

(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
2011年6月3日(03.06.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/065187 A1

(51) 国際特許分類:

B01J 23/44 (2006.01) B01J 33/00 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) F01N 3/10 (2006.01)
B01J 21/10 (2006.01) F01N 3/28 (2006.01)
B01J 23/63 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/069351

(22) 国際出願日: 2010年10月29日(29.10.2010)

(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 2009-267622 2009年11月25日(25.11.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社エフ・シー・シー (Kabushiki Kaisha F.C.C.) [JP/JP]; 〒4311394 静岡県浜松市北区細江町中川7000番地の36 Shizuoka (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小縣祐介 (OGATA, Yusuke) [JP/JP]; 〒4311304 静岡県浜松市北区細江町中川7000番地の46 株式会社エフ・シー・シー 技術研究所内 Shizuoka

(JP). 鈴木涼 (SUZUKI, Ryou) [JP/JP]; 〒4311304 静岡県浜松市北区細江町中川7000番地の46 株式会社エフ・シー・シー 技術研究所内 Shizuoka (JP). 友田昭彦 (TOMODA, Akihiko) [JP/JP]; 〒4311304 静岡県浜松市北区細江町中川7000番地の46 株式会社エフ・シー・シー 技術研究所内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 越川隆夫 (KOSHIKAWA, Takao); 〒4308691 静岡県浜松市中区板屋町111-2 浜松アクタワー19階 Shizuoka (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, RO, RS, RU, 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.

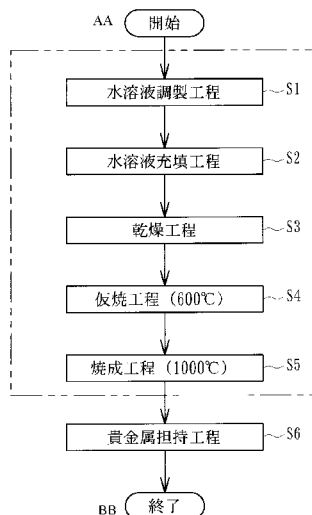
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: CATALYST CARRIER OR CATALYST, AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 触媒担体又は触媒及びその製造方法

[図1]



AA START
S1 AQUEOUS SOLUTION PREPARATION STEP
S2 AQUEOUS SOLUTION FILLING STEP
S3 DRYING STEP
S4 PRE-FIRING STEP (600°C)
S5 FIRING STEP (1000°C)
S6 NOBLE METAL SUPPORTING STEP
BB END

(57) Abstract: Disclosed are: a catalyst which can utilize magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) as a catalyst carrier, has improved heat resistance, and enables the improvement in NO_x purification rate readily, or a catalyst carrier; and a process for producing the catalyst or the catalyst carrier. Specifically disclosed are: a catalyst carrier or a catalyst, which can be produced through an aqueous solution preparation step (S1), an aqueous solution filling step (S2), a drying step (S3), a pre-firing step (S4) and a firing step (S5), and which comprises magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) having a specific surface area of 80 to 150 (m^2/g) and a pore volume of 0.45 to 0.65 (ml/g), wherein a noble metal can be supported on the catalyst carrier or the catalyst; and a process for producing the catalyst carrier or the catalyst.

(57) 要約: 【課題】マグネシウムアルミネート ($MgAl_2O_4$) を触媒担体として用いることができ、耐熱性を向上させることができるとともに、 NO_x の浄化率を容易に向上させることができる触媒担体又は触媒及びその製造方法を提供する。【解決手段】水溶液調製工程 S1、水溶液充填工程 S2、乾燥工程 S3、仮焼工程 S4 及び焼成工程 S5 を経て製造される触媒担体等であって、 $80 \sim 150 (m^2/g)$ の範囲の比表面積、及び $0.45 \sim 0.65 (ml/g)$ の範囲の細孔容積を有するマグネシウムアルミネート ($MgAl_2O_4$) から成り、その上に貴金属が担持可能とされた触媒担体又は触媒及びその製造方法である。



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： 触媒担体又は触媒及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、マグネシウムアルミネート ($MgAl_2O_4$) から成り、その上に貴金属が担持される触媒担体又は触媒及びその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 通常、排ガス浄化触媒は、触媒活性成分である貴金属微粒子の粒子成長に起因して性能劣化が生じてしまうと考えられている。この貴金属微粒子は、一般には、耐熱性アルミナ担体（触媒担体）の表面に分散して使用されるが、環境温度が上昇するにつれてアルミナ表面を拡散・移動して凝集を繰り返して成長してしまうことから、このような担体表面における貴金属微粒子の拡散・移動を抑制することにより貴金属触媒の性能劣化を抑制すべく、技術開発が進められている。

[0003] 例えば特許文献 1 には、アルミナ担体の細孔内に貴金属微粒子を閉じ込め、その移動・拡散を抑制する方法が開示されている。かかる方法においては、アルミナ細孔内に貴金属微粒子を閉じ込めるにあたり、貴金属微粒子とともに酸化セリウムや酸化ジルコニウムあるいは酸化マグネシウムなどの酸化物粒子を同時に閉じ込め、細孔内における貴金属微粒子の凝集を防止する工夫がなされている。

[0004] 然るに、近年、耐熱性に優れたペロブスカイト型複合酸化物触媒が注目されている。かかるペロブスカイト型複合酸化物は ABO_3 と表記されるが、A にランタン (La)、B に鉄 (Fe) やコバルト (Co) 或いはマンガン (Mn) を使用することが多い。かかるペロブスカイト型複合酸化物 ($LaFeO_3$ や $LaCoO_3$ 、 $LaMnO_3$) だけでも排ガス浄化活性はあるが、処理ガス量が少ないことや NO 浄化性能に劣ることが指摘されていた。この欠点を克服するため、従来、 $LaFeO_3$ の一部を貴金属 (Pd) で置換した La

$\text{Fe} (1-x) \text{Pd}_x \text{O}_3$ が提案されるに至っている（例えば特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2003-135963号公報

特許文献2：特開平5-3136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、上記従来の触媒担体及び触媒においては、以下の如き問題があった。

即ち、ペロブスカイト型複合酸化物触媒を用いた従来のものは、 900°C で100時間の熱処理をしたあとでもHCやCO、NO浄化性能に劣化がなく、すでに実車に搭載されるに至っている。しかし、近時においては、燃焼装置の熱効率改善の観点からより高温での燃焼技術が開発されており、それに伴って燃焼排ガスの温度も上昇していることから、冷間時排ガス浄化のため、エンジン直下に設置される触媒は 900°C を超える高温環境下となることもあり、上記従来の触媒では当該高性能燃焼装置に適用した場合、耐熱性及び耐久性に十分ではないという問題があった。

[0007] 然るに、アルカリ金属やアルカリ土類金属は、塩基性の金属であり、 CO_2 や NO_x などの酸性ガスを吸着して容易に炭酸塩や硝酸塩を生成することが知られている。この性質を利用して、リーンバーン排ガス浄化用 NO_x 吸蔵・還元触媒が開発され、提案されるに至っている。かかる NO_x 吸蔵・還元触媒においては、アルカリ土類金属としてBa（バリウム）を使用している故、排ガス中の NO_x がBaイオン上に濃縮され硝酸塩を生成することとなり、そこへ NO_x の還元剤である炭化水素（燃料油）をパルス状に注入し、無害な N_2 へと還元する仕組みとなっている。

[0008] 本出願人は、 NO_x との親和性が高いマグネシウム（Mg）に注目し、Mg

イオンを均一に分散したアルミナ（即ち、マグネシウムアルミネート（ $\text{Mg Al}_2\text{O}_4$ ：鉱物名スピネル）を触媒担体として使用することを鋭意検討した。しかし、例えば酸化マグネシウム粉末とアルミナ粉末とを混合して高温（ 1400°C 以上）で加熱することによりマグネシウムアルミネート（ $\text{Mg Al}_2\text{O}_4$ ）を得ることができると考えられるものの、このようにして得られたマグネシウムアルミネート（ $\text{Mg Al}_2\text{O}_4$ ）は、非常に硬く、比表面積が極めて少ないため、触媒担体として用いるのは不適である。

[0009] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたもので、マグネシウムアルミネート（ $\text{Mg Al}_2\text{O}_4$ ）を触媒担体として用いることができ、耐熱性を向上させることができるとともに、 NO_x の浄化率を容易に向上させることができる触媒担体又は触媒及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 請求項1記載の発明は、多孔質アルミナの細孔内にマグネシウムアルミネート（ $\text{Mg Al}_2\text{O}_4$ ）を形成して成り、その上に貴金属が担持される触媒担体の製造方法であって、マグネシウムイオンを含む水溶液を調製する水溶液調製工程と、前記多孔質アルミナの細孔にて生じる毛細管現象を利用したポアフィリング法により当該細孔内に前記水溶液調製工程で得られた水溶液を充填する水溶液充填工程と、該水溶液充填工程にて細孔内に水溶液が充填された多孔質アルミナを乾燥する乾燥工程と、該乾燥工程で得られた多孔質アルミナを焼成することにより、マグネシウムアルミネートを生成させる焼成工程とを含むことを特徴とする。

[0011] 請求項2記載の発明は、請求項1記載の触媒担体の製造方法において、前記水溶液調製工程で得られる水溶液は、その濃度が任意調整されることにより、前記焼成工程にて前記多孔質アルミナに形成されるマグネシウムアルミネートの量を調整可能とされたことを特徴とする。

[0012] 請求項3記載の発明は、請求項1又は請求項2記載の触媒担体の製造方法において、前記焼成工程で生成されたマグネシウムアルミネートに二酸化セリウム（ CeO_2 ）を添加させる二酸化セリウム添加工程を有したことを特徴

とする。

- [0013] 請求項 4 記載の発明は、多孔質アルミナの細孔内にマグネシウムアルミネート (MgAl_2O_4) を形成して成り、その上に貴金属を担持して成る触媒の製造方法であって、マグネシウムイオンを含む水溶液を調製する水溶液調製工程と、前記多孔質アルミナの細孔にて生じる毛細管現象を利用したポアフィリング法により当該細孔内に前記水溶液調製工程で得られた水溶液を充填する水溶液充填工程と、該水溶液充填工程にて細孔内に水溶液が充填された多孔質アルミナを乾燥する乾燥工程と、該乾燥工程で得られた多孔質アルミナを焼成することにより、マグネシウムアルミネートを生成させる焼成工程とを有し、前記焼成工程で焼成された多孔質アルミナの細孔に対し、当該細孔にて生じる毛細管現象を利用したポアフィリング法により貴金属を含有した水溶液を充填することを特徴とする。
- [0014] 請求項 5 記載の発明は、請求項 4 記載の触媒の製造方法において、前記貴金属がパラジウムであることを特徴とする。
- [0015] 請求項 6 記載の発明は、請求項 4 又は請求項 5 記載の触媒の製造方法において、前記焼成工程で生成されたマグネシウムアルミネートに二酸化セリウム (CeO_2) を添加させる二酸化セリウム添加工程を有し、当該二酸化セリウム添加工程を経た触媒担体に前記貴金属を担持させたことを特徴とする。
- [0016] 請求項 7 記載の発明は、 $80 \sim 150 \text{ (m}^2/\text{g)}$ の範囲の比表面積、及び $0.45 \sim 0.65 \text{ (ml/g)}$ の範囲の細孔容積を有するマグネシウムアルミネート (MgAl_2O_4) から成り、その上に貴金属が担持可能とされたことを特徴とする触媒担体。
- [0017] 請求項 8 記載の発明は、請求項 7 記載の触媒担体において、多孔質アルミナの細孔内に前記マグネシウムアルミネート (MgAl_2O_4) を形成して成ることを特徴とする。
- [0018] 請求項 9 記載の発明は、請求項 7 又は請求項 8 記載の触媒担体において、前記マグネシウムアルミネートに二酸化セリウム (CeO_2) を添加させたことを特徴とする。

