

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-509338

(P2004-509338A)

(43) 公表日 平成16年3月25日(2004.3.25)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

GO 1 N 31/00

BO 1 J 23/86

GO 1 N 31/10

GO 1 N 31/12

F I

GO 1 N 31/00

BO 1 J 23/86

GO 1 N 31/10

GO 1 N 31/12

T

M

B

テーマコード (参考)

2 GO 4 2

4 GO 6 9

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2002-527779 (P2002-527779)  
 (86) (22) 出願日 平成13年9月12日 (2001.9.12)  
 (85) 翻訳文提出日 平成15年3月12日 (2003.3.12)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2001/010535  
 (87) 国際公開番号 W02002/023182  
 (87) 国際公開日 平成14年3月21日 (2002.3.21)  
 (31) 優先権主張番号 100 45 212.4  
 (32) 優先日 平成12年9月13日 (2000.9.13)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

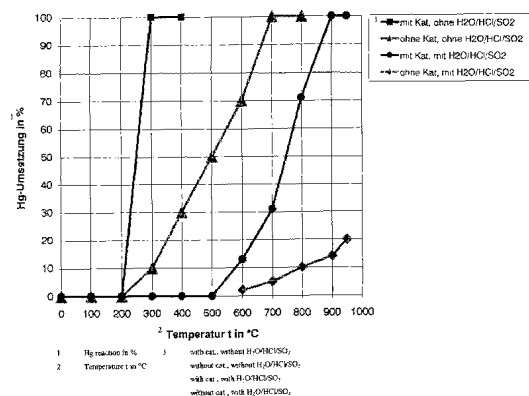
(71) 出願人 503096247  
 ゼーフェルダー メステヒニク ゲゼルシ  
 ャフト ミット ペシュレンクテル ハフ  
 ツング ウント コンパニー フェアトリ  
 ープス コマンディートゲゼルシャフト  
 ドイツ連邦共和国 ゼーフェルト ミュー  
 ルバッハシュトラッセ 20  
 (71) 出願人 591004618  
 フォルシュングスツェントルム カールス  
 ルーエ ゲゼルシャフト ミット ペシュ  
 レンクテル ハフツング  
 ドイツ連邦共和国 カールスルーエ ヴェ  
 ーバーシュトラッセ 5  
 (74) 代理人 100061815  
 弁理士 矢野 敏雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水銀を引き続き分析するために塩化水銀を熱分解する方法

## (57) 【要約】

本発明は、触媒としてニッケルの存在で  $\text{HgCl}_2$  を熱分解することにより、 $\text{HgCl}_2$ 、 $\text{Hg(O)}$  および  $\text{HCl}$  を含有するガス中で塩化水銀を熱分解する方法に関する。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

HgCl<sub>2</sub>、Hg(0) および HCl を含有するガス中の水銀を測定する方法において、触媒としてニッケルの存在で HgCl<sub>2</sub> の熱分解を実施することを特徴とするガス中の水銀を測定する方法。

## 【請求項 2】

ニッケル触媒としてニッケル含量 50～90% を有するニッケル合金を使用する請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 3】

ニッケル触媒としてインコネル（材料番号 No. 2. 4816）を使用する請求項 1 記載の方法。 10

## 【請求項 4】

HCl の存在で水銀化合物を熱分解する際のニッケルの使用。

## 【請求項 5】

ニッケル材料が焼結した材料として存在する請求項 4 記載の使用。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明は水銀を測定する方法に関する。本発明は、特に水銀含有煙道ガス、例えばごみ焼却装置の排ガス中の水銀の測定に関する。

## 【0002】

ごみ焼却装置の排ガスはしばしば HgCl<sub>2</sub> および Hg(0) の形の水銀を含有し、その際この排ガスは一般にかなりの HCl 濃度を有する。 20

## 【0003】

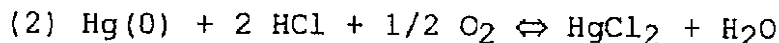
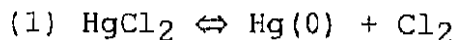
水銀の排出には厳しい限界値が定められているので、排ガスの持続的な監視が必要である。このために元素の水銀 [Hg(0)] を分光測光により測定する静止する水銀分析器を使用する。このために排ガスに含まれる HgCl<sub>2</sub> を Hg(0) に変換することが必要である。

## 【0004】

しかしながら、本発明に至る予備作業の枠内で、以下の反応式 (1) により HgCl<sub>2</sub> を Hg(0) に熱分解するために約 900℃ の温度が必要であることが判明した。しかしすでに 800℃ から Hg(0) と HCl および O<sub>2</sub> が反応して HgCl<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>O を生じる逆反応が生じる（反応式 2）。 30

## 【0005】

## 【化 1】



40

## 【0006】

反応式 (2) から、熱分解温度 t が最高 800℃ でなければならないことが明らかである。

## 【0007】

本発明の課題は、前方に接続された熱分解が 800℃ 以下の温度で行われる、水銀を測定する方法を提供することである。

## 【0008】

本発明により、HgCl<sub>2</sub> から Hg(0) への熱分解に触媒材料として元素ニッケルが適していることが判明した。その際約 50～90%、有利には 60～85%、特に 70～8 50

