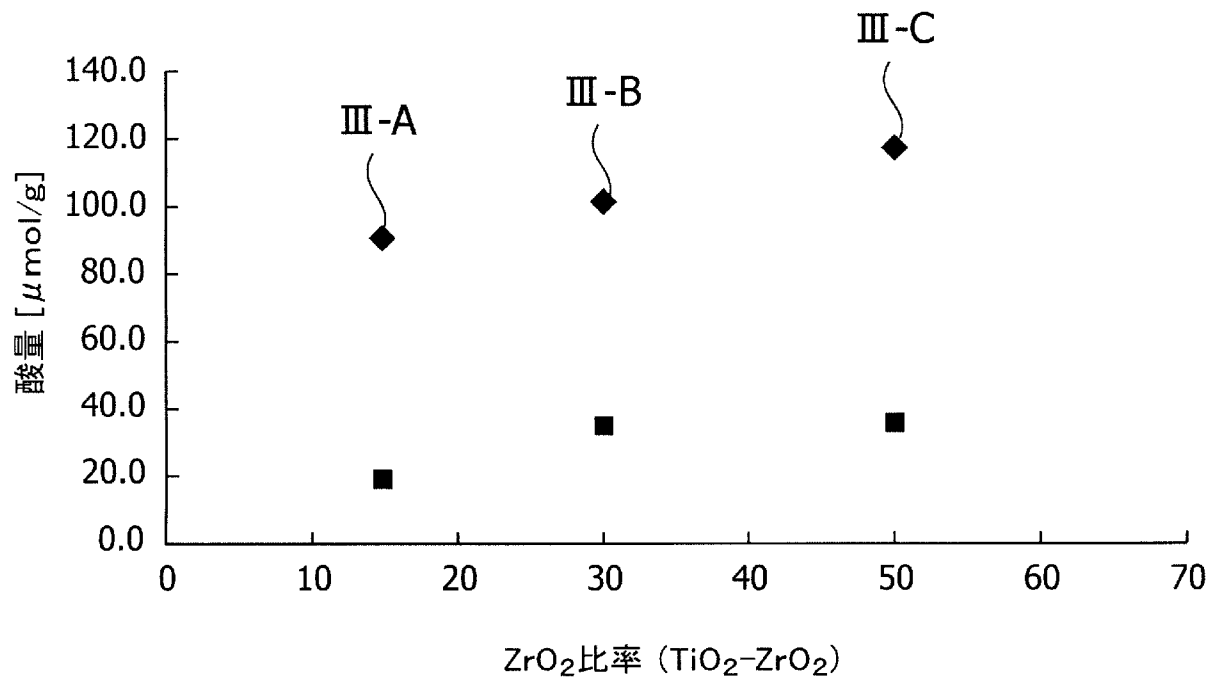
産業上の利用可能性

[0034] 以上のように、本発明に係る製造方法により得られる高温排ガス用脱硝触媒は、火力発電所や高温ボイラ等から排出される高温のガス中に含まれる窒素酸化物を還元除去するのに特に適している。