- [0019] 請求項 10 記載の発明は、 $80 \sim 150$ (m^2/g) の範囲の比表面積、及び $0.45 \sim 0.65$ (ml/g) の範囲の細孔容積を有するマグネシウムアルミネート (MgAl_2O_4) が触媒担体とされ、その上に貴金属が担持されたことを特徴とする触媒。
- [0020] 請求項 11 記載の発明は、請求項 10 記載の触媒において、前記触媒担体は、多孔質アルミナの細孔内に前記マグネシウムアルミネート (MgAl_2O_4) を形成して成ることを特徴とする。
- [0021] 請求項 12 記載の発明は、請求項 10 又は請求項 11 記載の触媒において、前記貴金属がパラジウムであることを特徴とする。
- [0022] 請求項 13 記載の発明は、請求項 10～12 の何れか 1 つに記載の触媒において、前記マグネシウムアルミネートに二酸化セリウム (CeO_2) を添加させ、当該二酸化セリウムが添加された触媒担体に前記貴金属を担持させたことを特徴とする。

発明の効果

- [0023] 本発明によれば、 $80 \sim 150$ (m^2/g) の範囲の比表面積、及び $0.45 \sim 0.65$ (ml/g) の範囲の細孔容積を有するマグネシウムアルミネート (MgAl_2O_4) から成り、その上に貴金属が担持可能とされた触媒担体又は触媒とされるので、マグネシウムアルミネート (MgAl_2O_4) を触媒担体として用いることができ、耐熱性を向上させることができるとともに、 NO_x の浄化率を容易に向上させることができる。
- [0024] 特に、ポアフィリング法により多孔質アルミナの細孔内に水溶液調製工程で得られた水溶液を充填し、その多孔質アルミナを乾燥させることにより細孔内でマグネシウムアルミネート (MgAl_2O_4) を析出させるものとした場合、例えば約 1000°C という高温雰囲気下に長時間曝された後も HC や CO 、 NO の浄化性能を維持し得る触媒担体及び触媒をより簡易に得ることができる。更に、マグネシウムアルミネート (MgAl_2O_4) から成る触媒担体に担持させる貴金属としてパラジウム (Pd) を用いることにより、浄化性能に優れ且つ安価な触媒とすることができる。

- [0025] 更に、マグネシウムアルミネートに二酸化セリウム (CeO_2) を添加させ、当該二酸化セリウムが添加された触媒担体に貴金属を担持させることにより、NOの浄化性能を維持し得ることに加え、酸素濃度変化に十分対応させることができ、例えば反応場雰囲気をストイキに近づけることができるといった効果が期待できる。

図面の簡単な説明

- [0026] [図1]本発明の実施形態に係る触媒担体の製造方法を示すフローチャート
[図2]実施例1～6についてのマグネシウムアルミネート（スピネル）生成の確認のためのXRDのグラフ
[図3]実施例7の浄化特性を示すグラフ
[図4]実施例3の浄化特性を示すグラフ
[図5]実施例7～10及び比較例についての450℃におけるHC浄化活性評価を示すグラフ
[図6]実施例7～10及び比較例についての500℃におけるHC浄化活性評価を示すグラフ
[図7]実施例7～10及び比較例についての450℃におけるNO浄化活性評価を示すグラフ
[図8]実施例7～10及び比較例についての500℃におけるNO浄化活性評価を示すグラフ
[図9]実施例7についての酸素濃度を変化させた各条件下における浄化率を示すグラフ
[図10]本発明の他の実施形態に係るセリアスピネル触媒の製造過程を示す模式図
[図11]実施例11に係るセリアスピネル触媒と比較例とのHC浄化率（450℃）を示すグラフ
[図12]実施例11に係るセリアスピネル触媒と比較例とのHC浄化率（500℃）を示すグラフ

発明を実施するための形態

[0027] 以下、本発明の実施形態について図面を参照しながら具体的に説明する。

本実施形態に係る触媒担体は、 $80 \sim 150$ (m^2/g) の範囲の比表面積、及び $0.45 \sim 0.65$ (ml/g) の範囲の細孔容積を有するマグネシウムアルミネート (MgAl_2O_4) から成り、その上に貴金属が担持可能とされたものであり、図1に示すように、水溶液調製工程S1と、水溶液充填工程S2と、乾燥工程S3と、仮焼工程S4及び焼成工程S5とを経て製造され、更には貴金属担持工程S6を経ることにより排ガス浄化触媒を得ることができる。

[0028] 水溶液調製工程S1は、マグネシウム (Mg) イオンを含む水溶液を調製する工程であり、例えば、マグネシウム (Mg) イオンを含む水溶液として硝酸マグネシウム水溶液を用いることができる。水溶液充填工程S2は、多孔質アルミナの細孔にて生じる毛細管現象を利用したポアフィリング法により当該細孔内に水溶液調製工程S1で得られた水溶液を充填する工程である。このポアフィリング法は、アルミナ担体 (触媒担体) の細孔容積を測定し、その容積と同量の水溶液 (本実施形態においては水溶液調製工程S1で得られた水溶液) を添加して混合・攪拌することにより当該アルミナ担体 (触媒担体) の細孔内に毛細管現象を利用して充填させる方法をいう。

[0029] 乾燥工程S3は、水溶液充填工程S2にて細孔内に水溶液が充填された多孔質アルミナを乾燥する工程であり、これにより、触媒担体の細孔内は、その壁面がマグネシウムアルミネート (MgAl_2O_4) 生成のための成分 (組成) で被覆 (コーティング) された状態となる。仮焼工程S4は、乾燥工程S3で乾燥した触媒担体を、例えば約 600°C で焼成する工程である。焼成工程S5は、乾燥工程S3で得られて仮焼工程S4を経た多孔質アルミナを更に空気中において約 1000°C で焼成し、その細孔内でマグネシウムアルミネート (MgAl_2O_4) を生成させるための工程である。

[0030] 以上の工程S1～S5を経ることにより、本実施形態に係る触媒担体が製造されることとなる。この触媒担体は、 $80 \sim 150$ (m^2/g) の範囲の比表面積、及び $0.45 \sim 0.65$ (ml/g) の範囲の細孔容積を有するマ

マグネシウムアルミネート (MgAl_2O_4) から成り、その後、貴金属担持工程 S 6 にてマグネシウムアルミネート (MgAl_2O_4) 上に貴金属 (パラジウム) が担持され、排ガス浄化触媒とされる。かかる貴金属担持工程 S 6 は、焼成工程 S 5 で焼成された触媒担体の細孔に対し、当該細孔にて生じる毛細管現象を利用したポアフィリング法により貴金属 (パラジウム) を含有した水溶液を充填する工程である。而して、本発明に係る触媒が製造されることとなる。

[0031] ポアフィリング法により充填されるパラジウム (Pd) を含有した水溶液は、ジニトロジアミンパラジウム塩又は硝酸パラジウムの硝酸酸性水溶液を用いるのが好ましい。当該水溶液を充填した後、乾燥させ、 600°C で 4 時間焼成することによりパラジウム触媒を製造することができる。パラジウムに代えて、白金 (Pt)、ロジウム (Rh) など他の貴金属としてもよいが、本実施形態の如く比較的安価なパラジウムを担持させるようにするのが好ましい。

[0032] 上記触媒担体及び触媒の製造方法によれば、ポアフィリング法により多孔質アルミナの細孔内に水溶液調製工程で得られた水溶液を充填し、その多孔質アルミナを乾燥させることにより細孔内でマグネシウムアルミネート (MgAl_2O_4) を析出させているので、例えば約 1000°C という高温雰囲気下に長時間曝された後も HC や CO、 NO_x の浄化性能を維持し得る触媒担体及び触媒をより簡易に得ることができる。

[0033] 特に、ポアフィリング法により多孔質アルミナの細孔内に水溶液調製工程で得られた水溶液を充填し、その多孔質アルミナを乾燥させることにより細孔内でマグネシウムアルミネート (MgAl_2O_4) を析出させているので、例えば約 1000°C という高温雰囲気下に長時間曝された後も HC や CO、 NO_x の浄化性能を維持し得る触媒担体及び触媒をより簡易に得ることができる。更に、マグネシウムアルミネート (MgAl_2O_4) から成る触媒担体に担持させる貴金属としてパラジウム (Pd) を用いることにより、浄化性能に優れ且つ安価な触媒とすることができる。

- [0034] 更に、水溶液調製工程 S 1 で得られる水溶液は、その濃度が任意調整されることにより、焼成工程 S 5 にて多孔質アルミナに形成されるマグネシウムアルミネートの量を調整可能とされている。即ち、水溶液調製工程 S 1 で得られる水溶液の濃度を低く設定することにより、多孔質アルミナ全体をマグネシウムアルミネートとするものに代え、当該多孔質アルミナの一部のみをマグネシウムアルミネートとする（言い換えるならば、多孔質アルミナの表層をマグネシウムアルミネートとしつつ中心部のアルミナの状態を維持させる）ことができる。
- [0035] また、本実施形態に係る触媒によれば、 $80 \sim 150$ (m^2/g) の範囲の比表面積、及び $0.45 \sim 0.65$ (ml/g) の範囲の細孔容積を有するマグネシウムアルミネート (MgAl_2O_4) から成る触媒担体を有し、その上にパラジウム等の貴金属が担持されているので、貴金属の触媒作用及び塩基性のマグネシウム (Mg) の作用により、内燃機関や燃焼装置等から排出される炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO) 及び酸化窒素 (NO_x) の同時浄化性能に優れたものとすることができる。
- [0036] また更に、本発明の他の実施形態として、上記実施形態に係るマグネシウムアルミネート (MgAl_2O_4) から成る触媒担体に対し、二酸化セリウム (CeO_2) を添加させるものとしてもよい。当該他の実施形態の製造過程について、図 10 に基づき以下に説明する。
- [0037] まず、比表面積が $247 \text{ m}^2/\text{g}$ の多孔質アルミナ 1 (図 10 (a) 参照) を用意するとともに、上記と同様の水溶液調製工程で得られたマグネシウム (Mg) イオンを含む水溶液 2 (硝酸マグネシウム水溶液) をポアフィリング法により当該多孔質アルミナ 1 の細孔内に充填させる (水溶液充填工程) (同図 (b) 参照)。その後、乾燥工程にて多孔質アルミナを乾燥・焼成 (1000°C) することにより、比表面積が $83 \text{ m}^2/\text{g}$ のマグネシウムアルミネート (MgAl_2O_4) (スピネル 3) を得る (同図 (c) 参照)。
- [0038] このようにして得られたスピネル 3 の細孔内に水溶液 4 (硝酸セリウム水溶液) をポアフィリング法にて充填させ (同図 (d) 参照)、乾燥・焼成 (