0 %のニッケル含量を有するニッケル合金が特に適していることが示された。この種の合金の有利な例は、ドイツ材料番号No 2. 4816のインコネル600である。この鋼は酸素に安定であり、高温安定性である。これはCr 15 %、Ni 75 %およびFe 8 %を含有する。

#### 【0009】

触媒は有利には焼結した材料の形で提供され、この材料は同時に煙道ガスを濾過する。この種のニッケル材料で被覆されている充填体の使用も可能である。細かい金篩の使用も考慮される。

#### 【0010】

以下に本発明をグラフにより詳細に説明する。

10

#### 【0011】

図1はどの温度で $HgCl_2$ から $Hg(0)$ への完全な熱分解が行われるかを示す。その際全部の試験にキャリアガスとして $O_2$  8容量%および $H_2O$  15容量%を有する窒素を使用した。容積流は毎時150リットルであり、水銀濃度は約 $100 \mu g/m^3$ に調節した。図1から明らかなように、熱分解は約 $600^\circ C$ で開始し、 $900^\circ C$ の炉温度で完了した。

#### 【0012】

図2は $HgCl_2$ の熱分解への水蒸気の影響を示す。5～15容量%の間の4個の異なる水蒸気濃度に関しておよび水蒸気の不在で、熱分解の温度への依存性を測定した。湿度が一般に熱分解にきわめて大きな影響を及ぼすことが明らかである。完全な熱分解に必要な温度は水蒸気の存在により約 $700^\circ C$ から $900^\circ C$ に移動する。5～15容量%の水蒸気を含有する検査した領域では熱分解への湿分の影響が確認できなかった。

20

#### 【0013】

図3は $10 \sim 100 mg/m^3$ の種々の $HCl$ 濃度の熱分解への影響を説明する。その際、例えばゴミ焼却装置で起きるような実際の条件に模倣するために、キャリアガスに $HgCl_2$ を供給した。 $50 \sim 100 mg/m^3$ の $HCl$ 濃度では完全な熱分解が達成されず、これに対して $10 mg/m^3$ の $HCl$ 濃度では温度 $900^\circ C$ でなお完全な熱分解が可能であった。

#### 【0014】

図4は $HgCl_2$ の熱分解への $SO_2$ の影響を示す。その際キャリアガス( $Hg^{2+}$ 濃度 $100 \mu g/m^3$ を有する)に $HCl$   $100 mg/m^3$ および $SO_2$   $1500 mg/m^3$ を添加した。図4から理解されるように、 $950^\circ C$ の炉温度で $SO_2$ を使用しておよび使用せずに熱分解後のほぼ同じ $Hg(0)$ 濃度が達成される。これから実際の条件下でこの種の煙道ガスに含まれる $SO_2$ が熱分解に影響を及ぼさないという結論が導き出される。

30

#### 【0015】

図5はNi触媒を使用したおよび使用しない熱分解試験の結果を示す。その際触媒としてニッケル添加した充填体を用いる。 $100 \mu g/m^3$ の $Hg^{2+}$ 濃度で $H_2O$ 、 $HCl$ および $SO_2$ を使用せずにおよび $H_2O$  8容量%、 $HCl$   $100 mg/m^3$ および $SO_2$   $1500 mg/m^3$ を使用して試験を実施した。 $H_2O$ 、 $HCl$ および $SO_2$ を使用しない場合は、触媒の存在で完全な熱分解の温度を $700^\circ C$ から $300^\circ C$ に低下することができる。 $H_2O$ 、 $HCl$   $100 mg/m^3$ および $SO_2$   $1500 mg/m^3$ を使用する場合は、触媒の存在でこの条件で $900^\circ C$ で完全な熱分解を達成することができるが、触媒を使用しない場合は $Hg$ 変換率は15%であった。 $HCl$ 濃度が $100 mg/m^3$ 未満の場合は、完全な熱分解の温度は相当して低く、従って $800^\circ C$ の所望の温度を達成することができる。触媒の使用により低い温度で高い $Hg$ 変換率を達成することができる。