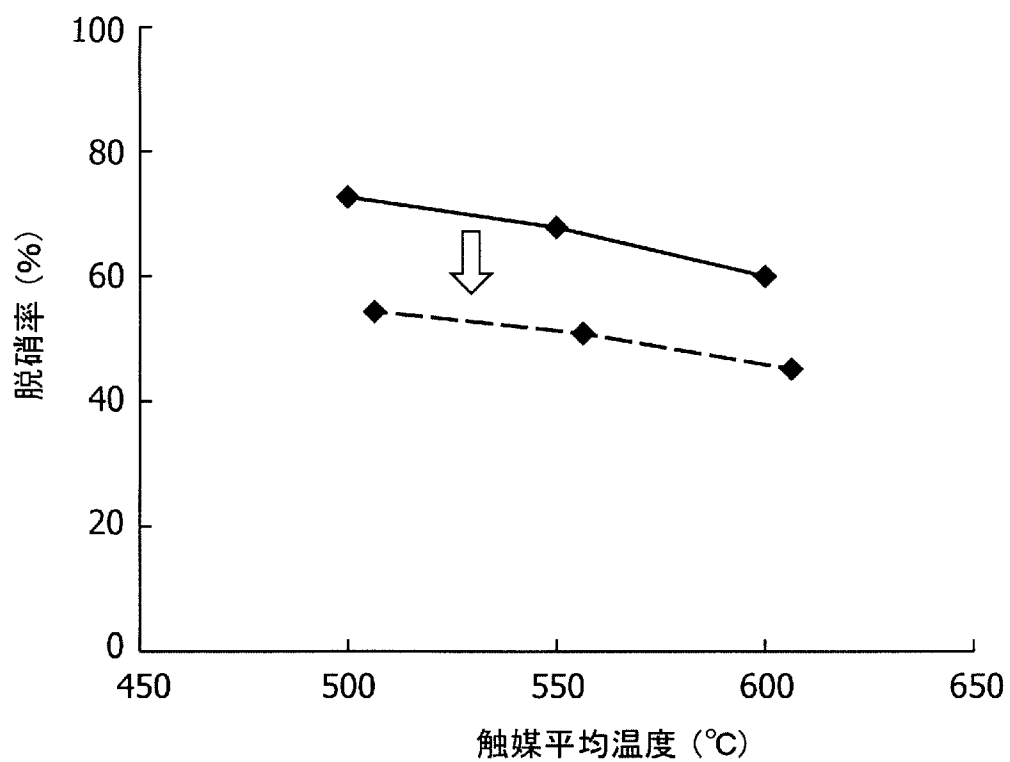
請求の範囲

- [請求項1] ZrO_2 を15重量%～55重量%の割合で含む ZrO_2 と TiO_2 とから成る混合物を、 $500 \pm 15^\circ C$ で焼成し、複合酸化物の担体とし、該複合酸化物担体に酸化タングステンを担持させ、 $650 \pm 15^\circ C$ で焼成し、粉末触媒とすることを特徴とする高温排ガス用脱硝触媒の製造方法。
- [請求項2] 上記複合酸化物担体に硫酸根を残留させ、次いで、該硫酸根を残留させた担体に酸化タングステンを担持させ、焼成することを特徴とする請求項1に記載の高温排ガス用脱硝触媒の製造方法。

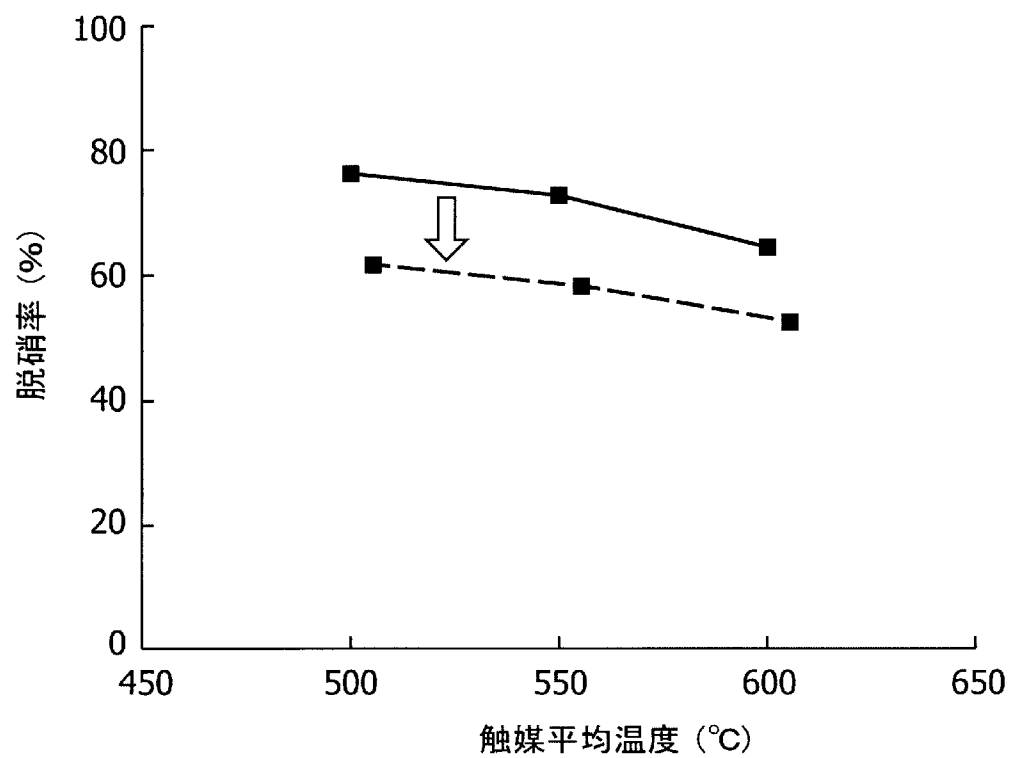
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/067059