900℃)する(二酸化セリウム添加工程)ことにより、マグネシウムアルミネート(MgAl_2O_4) (スピネル3)に二酸化セリウム5(CeO_2)を添加させて成る比表面積が $74\text{ m}^2/\text{g}$ のセリアスピネル($\text{CeO}_2/\text{MgAl}_2\text{O}_4$)を得る(同図(e)参照)。かかるセリアスピネル($\text{CeO}_2/\text{MgAl}_2\text{O}_4$)における酸化セリウムにおいては、 Ce^{4+} と Ce^{3+} の酸化還元電位が約1.6(V)と小さく、可逆的に進行して酸素貯蔵能力(OSC)を持つため、酸素濃度変化に十分対応可能とされる。

[0039] その後、貴金属担持工程にて二酸化セリウム5(CeO_2)が添加された触媒担体に貴金属6(パラジウム)を担持させ、排ガス浄化触媒(Pd担持セリアスピネル触媒)とされる(同図(f)参照)。かかる貴金属担持工程は、上記実施形態と同様、焼成工程で焼成された触媒担体の細孔に対し、当該細孔にて生じる毛細管現象を利用したポアフィリング法により貴金属(パラジウム)を含有した水溶液を充填する工程とされる。

[0040] 上記他の実施形態によれば、マグネシウムアルミネートに二酸化セリウム(CeO_2)を添加させ(二酸化セリウム添加工程)、当該二酸化セリウム添加工程を経た触媒担体に貴金属を担持させることにより、NOの浄化性能を維持し得ることに加え、酸素濃度変化に十分対応させることができ、例えば反応場雰囲気をストイキに近づけることができるといった効果が期待できる。しかるに、本実施形態の如く、二酸化セリウムと貴金属とが共存していれば上記効果が期待でき、二酸化セリウムを介して貴金属が添加された部位及び二酸化セリウムを介さず貴金属が添加された部位の両者が存在していてもよい。

[0041] 次に、本発明における具体的特性等を示すための実験結果について、実施例を用いて説明する。

(実験1)：マグネシウムアルミネート(MgAl_2O_4 ：スピネル)の合成及び特性化

MgOの前駆体として硝酸マグネシウム6水和物($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)を用い、その25.6(g)(0.1(mol))を蒸留水に溶解させ

て 10.2 (ml) の硝酸マグネシウム水溶液を得た (水溶液調製工程)。
この水溶液を 10.2 (g) (0.1 (mol)) の市販アルミナ粉末 (比
表面積: 247 (m²/g)、細孔容積: 1.0 (ml/g)) に滴下し、乳
鉢中で混合しながらその細孔内に当該水溶液を充填させた (ポアフィリング
法による水溶液充填工程)。

[0042] その後、ポアフィリングにて水溶液が細孔内に充填されたアルミナ粉末を
110 (°C) に保持した乾燥器で 12 時間乾燥させ、600 (°C) で 2 時間
の仮焼工程を経た後、1000 (°C) で 5 時間、空気中で焼成 (焼成工程)
することにより、マグネシウムアルミネート (MgAl₂O₄) から成る触媒
担体を得た。この得られた触媒担体が、マグネシウムアルミネート (MgAl₂O₄) から成ることを XRD によって確認した (図 2 (a) 参照)。

[0043] 図 2 (a) は、100 モル% マグネシウムアルミネート (MgAl₂O₄)
から成る触媒担体 (以下、実施例 1 という) を示しているとともに、同図 (b)
は、70% モル マグネシウムアルミネート (MgAl₂O₄) から成る触
媒担体 (以下、実施例 2 という)、同図 (c) は、50 モル% マグネシウム
アルミネート (MgAl₂O₄) から成る触媒担体 (以下、実施例 3 という)
、同図 (d) は、30 モル% マグネシウムアルミネート (MgAl₂O₄) か
ら成る触媒担体 (以下、実施例 4 という)、同図 (e) は、20 モル% マグ
ネシウムアルミネート (MgAl₂O₄) から成る触媒担体 (以下、実施例 5
という)、同図 (f) は、10 モル% マグネシウムアルミネート (MgAl₂O₄) から成る触媒担体 (以下、実施例 6 という) を XRD によって確認した
ものである。

[0044] 然るに、10~70 モル% (この他、任意割合でもよい) マグネシウムア
ルミネート (MgAl₂O₄) は、水溶液調製工程で得られる水溶液の濃度を
任意調整することにより得られる。尚、実施例 1 に係る 100 モル% マグネ
シウムアルミネート (MgAl₂O₄) 及び実施例 2 に係る 70 モル% マグネ
シウムアルミネート (MgAl₂O₄) においては、図 2 (a) (b) 中の矢
印で示すように、Mg₆Al₂(OH)₁₈·4.5H₂O に同定される小さなピ

ークも観測された。

[0045] 上記実施例 1～6 について、窒素吸着法により比表面積や細孔容積を測定し、以下の表 1 にまとめた。この表 1 から分かるように、何れの実施例のものも、1000℃焼成で作製した粉末であるが、100 (m²/g) 前後の高比表面積と、0.5 (ml/g) 前後の細孔容積を有しており、触媒担体に適している。

[0046] [表1]

1000℃、5時間 の焼成で作製したスピネルの比表面積と細孔容積

スピネル触媒担体	比表面積 [m ² /g]	細孔容積 [ml/g]
実施例 1	83	0.45
実施例 2	92	0.46
実施例 3	110	0.49
実施例 4	114	0.54
実施例 5	138	0.59
実施例 6	119	0.61

[0047] (実験 2) : 50 モル%マグネシウムアルミネート担持 3%パラジウム (3%Pd/50%スピネル) 触媒の調製と浄化活性

8.3 (wt%) の Pd (パラジウム) を含むジニトロジアミン Pd の硝酸酸性水溶液 1.8 (g) を、容積が 2.4 (ml) となるように蒸留水で希釈して水溶液を得た。この水溶液を、実験 1 で得られた実施例 3 の粉末 5 (g) に滴下し、乳鉢中で混合しながらその細孔内に当該水溶液を充填させた。

[0048] その後、110 (°C) に保持した乾燥器で 12 時間乾燥させ、600 (°C) で 2 時間の仮焼工程を経た後、1000 (°C) で 5 時間、空气中で焼成 (焼成工程) することにより、3 (wt%) の Pd を担持した 50 モル%マグネシウムアルミネート (MgAl₂O₄) から成る触媒 (50 モル%スピネル (3%Pd/50 モル%スピネル)) を得た (以下、実施例 7 という)。この得られた触媒中の Pd 粒子の大きさを CO の化学吸着量を測定して算出したところ、41 (nm) 程度であることが判明した。

[0049] 尚、実験 1 で得られた実施例 1、2 及び実施例 4 に対しても、同様の手順

で3 (wt%) のPdを担持させ、それぞれ3%Pd/100モル%スピネル触媒（以下、実施例8という）、3%Pd/70モル%スピネル触媒（以下、実施例9という）、及び3%Pd/30モル%スピネル触媒（以下、実施例10という）を得た。更に、3 (wt%) のPdを担持させたアルミナ触媒（3%Pd/ Al_2O_3 ）をポアフィリング法にて作製し、600 (°C) で2時間の仮焼工程を経た後、900 (°C) で10時間、空气中で焼成（焼成工程）することにより、本実施例と比較するための比較例を得た。

[0050] （実験3）：実施例7（3%Pd/50モル%スピネル触媒）の浄化活性及び900°Cにおける熱耐久性

実験3で得られた実施例7をペレット状に成形した後、粉碎し、0.25～1.0 (mm) の粉末を篩分した。その0.5 (ml) （約0.26 (g) に相当）を用いて浄化活性を評価した。この活性評価に用いた模擬ガスの組成は、NO:1500 (ppm)、CO:0.65 (%)、 C_3H_8 :180 (ppm)、 C_3H_6 :180 (ppm)、 O_2 :0.50 (%)であり、バランスガスとして窒素を用いた。尚、ガス流量は、1 (l/min) （空間速度:120000 (hr^{-1}) に相当）に設定した。

[0051] そして、触媒層温度を室温から600 (°C) まで45 (°C/min) で昇温させるとともに、その昇温過程の各温度における触媒層入口と出口のガス組成を赤外分光法と磁気式酸素分析法で測定して浄化活性を評価した。その評価結果について図3に示す。また、同様の条件下、実施例3についても浄化活性を評価し、その評価結果について図4に示した。これにより、50モル%スピネルから成る触媒担体のみ（実施例3）でもHCとCOの酸化活性やNOの還元活性を得ることができるものの、Pdを担持した触媒と比べると、その活性の程度は著しく低いことが分かり、Pdの担持効果を確認することができた。

[0052] また、実施例7（3%Pd/50モル%スピネル触媒）の熱耐久性を調べるため、900 (°C) で10時間、50時間、100時間、150時間、200時間、熱処理した後、上記と同様の方法にて、450 (°C) 及び500

(°C) におけるHCやCO、NOの浄化活性を測定し、その測定結果について以下の表2にまとめた。

[0053] [表2]

実施例7の900°Cにおける耐久性

900°C処理時間	450°Cにおける浄化率			500°Cにおける浄化率		
	HC [%]	CO [%]	NO [%]	HC [%]	CO [%]	NO [%]
10 時間	74.1	99.7	43.0	83.9	99.7	53.4
50 時間	73.7	99.2	52.2	82.4	99.5	62.4
100 時間	81.7	99.5	49.9	78.8	99.8	48.9
150 時間	71.8	99.6	38.6	82.4	99.6	51.5
200 時間	61.5	99.7	31.7	74.6	99.7	50.2

[0054] (実験4) : 実施例8～10及び比較例の浄化活性と900(°C)における熱耐久性

実験3と同様の方法にて、実施例8～10に係る触媒及び比較例に係る触媒についても触媒活性を観察し、450(°C)及び500(°C)におけるHCやCO、NOの浄化率を測定した。また、実験3と同様、900(°C)で10時間、50時間、100時間、150時間、200時間(但し、比較例については150時間まで)熱処理した後、上記と同様の方法で450(°C)及び500(°C)におけるHCやCO、NOの浄化活性を測定した。測定結果について以下の表3～6にまとめた。