40

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

温度に依存した $HgCl_2$ の熱分解を示すグラフである。

#### 【図2】

$HgCl_2$ の熱分解への湿度の影響を示すグラフである。

50

【図 3】

HgCl<sub>2</sub> の熱分解へのHCl濃度の影響を示すグラフである。

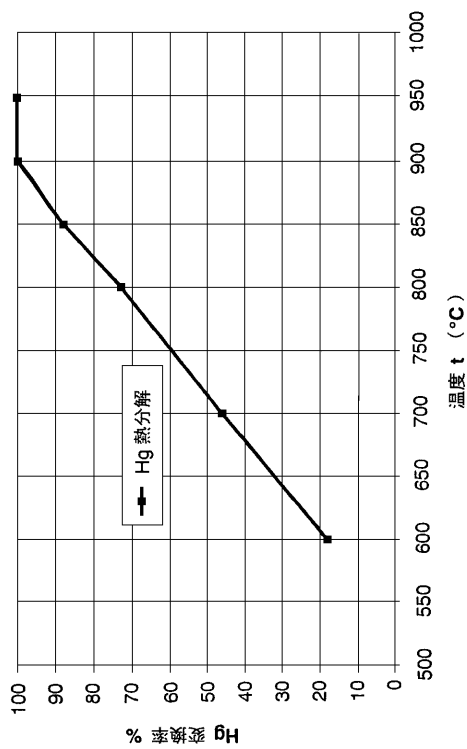
【図 4】

HgCl<sub>2</sub> の熱分解へのSO<sub>2</sub>の影響を示すグラフである。

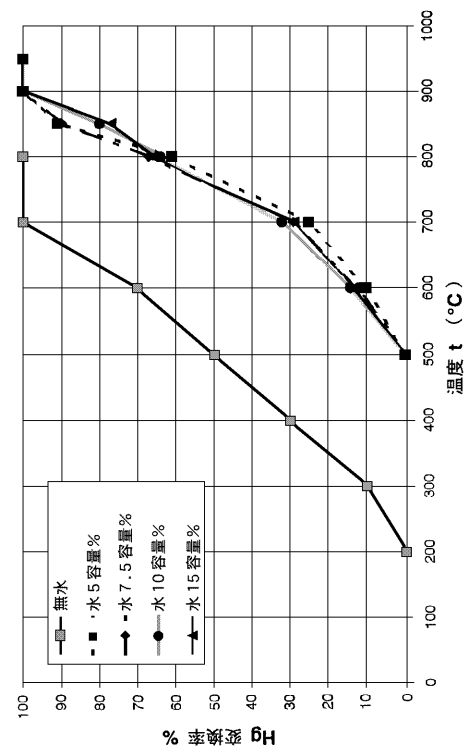
【図 5】

ニッケル触媒の存在および不在での熱分解試験の結果を示すグラフである。

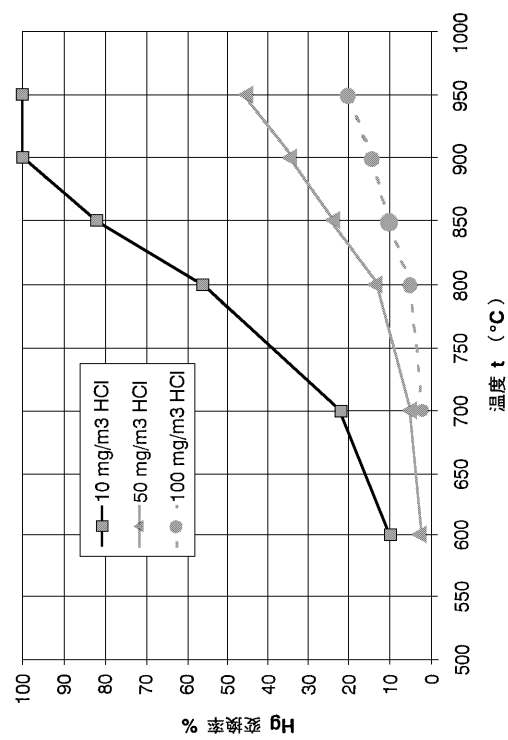
【図 1】



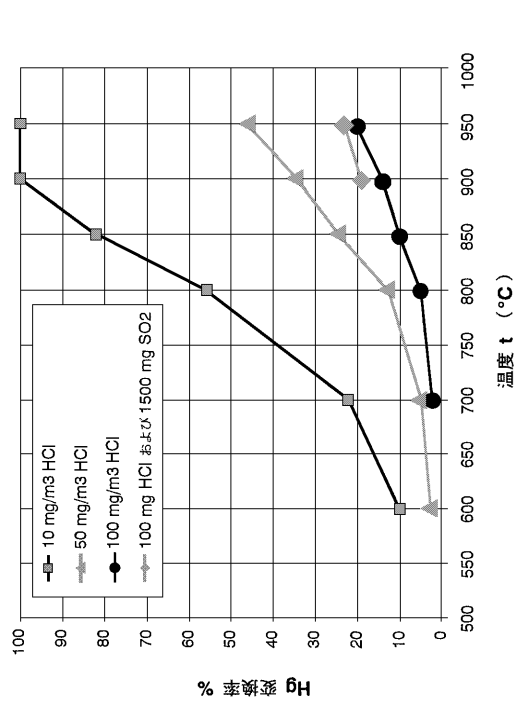
【図 2】



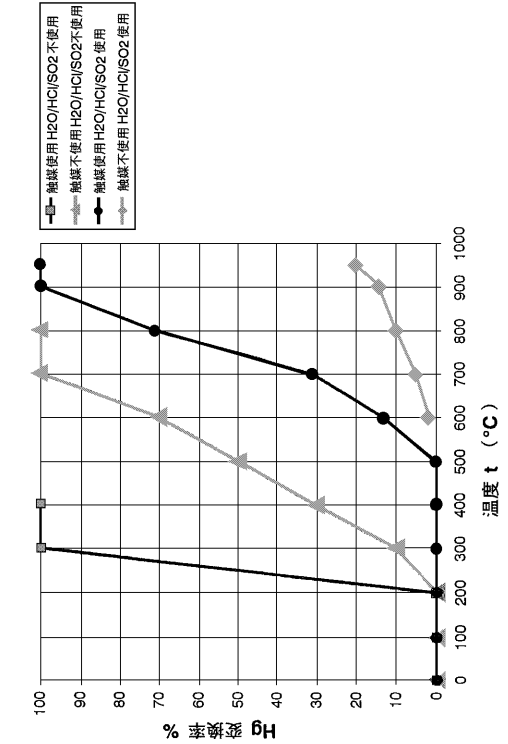
【図 3】



【図 4】



【図 5】



## 【国際公開パンフレット】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. März 2002 (21.03.2002)

PCT

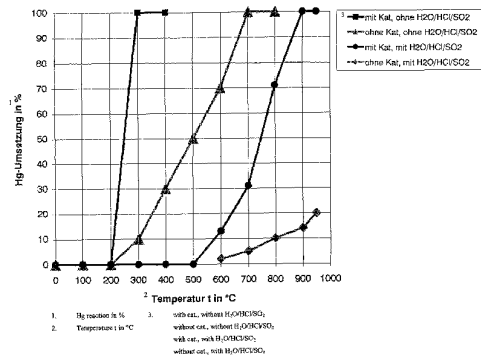
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/23182 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: G01N 31/10, B01J 23/755, B01D 53/86
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/10535
- (22) Internationales Anmeldedatum: 12. September 2001 (12.09.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 45 212.4 13. September 2000 (13.09.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SEEFELDER MESSTECHNIK GMBH & CO, VERTRIEBS KG [DE/DE]; Mühlbachstr. 20, 82229 Seefeld (DE); **FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH** [DE/DE]; Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (DE).
- (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WINKLER, Wilfried, M. [DE/DE]; Stanchartering Weg 2, 82041 Oberbiberg (DE); BERKHAHN, Wolfgang [DE/DE]; Magnolienweg 1, 88662 Überlingen (DE); SCHRADER, Christoph [DE/DE]; Potsdamer Ring 28, 76344 Eggenstein (DE); PAUR, Hanns, Rudolf [DE/DE]; Lauenburger Str. 84, 76139 Karlsruhe (DE).
- (74) Anwalt: MÜLLER, Bernhard; Graf-Toerring-Str. 45, 82229 Seefeld (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE PYROLYSIS OF MERCURIC CHLORIDE FOR THE SUBSEQUENT ANALYSIS OF THE MERCURY

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR PYROLYSE VON QUECKSILBER (II) CHLORID ZUR ANSCHLIESSENDE BESTIMMUNG DES QUECKSILBERS