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/30(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J27/053(2006.01)i, B01J37/08(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)

B01J21/00-38/74, B01D53/86, 53/94

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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.
X	JP 02-229547 A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 12 September 1990 (12.09.1990), claims; page 2, lower right column, line 19 to page 3, upper left column, line 13; page 3, lower left column, line 5 to page 4, upper left column, line 1; page 4, upper left column, line 13 to lower right column, line 7; page 5, upper right column, lines 6 to 12; page 7, upper right column, lines 10 to 17; page 7, lower left column, lines 6 to 19; examples 5 to 7; comparative example 3 & US 5082820 A & EP 0370523 A1	1, 2

☒ 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
26 July, 2012 (26.07.12)Date of mailing of the international search report
07 August, 2012 (07.08.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/067059

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-093750 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 04 April 2000 (04.04.2000), claims 1, 3, 6; paragraphs [0001], [0024] to [0028], [0030], [0031], [0034], [0040] to [0042]; example 2 & JP 2000-000471 A	1, 2
A	JP 2004-105964 A (KH Chemicals Co., Ltd.), 08 April 2004 (08.04.2004), entire text & JP 2004-513771 A & US 2003/0104932 A1 & US 2005/0032637 A1 & EP 1974811 A1 & WO 2002/092224 A1 & KR 10-2002-0088013 A & CA 2447665 A1 & CN 1524014 A	1, 2
A	JP 2005-081189 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 31 March 2005 (31.03.2005), entire text (Family: none)	1, 2
A	JP 2008-049289 A (Tokyo Roki Co., Ltd.), 06 March 2008 (06.03.2008), entire text (Family: none)	1, 2
A	JP 09-234340 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 09 September 1997 (09.09.1997), entire text (Family: none)	1, 2
A	JP 2010-506713 A (Rhodia Operations), 04 March 2010 (04.03.2010), entire text & US 2010/0247411 A1 & WO 2008/046921 A1 & FR 2907445 A1 & CA 2666626 A1 & CN 101534931 A	1, 2
A	JP 58-131135 A (Hitachi, Ltd.), 04 August 1983 (04.08.1983), entire text (Family: none)	1, 2
A	JP 06-327944 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 29 November 1994 (29.11.1994), entire text & EP 0631805 A1	1, 2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J23/30(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J27/053(2006.01)i, B01J37/08(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. B01J21/00-38/74, B01D53/86, 53/94

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
X	JP 02-229547 A (日本触媒化学工業株式会社) 1990. 09. 12, 特許請求の範囲, 第 2 頁右下欄第 19 行-第 3 頁左上欄第 13 行, 第 3 頁左下欄第 5 行-第 4 頁左上欄第 1 行, 第 4 頁左上欄第 13 行-右下欄第 7 行, 第 5 頁右上欄第 6-12 行, 第 7 頁右上欄第 10-17 行, 第 7 頁左下欄第 6-19 行, 実施例 5-7, 比較例 3 & US 5082820 A & EP 0370523 A1	1, 2

☒ 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

2 6 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 8 . 2 0 1 2

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)

田澤 俊樹

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

4 G

3 8 3 6

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
X	JP 2000-093750 A (三菱重工業株式会社) 2000.04.04, 請求項 1, 3, 6, 段落【0001】、【0024】-【0028】、【0030】、【0031】、 【0034】、【0040】-【0042】、実施例 2 & JP 2000-000471 A	1, 2
A	JP 2004-105964 A (ケイエイチ ケミカルズ カンパニー、リミテ ッド) 2004.04.08, 全文 & JP 2004-513771 A & US 2003/0104932 A1 & US 2005/0032637 A1 & EP 1974811 A1 & WO 2002/092224 A1 & KR 10-2002-0088013 A & CA 2447665 A1 & CN 1524014 A	1, 2
A	JP 2005-081189 A (三菱重工業株式会社) 2005.03.31, 全文 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 2008-049289 A (東京濾器株式会社) 2008.03.06, 全文 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 09-234340 A (株式会社日本触媒) 1997.09.09, 全文 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 2010-506713 A (ロディア・オペレーション) 2010.03.04, 全文 & US 2010/0247411 A1 & WO 2008/046921 A1 & FR 2907445 A1 & CA 2666626 A1 & CN 101534931 A	1, 2
A	JP 58-131135 A (株式会社日立製作所) 1983.08.04, 全文 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 06-327944 A (触媒化成工業株式会社) 1994.11.29, 全文 & EP 0631805 A1	1, 2