[0055] [表3]

実施例8の900°Cにおける耐久性

900°C処理時間	450°Cにおける浄化率			500°Cにおける浄化率		
	HC [%]	CO [%]	NO [%]	HC [%]	CO [%]	NO [%]
10 時間	65.9	98.0	35.0	72.2	99.4	38.0
50 時間	61.9	99.8	33.8	69.6	99.8	42.7
100 時間	70.6	99.7	40.0	78.8	99.7	54.9
150 時間	73.6	99.7	31.5	86.4	99.5	52.1
200 時間	65.4	99.8	30.0	84.6	99.7	71.2

[0056]

[表4]

実施例 9 の900℃における耐久性

900℃処理時間	450℃における浄化率			500℃における浄化率		
	HC [%]	CO [%]	NO [%]	HC [%]	CO [%]	NO [%]
10 時間	73.8	99.7	40.2	83.5	99.7	53.7
50 時間	62.7	99.8	27.3	75.8	99.7	45.1
100 時間	67.9	99.7	38.4	81.1	99.7	57.9
150 時間	66.3	99.7	28.8	74.9	99.7	40.7
200 時間	62.0	99.8	34.4	80.0	99.7	61.7

[0057] [表5]

実施例 10 の900℃における耐久性

900℃処理時間	450℃における浄化率			500℃における浄化率		
	HC [%]	CO [%]	NO [%]	HC [%]	CO [%]	NO [%]
10 時間	78.0	99.7	39.3	87.6	99.6	52.1
50 時間	72.2	99.7	42.7	81.6	99.7	56.9
100 時間	66.9	99.8	43.9	75.4	99.8	53.1
150 時間	74.6	99.7	48.1	85.4	99.7	62.8
200 時間	62.0	99.8	30.5	73.3	99.8	46.6

[0058] [表6]

比較例の900℃における耐久性

900℃処理時間	450℃における浄化率			500℃における浄化率		
	HC [%]	CO [%]	NO [%]	HC [%]	CO [%]	NO [%]
10 時間	69.2	99.7	32.2	83.6	99.5	52.6
50 時間	66.7	99.7	29.4	80.4	99.5	49.5
100 時間	63.5	99.8	24.6	79.6	99.5	47.9
150 時間	60.8	99.8	21.3	77.2	99.5	47.3
200 時間	—	—	—	—	—	—

[0059] 更に、実施例 7～10 及び比較例における浄化活性、特に HC と NO の浄化活性と耐久性を示すデータを図 5～8 に示した。HC 浄化能については、図 5、6 から分かるように、実施例 7～10 及び比較例は、ほぼ同様の活性を示しており、200 時間処理したものについても、450 (°C) で 65 (％)、500 (°C) で 80 (％) 程度の浄化率を保持している。

[0060] 一方、NO 浄化能については、図 7、8 から分かるように、実施例 7～10 の方が比較例より高い活性を示している。150 時間処理したものについ

て比較すると、比較例のものでは、450（℃）で20（％）強、500（℃）で45（％）の浄化率を示しているのに対し、実施例7～10のものは、450（℃）で30～50（％）、500（℃）で40～65（％）の浄化率であった。これは、実施例7～10においては、マグネシウム（Mg）イオンが触媒表面に均一に分散されており、かかるマグネシウムイオン近傍にNO_xが濃縮されたためと推測される。

[0061] （実験5）：酸素濃度の変動による活性の変化

通常、排気ガス中の酸素濃度は燃料の燃焼条件に応じて変化する。酸素濃度の大きい排気ガスは「リーン」、酸素濃度の小さい排気ガスは「リッチ」と呼ばれ、それぞれの条件により触媒の浄化性能も変化する。実験3で用いた模擬排ガス組成は、理論空燃比（燃焼に用いる空気と燃料の重量比が14.7）における燃焼排ガスとして、典型的な組成である。

[0062] 本実験では、酸素濃度を少し大きくした組成の模擬排ガス（O₂：0.55（％））と酸素濃度を少し小さくした組成の模擬排ガス（O₂：0.45（％））を用い、それぞれの条件下における実施例7に係る触媒（900℃で100時間処理したもの）の活性を観察した。その観察結果について図9に示した。また、触媒の活性評価は、実験3と同様の方法で行い、450（℃）及び500（℃）におけるHCやCO、NOの浄化率を測定した。その測定結果について以下の表7に示す。

[0063] [表7]

酸素濃度の変動に伴う活性変化

酸素濃度 [%]	450℃における浄化率			500℃における浄化率		
	HC [%]	CO [%]	NO [%]	HC [%]	CO [%]	NO [%]
0.45（リッチ）	37.5	99.7	36.3	94.7	99.2	98.5
0.50（ストイ）	81.7	99.5	49.9	78.8	99.8	48.9
0.55（リーン）	69.8	100.0	11.0	84.9	100.0	9.5

[0064] 図9から、リッチ条件においては、450（℃）まではCOの酸化反応が優先的に進行し、COが完全に酸化されて酸素のほとんどが消費されることが分かる。また、450（℃）以上では、HCによるNO_xの還元反応が進行

する様子が確認できた。一方、リーン条件においては、COの完全酸化後も0.1(%)程度の酸素が残存するため、HCによるNO_xの還元反応よりもHCの酸化反応の方が優先的に進行する。そのため、NO_xの浄化率は上昇せず、15(%)となっている。

[0065] 次に、焼成工程で生成されたマグネシウムアルミネートに二酸化セリウム(CeO₂)を添加させる二酸化セリウム添加工程を有し、当該二酸化セリウム添加工程を経た触媒担体に貴金属(Pd)を担持させたセリアスピネル触媒(20%CeO₂/SPN:実施例11)について熱処理条件を任意変更(600℃で4時間、900℃で5時間、900℃で50時間)させた場合の450℃の浄化率(HC、CO及びNOの浄化率)、500℃の浄化率(HC、CO及びNOの浄化率)に関する実験結果を以下の表8に示す。尚、当該表8においては、炭化水素(プロパン)、一酸化炭素が半減する温度(T_{50HC}及びT_{50CO})についても併記してある。

[0066] [表8]

熱処理 条件	450℃における浄化率			500℃における浄化率			T(50)HC [℃]	T(50)CO [℃]
	HC [%]	CO [%]	NO [%]	HC [%]	CO [%]	NO [%]		
600-4	97.05	100.00	95.48	98.15	100.00	94.73	306	218
900-5	94.12	99.85	93.63	96.32	100.00	92.64	348	276
900-50	89.89	99.85	89.75	95.88	100.00	92.83	350	277

[0067] また、比較例としてマグネシウムアルミネートに代えてZrO₂に対し二酸化セリウム(CeO₂)を添加させた触媒(20%CeO₂/ZrO₂)、及びマグネシウムアルミネートに代えてAl₂O₃に対し二酸化セリウム(CeO₂)を添加させた触媒(20%CeO₂/Al₂O₃)について、上記実施例11と同様、熱処理条件を任意変更(600℃で4時間、900℃で5時間、900℃で50時間)させた場合の450℃の浄化率(HC、CO及びNOの浄化率)、500℃の浄化率(HC、CO及びNOの浄化率)に関する実験結果を以下の表9、10にそれぞれ示す。尚、当該表9、10においても、炭化水素(プロパン)、一酸化炭素が半減する温度(T_{50HC}及びT_{50CO})について併記してある。

[0068] [表9]

熱処理 条件	450℃における浄化率			500℃における浄化率			T (50) HC	T (50) CO
	HC [%]	CO [%]	NO [%]	HC [%]	CO [%]	NO [%]	[℃]	[℃]
600-4	96.34	99.69	87.33	100.00	99.85	85.56	287	243
900-5	84.52	99.54	75.70	90.48	99.69	80.18	338	261
900-50	71.54	99.53	45.78	81.30	99.38	61.08	402	314

[0069] [表10]

熱処理 条件	450℃における浄化率			500℃における浄化率			T (50) HC	T (50) CO
	HC [%]	CO [%]	NO [%]	HC [%]	CO [%]	NO [%]	[℃]	[℃]
600-4	99.17	99.53	87.47	100.00	99.84	85.04	290	229
900-5	90.40	99.55	85.00	96.00	99.70	89.27	357	289
900-50	84.65	99.39	66.87	93.31	99.69	77.37	368	299

[0070] 上記実験結果のうち、HC浄化率（450℃）についての実施例11と比較例との比較を図11のグラフに、HC浄化率（500℃）についての実施例11と比較例との比較を図12のグラフに示す。これらグラフからも分かる通り、実施例11のものは、種々熱処理条件を変更した場合であっても、比較例に比べて浄化率を高く維持することができる。

産業上の利用可能性

[0071] 80～150（m²/g）の範囲の比表面積、及び0.45～0.65（ml/g）の範囲の細孔容積を有するマグネシウムアルミネート（MgAl₂O₄）から成り、その上に貴金属が担持可能とされた触媒担体又は触媒及びその製造方法であれば、他の形態に適用したものであってもよい。

符号の説明

[0072] S1 水溶液調製工程
 S2 水溶液充填工程
 S3 乾燥工程
 S4 仮焼工程
 S5 焼成工程
 S6 貴金属担持工程

請求の範囲

- [請求項1] 多孔質アルミナの細孔内にマグネシウムアルミネート ($MgAl_2O_4$) を形成して成り、その上に貴金属が担持される触媒担体の製造方法であって、
- マグネシウムイオンを含む水溶液を調製する水溶液調製工程と、
- 前記多孔質アルミナの細孔にて生じる毛細管現象を利用したポアフィリング法により当該細孔内に前記水溶液調製工程で得られた水溶液を充填する水溶液充填工程と、
- 該水溶液充填工程にて細孔内に水溶液が充填された多孔質アルミナを乾燥する乾燥工程と、
- 該乾燥工程で得られた多孔質アルミナを焼成することにより、マグネシウムアルミネートを生成させる焼成工程と、
- を含むことを特徴とする触媒担体の製造方法。
- [請求項2] 前記水溶液調製工程で得られる水溶液は、その濃度が任意調整されることにより、前記焼成工程にて前記多孔質アルミナに形成されるマグネシウムアルミネートの量を調整可能とされたことを特徴とする請求項1記載の触媒担体の製造方法。
- [請求項3] 前記焼成工程で生成されたマグネシウムアルミネートに二酸化セリウム (CeO_2) を添加させる二酸化セリウム添加工程を有したことを特徴とする請求項1又は請求項2記載の触媒担体の製造方法。
- [請求項4] 多孔質アルミナの細孔内にマグネシウムアルミネート ($MgAl_2O_4$) を形成して成り、その上に貴金属を担持して成る触媒の製造方法であって、
- マグネシウムイオンを含む水溶液を調製する水溶液調製工程と、
- 前記多孔質アルミナの細孔にて生じる毛細管現象を利用したポアフィリング法により当該細孔内に前記水溶液調製工程で得られた水溶液を充填する水溶液充填工程と、
- 該水溶液充填工程にて細孔内に水溶液が充填された多孔質アルミナ