(57) Abstract: The invention relates to a method for the pyrolysis of mercuric chloride in gases containing HgCl<sub>2</sub>, Hg(0) and HCl, whereby HgCl<sub>2</sub> is subjected to pyrolysis in the presence of nickel as a catalyst.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Pyrolyse von Quecksilber (II)-chlorid in Gasen mit einem Gehalt an HgCl<sub>2</sub>, Hg(0) und HCl beschrieben, bei dem HgCl<sub>2</sub> in Gegenwart von Nickel als Katalysator der Pyrolyse unterworfen wird.



WO 02/23182 A1

WO 02/23182 A1



CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,  
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,  
MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,  
SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,  
YU, ZA, ZW.

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen einreffen

(84) **Bestimmungsstaaten** (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BE, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

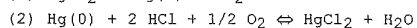
VERFAHREN ZUR PYROLYSE VON QUECKSILBER (II)CHLORID ZUR ANSCHLIESSENDEN  
BESTIMMUNG DES QUECKSILBERS

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung von Quecksilber. Insbesondere betrifft die Erfindung die Bestimmung von Quecksilber in quecksilberhaltigen Rauchgasen, z. B. in Abgasen von Müllverbrennungsanlagen.

Die Abgase von Müllverbrennungsanlagen enthalten häufig Quecksilber in Form von  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{Hg}(0)$ , wobei diese Abgase in der Regel auch erhebliche  $\text{HCl}$ -Konzentrationen enthalten.

Da für die Emission von Quecksilber strenge Grenzwerte vorgeschrieben sind, ist die laufende Überwachung der Abgase erforderlich. Hierzu stehen Quecksilberanalysatoren zur Verfügung, in denen elementares Quecksilber  $\{\text{Hg}(0)\}$  spektrophotometrisch gemessen wird. Hierzu ist es erforderlich, das in den Abgasen enthaltene  $\text{HgCl}_2$  in  $\text{Hg}(0)$  überzuführen.