を乾燥する乾燥工程と、

該乾燥工程で得られた多孔質アルミナを焼成することにより、マグネシウムアルミネートを生成させる焼成工程と、

を有し、前記焼成工程で焼成された多孔質アルミナの細孔に対し、当該細孔にて生じる毛細管現象を利用したポアフィリング法により貴金属を含有した水溶液を充填することを特徴とする触媒の製造方法。

[請求項5] 前記貴金属がパラジウムであることを特徴とする請求項4記載の触媒の製造方法。

[請求項6] 前記焼成工程で生成されたマグネシウムアルミネートに二酸化セリウム (CeO_2) を添加させる二酸化セリウム添加工程を有し、当該二酸化セリウム添加工程を経た触媒担体に前記貴金属を担持させたことを特徴とする請求項4又は請求項5記載の触媒の製造方法。

[請求項7] $80 \sim 150$ (m^2/g) の範囲の比表面積、及び $0.45 \sim 0.65$ (ml/g) の範囲の細孔容積を有するマグネシウムアルミネート (MgAl_2O_4) から成り、その上に貴金属が担持可能とされたことを特徴とする触媒担体。

[請求項8] 多孔質アルミナの細孔内に前記マグネシウムアルミネート (MgAl_2O_4) を形成して成ることを特徴とする請求項7記載の触媒担体。

[請求項9] 前記マグネシウムアルミネートに二酸化セリウム (CeO_2) を添加させたことを特徴とする請求項7又は請求項8記載の触媒担体。

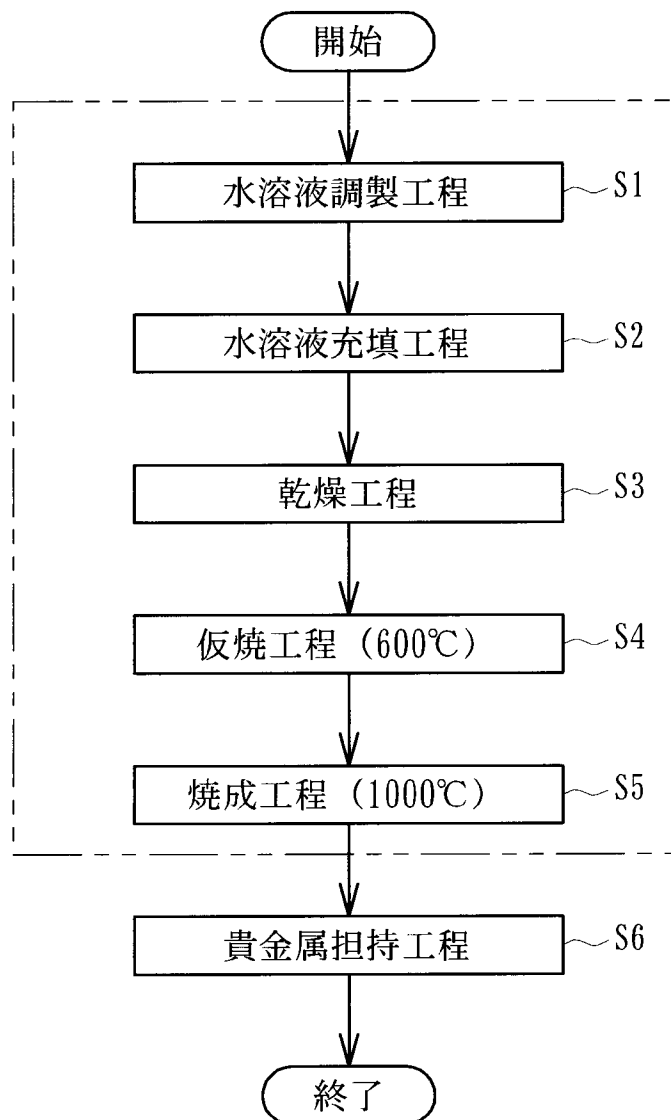
[請求項10] $80 \sim 150$ (m^2/g) の範囲の比表面積、及び $0.45 \sim 0.65$ (ml/g) の範囲の細孔容積を有するマグネシウムアルミネート (MgAl_2O_4) が触媒担体とされ、その上に貴金属が担持されたことを特徴とする触媒。

[請求項11] 前記触媒担体は、多孔質アルミナの細孔内に前記マグネシウムアルミネート (MgAl_2O_4) を形成して成ることを特徴とする請求項10記載の触媒。

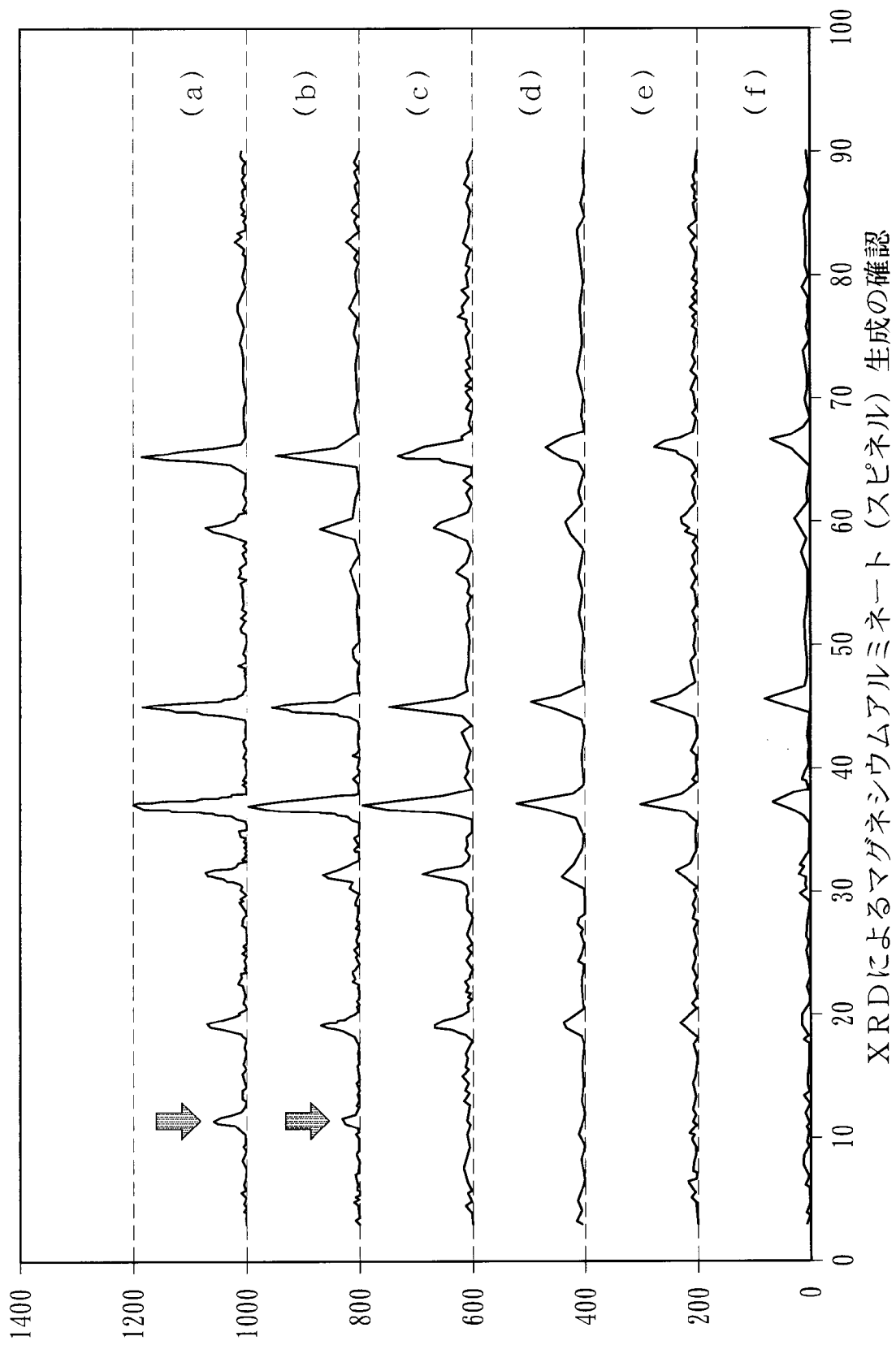
[請求項12] 前記貴金属がパラジウムであることを特徴とする請求項10又は請求項11記載の触媒。

[請求項13] 前記マグネシウムアルミネートに二酸化セリウム (CeO_2) を添加させ、当該二酸化セリウムが添加された触媒担体に前記貴金属を担持させたことを特徴とする請求項10～12の何れか1つに記載の触媒。

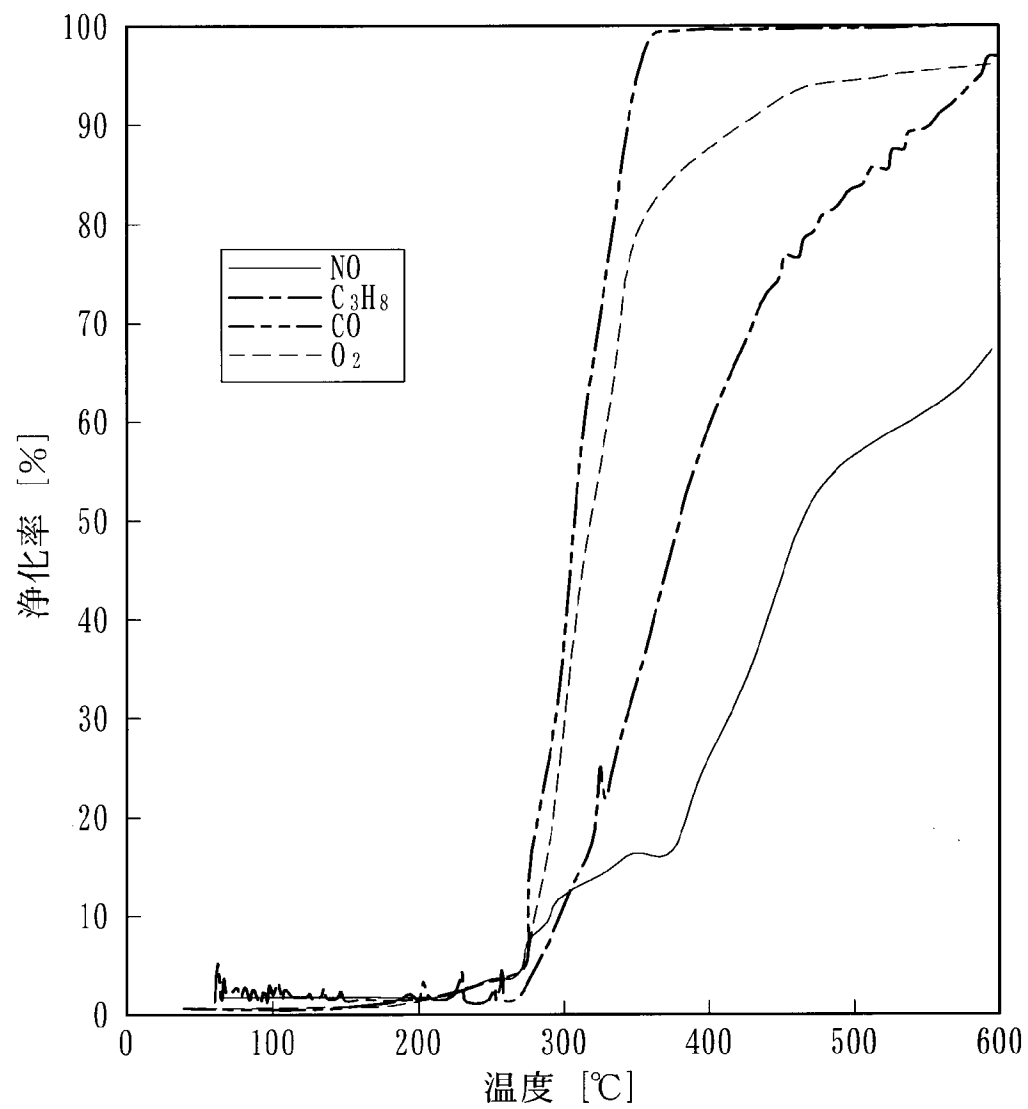
[図1]



[図2]

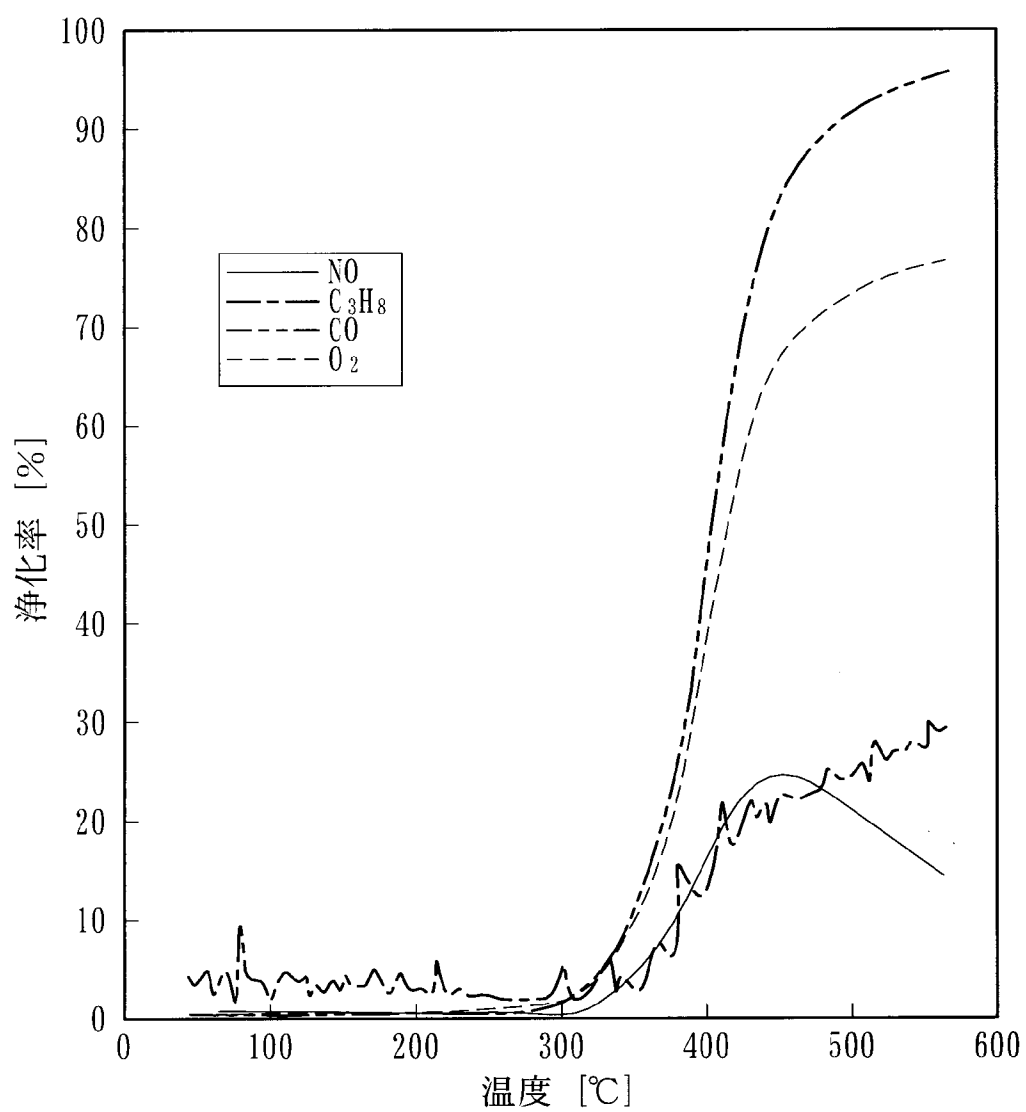


[図3]



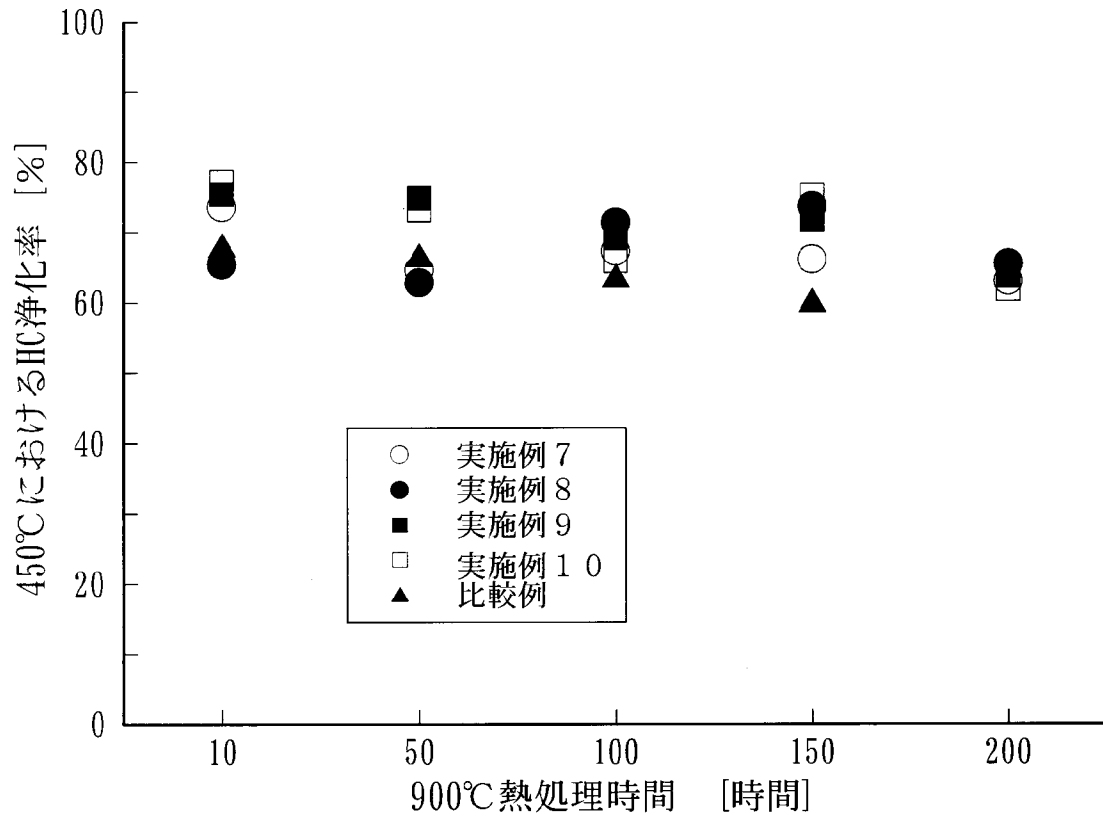
実施例 7 の浄化特性

[図4]



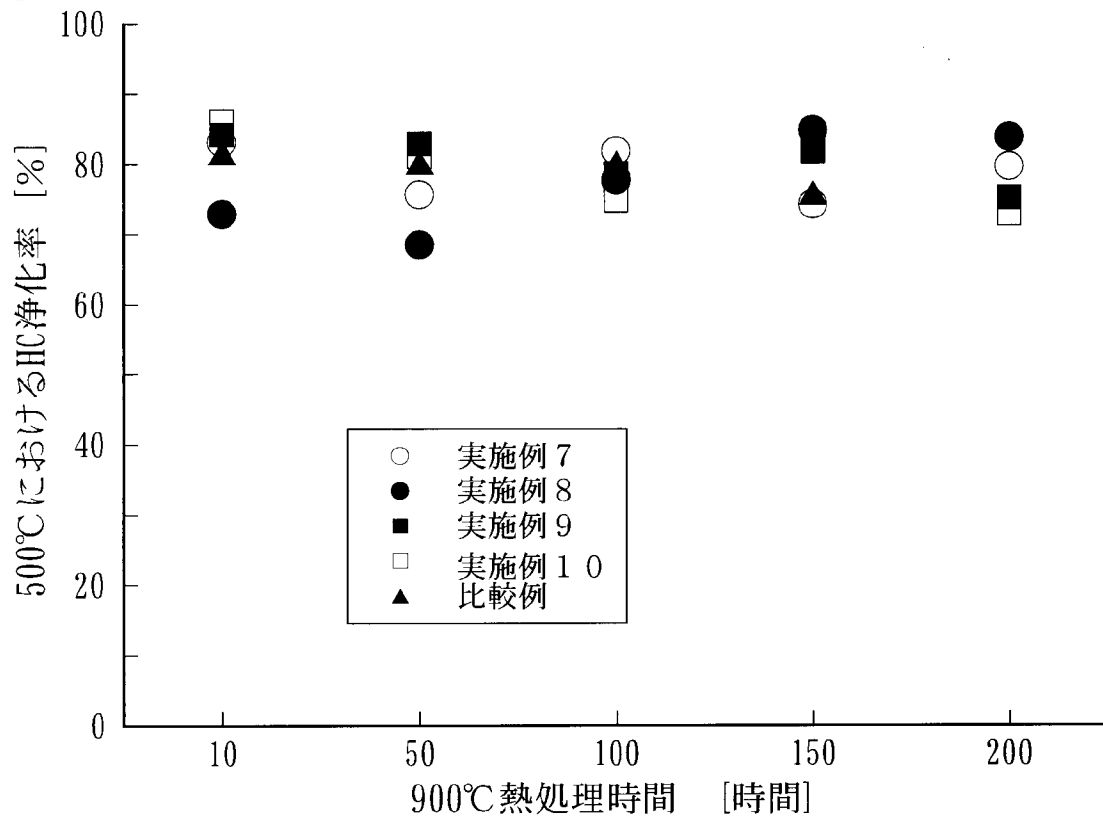
実施例 3 の浄化特性

[図5]