Im Rahmen von Vorarbeiten, die zur vorliegenden Erfindung führten, wurde jedoch festgestellt, dass für eine Pyrolyse von  $\text{HgCl}_2$  zu  $\text{Hg}(0)$  gemäß der nachstehenden Reaktionsgleichung (1) eine Temperatur von etwa 900 °C notwendig ist. Es tritt jedoch bereits ab 800 °C eine Rückreaktion von  $\text{Hg}(0)$  mit  $\text{HCl}$  und  $\text{O}_2$  zu  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  auf (Reaktionsgleichung (2)).



Aus der Reaktionsgleichung (2) ist ersichtlich, dass die Pyrolysetemperatur  $t$  höchstens 800 °C betragen sollte.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Bestimmung von Quecksilber bereitzustellen, bei dem die vorgeschaltete Pyrolyse bei Temperaturen von  $\leq 800$  °C abläuft.

Erfindungsgemäß wurde nunmehr festgestellt, dass sich elementares Nickel als Katalysatormaterial für die Pyrolyse

WO 02/23182

PCT/EP01/10535

(2)

von  $\text{HgCl}_2$  zu  $\text{Hg}(0)$  eignet. Als besonders geeignet haben sich dabei Nickellegierungen mit einem Nickelgehalt von etwa 50 bis 90 %, vorzugsweise 60 bis 85 % und insbesondere 70 bis 80 % erwiesen. Ein bevorzugtes Beispiel für eine derartige Legierung ist Inkonel 600 mit der deutschen Werkstoffnummer 2.4816. Dieser Stahl ist säure- und hochtemperaturbeständig. Er enthält 15 % Cr, 75 % Ni und 8 % Fe.

Der Katalysator wird vorzugsweise in Form von gesintertem Material, das gleichzeitig eine Rauchgasfilterung bewirkt, bereitgestellt. Möglich ist auch die Verwendung von Füllkörpern, die mit einem derartigen Nickelmaterial überzogen sind. Auch die Verwendung von feinen Drahtsieben kommt in Betracht.

Nachstehend wird die Erfindung anhand von Diagrammen näher erläutert.

Es zeigen:

Fig. 1 ein Diagramm zur Erläuterung der Pyrolyse von  $\text{HgCl}_2$  in Abhängigkeit von der Temperatur;

Fig. 2 den Einfluss von Feuchtigkeit auf die Pyrolyse von  $\text{HgCl}_2$ ;

Fig. 3 den Einfluss der HCl-Konzentration auf die Pyrolyse von  $\text{HgCl}_2$  und

Fig. 4 den Einfluss von  $\text{SO}_2$  auf die Pyrolyse von  $\text{HgCl}_2$ .

Fig. 5 das Ergebnis von Pyrolyseversuchen in Gegenwart und Abwesenheit von Ni-Katalysator.

Fig. 1 zeigt, bei welcher Temperatur die vollständige Pyrolyse von  $\text{HgCl}_2$  zu  $\text{Hg}(0)$  abläuft. Dabei wurde als Trägergas für sämtliche Versuche Stickstoff mit 8 Vol-%  $\text{O}_2$  und 15 Vol-%  $\text{H}_2\text{O}$  verwendet. Der Volumenstrom betrug 150 Liter/h und die Quecksilberkonzentration wurde auf  $\approx 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  eingestellt. Wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, beginnt die Pyrolyse bei etwa 600 °C und ist bei einer Ofentemperatur von 900 °C vollständig.

Fig. 2 zeigt den Einfluss von Wasserdampf auf die Pyrolyse von  $\text{HgCl}_2$ . Für vier verschiedene Wasserdampfkonzentrationen zwischen 5 und 15 Vol-% sowie in Abwesenheit von Wasserdampf wurde die Abhängigkeit der Pyrolyse von der Temperatur ermittelt. Es ist ersichtlich,

WO 02/23182

PCT/EP01/10535

3

dass Feuchtigkeit generell einen sehr großen Einfluss auf die Pyrolyse hat. Die Temperatur, die man zur vollständigen Pyrolyse benötigt, wird durch die Anwesenheit von Wasserdampf von etwa 700 auf 900 °C verschoben. Im untersuchten Bereich mit einem Wasserdampfgehalt von 5 bis 15 Vol-% konnte kein Einfluss des Feuchtigkeitsgehalts auf die Pyrolyse festgestellt werden.

Fig. 3 erläutert den Einfluss von unterschiedlichen HCl-Konzentrationen zwischen 10 und 100 mg/m<sup>3</sup> auf die Pyrolyse. Dabei wurde dem Trägergas HgCl<sub>2</sub> zudosiert, um reale Bedingungen, wie sie beispielsweise in Müllverbrennungsanlagen herrschen, zu simulieren. Bei HCl-Konzentrationen von 50 und 100 mg/m<sup>3</sup> konnte keine vollständige Pyrolyse erreicht werden, dagegen ist bei einer HCl-Konzentration von 10 mg/m<sup>3</sup> bei einer Temperatur von 900 °C noch eine vollständige Pyrolyse möglich.

Fig. 4 zeigt den Einfluss von SO<sub>2</sub> auf die Pyrolyse von HgCl<sub>2</sub>. Dabei wurden dem Trägergas (mit einer Hg<sup>2+</sup>-Konzentration von 100 µg/m<sup>3</sup>) 100 mg/m<sup>3</sup> HCl und 1500 mg/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub> zugemischt. Wie aus Fig. 4 ersichtlich ist, erreicht man bei einer Ofentemperatur von 950 °C mit und ohne SO<sub>2</sub> etwa die selbe Hg(0)-Konzentration nach der Pyrolyse. Daraus lässt sich der Schluss ableiten, dass SO<sub>2</sub>, das unter Praxisbedingungen in derartigen Rauchgasen enthalten ist, keinen Einfluss auf die Pyrolyse hat.

Fig. 5 zeigt das Ergebnis von Pyrolyseversuchen mit und ohne Ni-Katalysator. Dabei dienten vernickelte Füllkörper als Katalysatoren. Bei einer Hg<sup>2+</sup>-Konzentration von 100 µg/m<sup>3</sup> wurden Versuche ohne H<sub>2</sub>O, HCl und SO<sub>2</sub> und mit 8 Vol-% H<sub>2</sub>O, 100 mg/m<sup>3</sup> HCl und 1500 mg/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub> durchgeführt. Ohne H<sub>2</sub>O, HCl und SO<sub>2</sub> konnte in Anwesenheit von Katalysator die Temperatur für die vollständige Pyrolyse von 700 auf 300 °C gesenkt werden. Mit H<sub>2</sub>O, 100 mg/m<sup>3</sup> HCl und 1500 mg/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub> konnte in Anwesenheit des Katalysators bei diesen Bedingungen bei 900 °C eine vollständige Pyrolyse erreicht werden, während ohne Katalysator die Hg-Umsetzung nur 15 % betrug. Bei HCl-Konzentrationen unter 100 mg/m<sup>3</sup> liegt die Temperatur für die vollständige Pyrolyse entsprechend niedriger, so dass die

WO 02/23182

PCT/EP01/10535

angestrebte Temperatur von 800 °C erreicht werden kann. Es ergibt sich, dass durch Verwendung des Katalysators bei niedrigeren Temperaturen eine höhere Hg-Umsetzung erreicht werden kann.