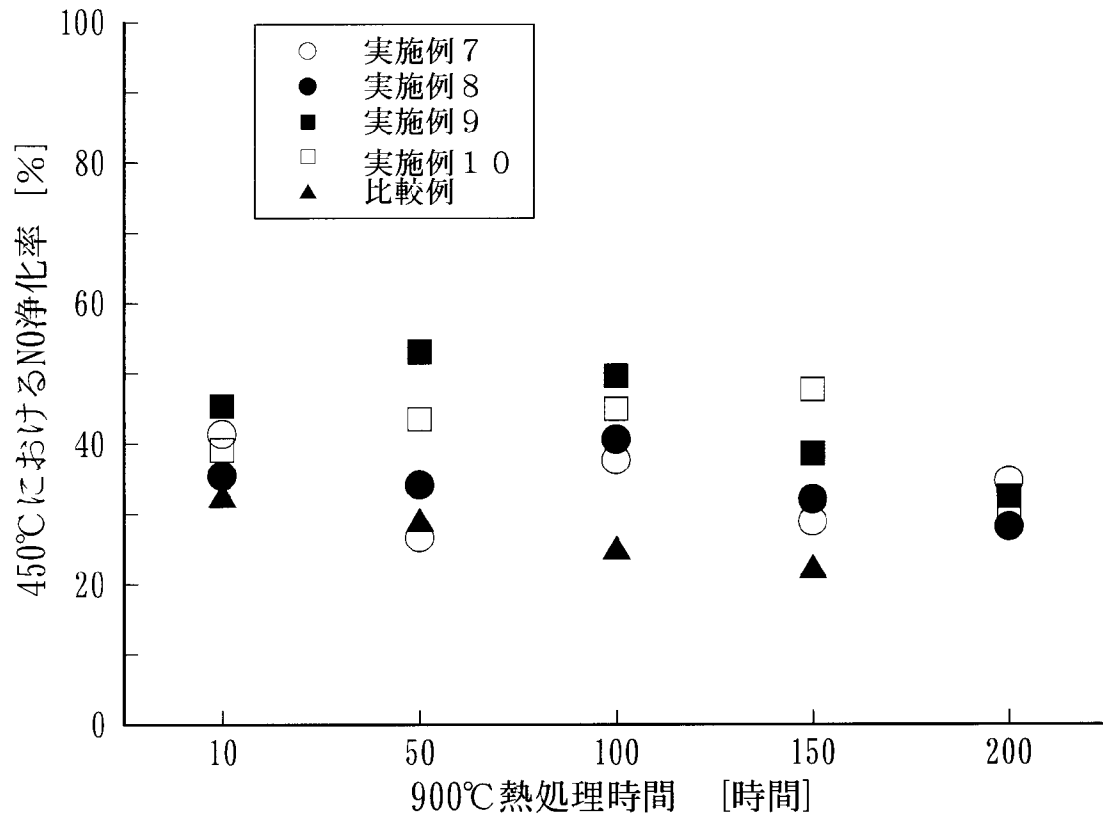
450°CにおけるHC浄化活性評価

[図6]



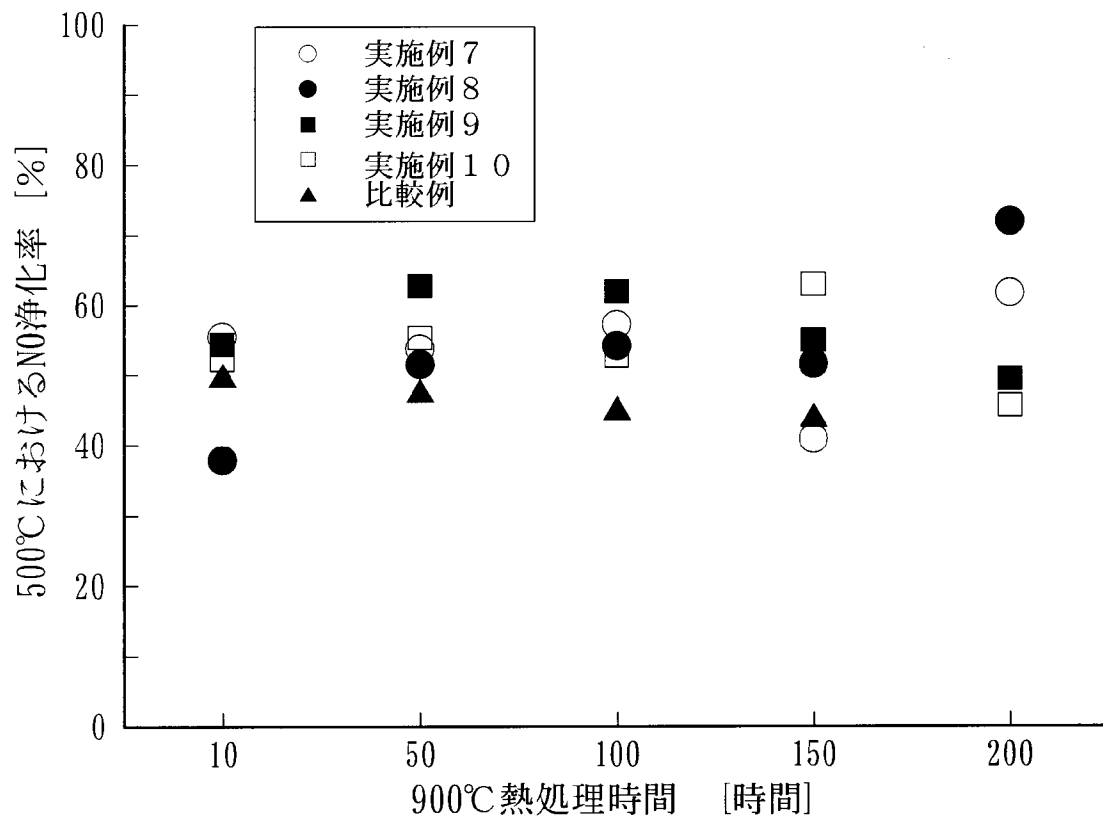
500°CにおけるHC浄化活性評価

[図7]



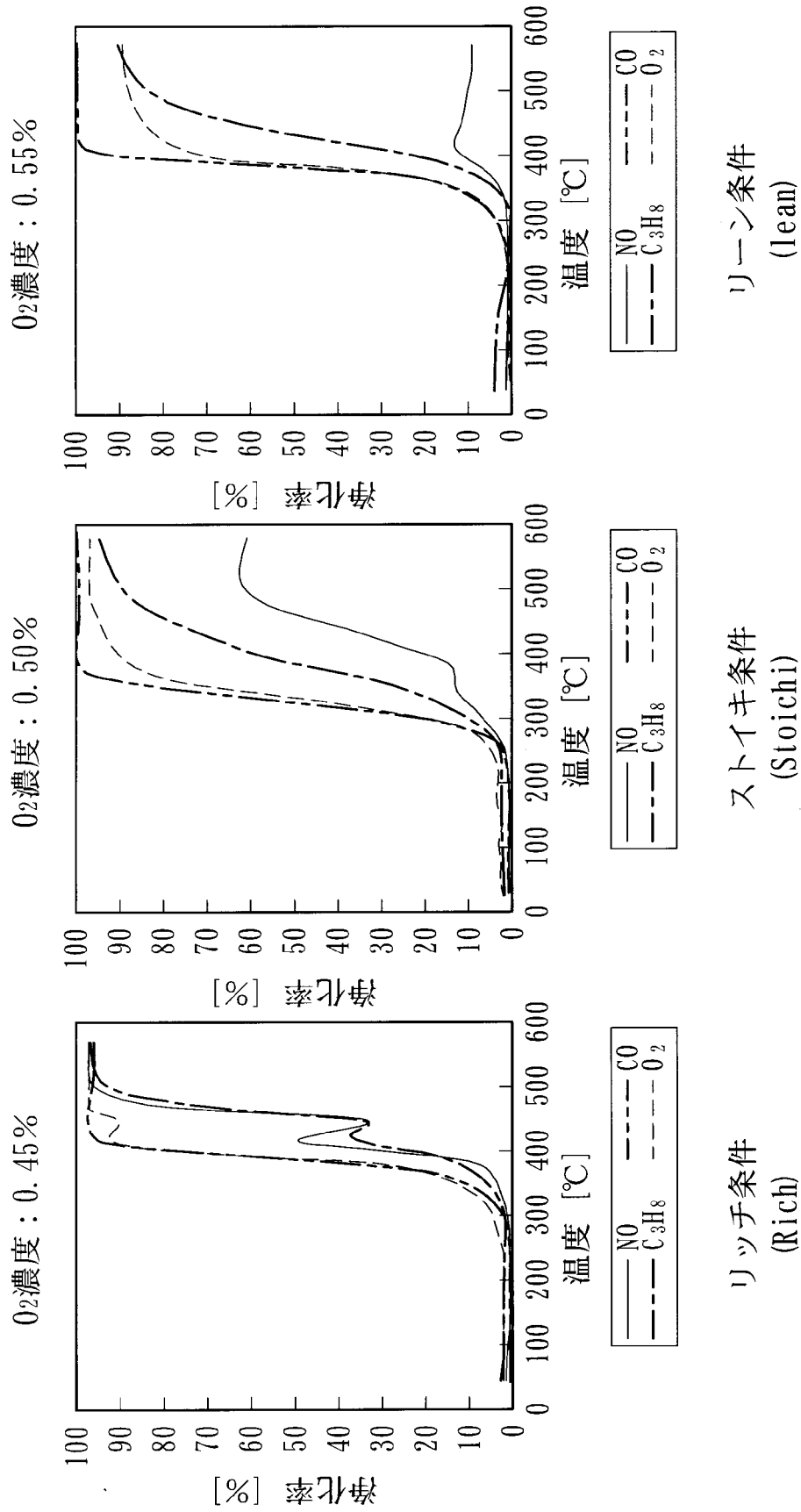
450°CにおけるNO浄化活性評価

[図8]

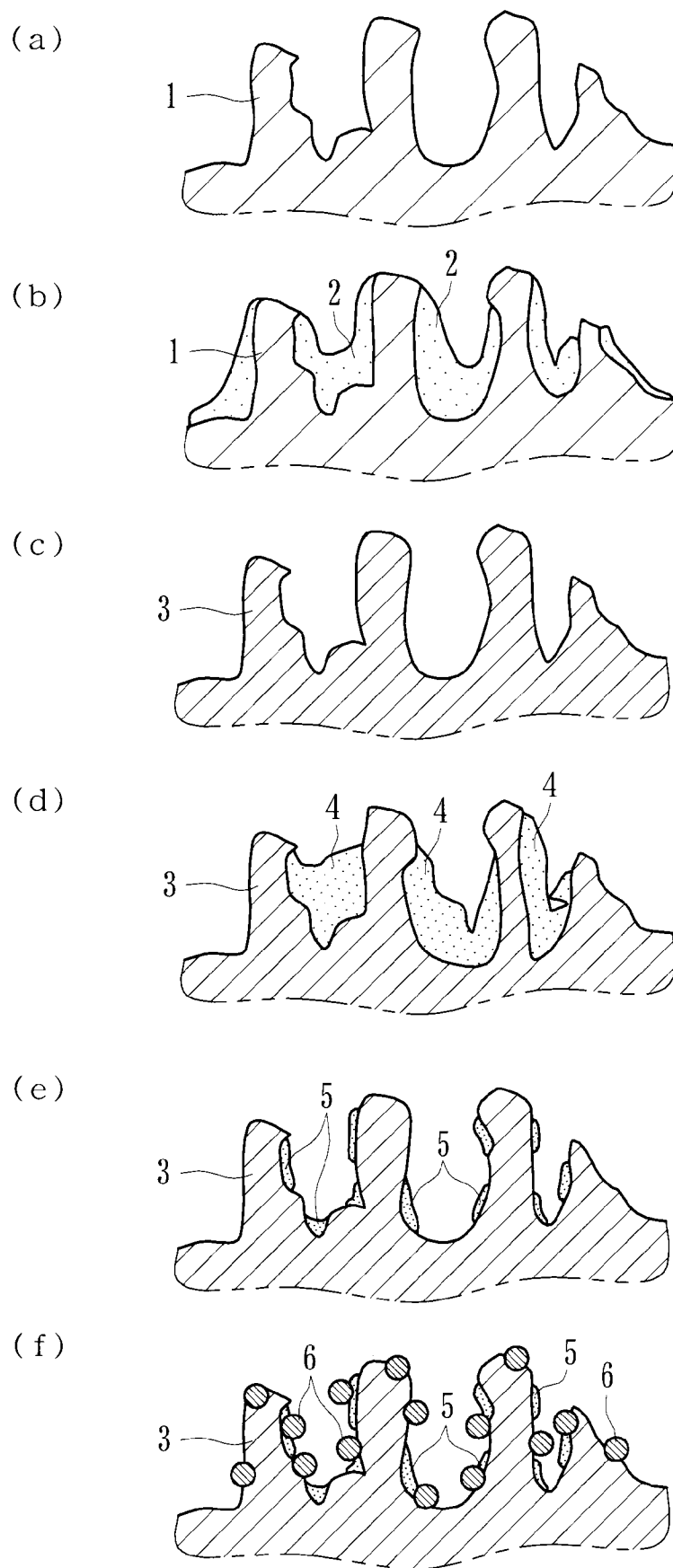


500°CにおけるNO浄化活性評価

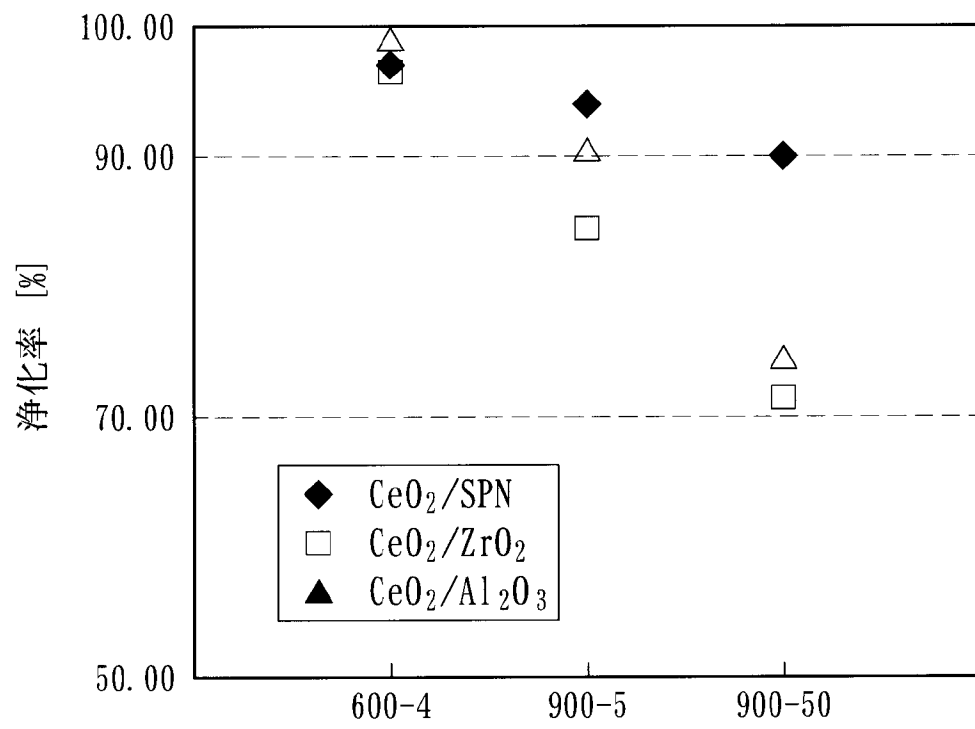
[図9]



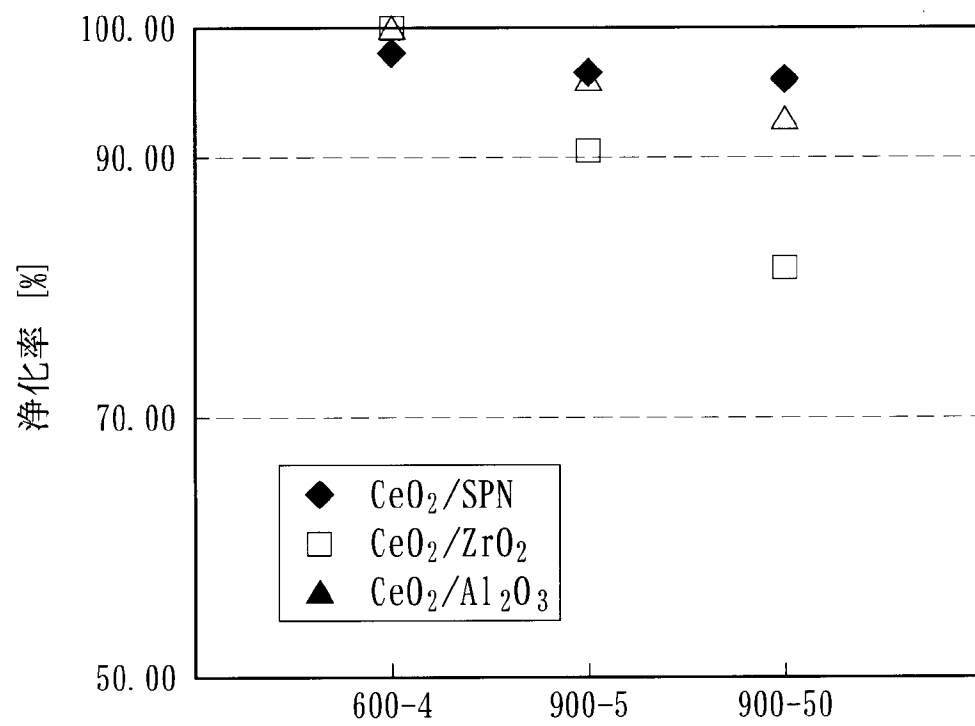
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/069351

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/44(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J21/10(2006.01)i, B01J23/63(2006.01)i, B01J33/00(2006.01)i, F01N3/10(2006.01)i, F01N3/28(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)

B01J23/44, B01D53/94, B01J21/10, B01J23/63, B01J33/00, F01N3/10, F01N3/28

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.
X	JP 2007-520336 A (Statoil ASA et al.), 26 July 2007 (26.07.2007), claims 1, 14, 19, 20, 24, 38, 48, 49 & US 2007/0161714 A1 & EP 1708810 A1 & WO 2005/072866 A1	1-13
X	JP 2005-502570 A (Battelle Memorial Institute), 27 January 2005 (27.01.2005), claims 12, 16, 17; paragraph [0024] & EP 1360145 A2 & WO 2002/066371 A2	1-13
X Y	JP 2000-44251 A (Chiyoda Corp.), 15 February 2000 (15.02.2000), claims 1, 2; paragraph [0001] & US 6218335 B1 & EP 974396 A1	7-13 1-6

☒ 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
24 January, 2011 (24.01.11)

Date of mailing of the international search report
08 February, 2011 (08.02.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/069351

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2009/104386 A1 (F.C.C Co., Ltd.), 27 August 2009 (27.08.2009), claims 1, 4, 11, 12 (Family: none)	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/069351

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Document 1: JP 2007-520336 A (Statoil ASA et al.), 26 July 2007 (26.07.2007)

Document 2: JP 2005-502570 A (Battelle Memorial Institute), 27 January 2005 (27.01.2005)

The invention in claim 1 cannot be considered to be novel in the light of the documents 1, 2, and does not have a special technical feature. Therefore, the inventions in claims 1 - 13 do not comply with the requirement of unity of invention. Meanwhile, the inventions in claims 1 - 3 are relevant to main invention.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J23/44(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J21/10(2006.01)i, B01J23/63(2006.01)i, B01J33/00(2006.01)i, F01N3/10(2006.01)i, F01N3/28(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. B01J23/44, B01D53/94, B01J21/10, B01J23/63, B01J33/00, F01N3/10, F01N3/28

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
X	JP 2007-520336 A (スタイル・エーエスエー, 外1名) 2007.07.26, 請求項1,14,19, 20, 24, 38, 48, 49 & US 2007/0161714 A1 & EP 1708810 A1 & WO 2005/072866 A1	1-13
X	JP 2005-502570 A (バッテル メモリアル インスティテュート) 2005.01.27, 請求項12, 16, 17, 【0024】 & EP 1360145 A2 & WO 2002/066371 A2	1-13
X	JP 2000-44251 A (千代田化工建設株式会社) 2000.02.15, 請求項1, 2,	7-13
Y	【0001】 & US 6218335 B1 & EP 974396 A1	1-6

☒ 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 4 . 0 1 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 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)

西山 義之

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

4 G

3 1 2 9

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	WO 2009/104386 A1 (株式会社エフ・シー・シー) 2009.08.27, 請求項1, 4, 11, 12 (ファミリーなし)	1-6

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

文献1:JP 2007-520336 A (スタイル・エーエスエー, 外1名) 2007.07.26

文献2:JP 2005-502570 A (バッテル メモリアル インスティテュート) 2005.01.27

請求項1に係る発明は文献1、2より新規性が認められず、特別な技術的特徴を有さない。したがって、請求項1-13に係る発明は、発明の単一性の要件を満たしていない。なお、請求項1-3に係る発明が主発明である。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。