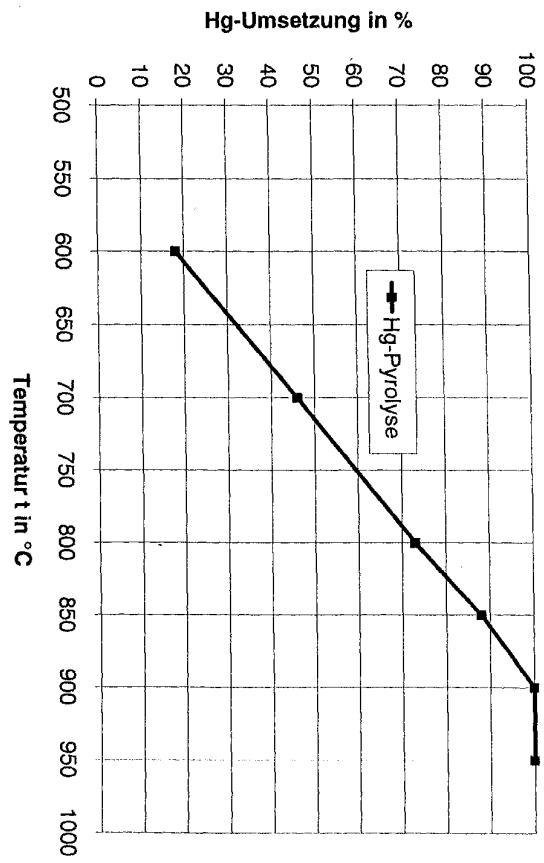
WO 02/23182

PCT/EP01/10535

5

**Patentansprüche**

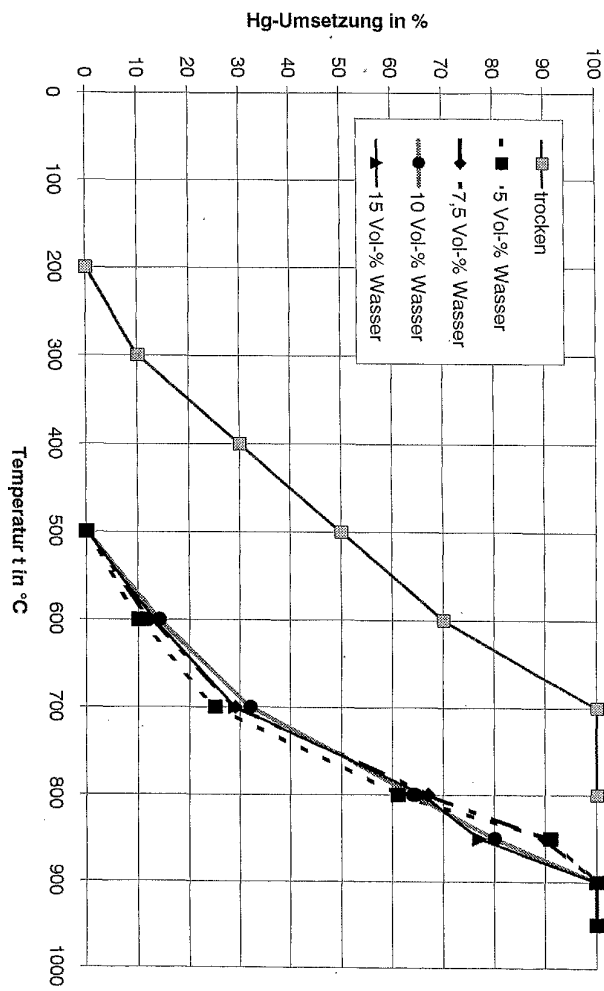
1. Verfahren zur Bestimmung von Quecksilber in Gasen mit einem Gehalt an  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(0)$  und  $\text{HCl}$ , dadurch gekennzeichnet, dass man eine Pyrolyse von  $\text{HgCl}_2$  in Gegenwart von Nickel als Katalysator durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Nickelkatalysator eine Nickellegierung mit einem Nickelgehalt von 50 bis 90 % verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Nickelkatalysator Inkonel (Werkstoffnummer 2.4816) verwendet.
4. Verwendung von Nickel bei der Pyrolyse von Quecksilberverbindungen in Gegenwart von  $\text{HCl}$ .
5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Nickelmaterial als gesintertes Material vorliegt.

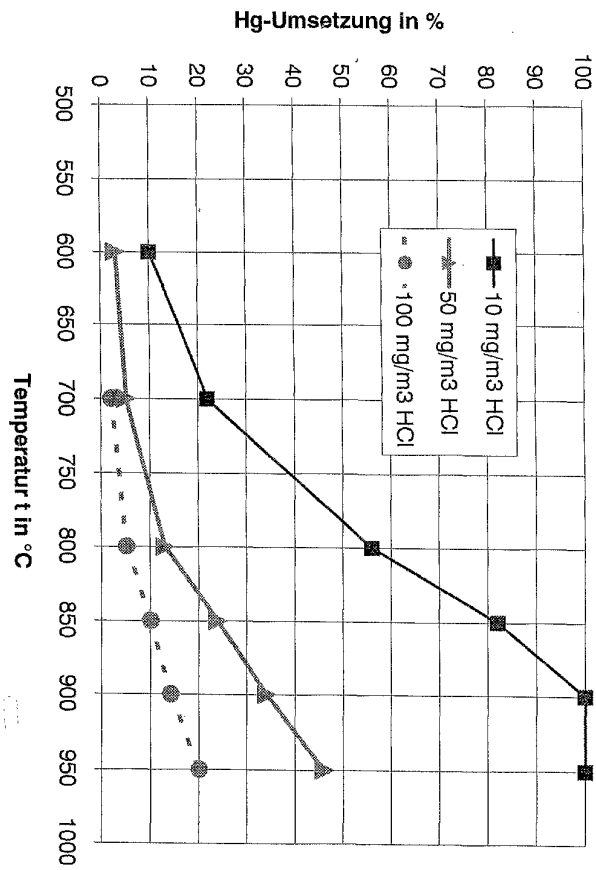


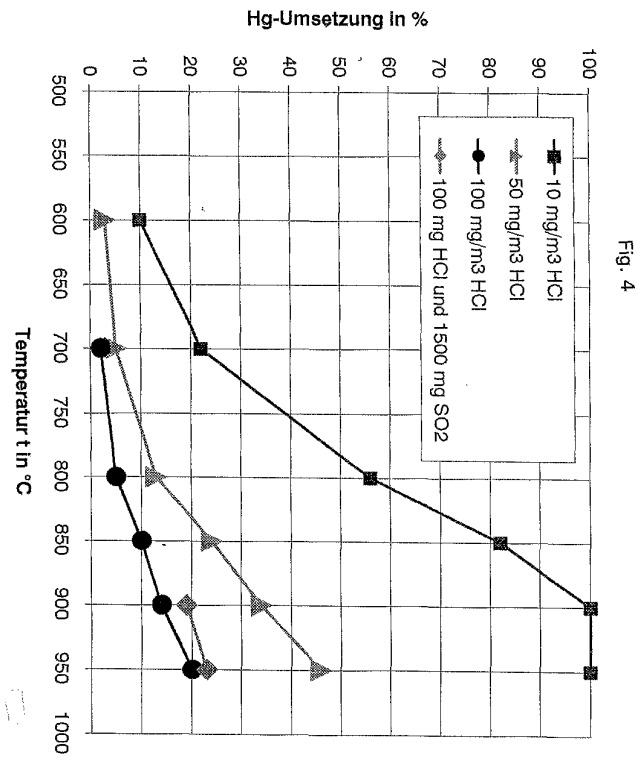
WO 02/23182

2/5

PCT/EP01/10535



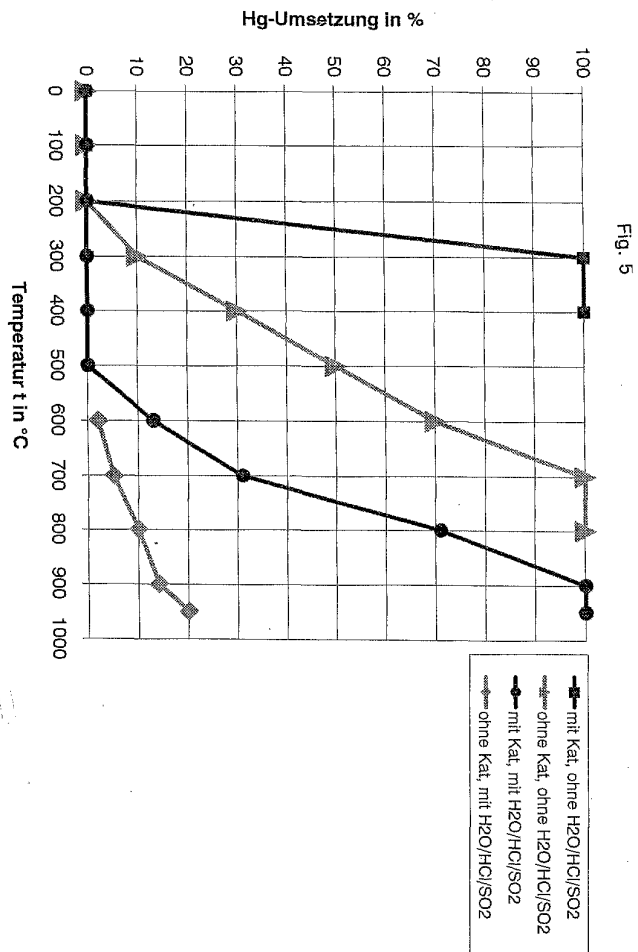




WO 02/23182

5/5

PCT/EP01/10535



## 【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                          | International Application No.<br>PCT/EP 01/10535                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>IPC 7 G01N31/10 B01J23/755 B01D53/86                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                          |                                                                  |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                          |                                                                  |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC 7 G01N B01J B01D                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                          |                                                                  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included. In the fields searched                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                          |                                                                  |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)<br>EPO-Internal, WPI Data, PAJ                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                          |                                                                  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                          |                                                                  |
| Category *                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                       | Relevant to claim No.                                            |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | US 4 758 519 A (NAKAO SHOZO ET AL)<br>19 July 1988 (1988-07-19)<br>column 2, line 52 - line 68<br>column 3, line 1 - line 13             | 1-5                                                              |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | DE 39 31 891 A (NARVA VEB)<br>4 April 1991 (1991-04-04)<br>column 1, line 61 - column 2, line 12                                         | 1-5                                                              |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | DE 41 43 170 A (SEEFELDER MESSTECHNIK GMBH & C)<br>1 July 1993 (1993-07-01)<br>column 1, line 58 - line 63<br>column 3, line 3 - line 17 | 1                                                                |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                          |                                                                  |
| * Special categories of cited documents :<br>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>*E* earlier document but published on or after the international filing date<br>*L* document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>** 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<br>*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<br>*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<br>*Z* document member of the same patent family |                                                                                                                                          |                                                                  |
| Date of the actual completion of the international search<br>9 January 2002                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                          | Date of mailing of the international search report<br>18/01/2002 |
| Name and mailing address of the ISA<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                          | Authorized officer<br>Jochheim, J                                |

Form: PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
Information on patent family membersInternational Application No.  
PCT/EP 01/10535

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 4758519                                | A | 19-07-1988          | JP 1054655 B               | 20-11-1989          |
|                                           |   |                     | JP 1567717 C               | 10-07-1990          |
|                                           |   |                     | JP 61050042 A              | 12-03-1986          |
|                                           |   |                     | AT 81721 T                 | 15-11-1992          |
|                                           |   |                     | CA 1260811 A1              | 26-09-1989          |
|                                           |   |                     | DE 3586764 D1              | 26-11-1992          |
|                                           |   |                     | DE 3586764 T2              | 04-03-1993          |
|                                           |   |                     | EP 0172521 A2              | 26-02-1986          |
| DE 3931891                                | A | 04-04-1991          | DE 3931891 A1              | 04-04-1991          |
| DE 4143170                                | A | 01-07-1993          | DE 4143170 A1              | 01-07-1993          |

| INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                            | Internationales Aktenzeichen<br>PCT/EP 01/10535                     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES<br>IPK 7 G01N31/10 B01J23/755 B01D53/86                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                            |                                                                     |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                            |                                                                     |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE<br>Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)<br>IPK 7 G01N B01J B01D                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                            |                                                                     |
| Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                            |                                                                     |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)<br>EPO-Internal, WPI Data, PAJ                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                            |                                                                     |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                            |                                                                     |
| Kategorie*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                         | Betr. Anspruch Nr.                                                  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | US 4 758 519 A (NAKAO SHOZO ET AL)<br>19. Juli 1988 (1988-07-19)<br>Spalte 2, Zeile 52 - Zeile 68<br>Spalte 3, Zeile 1 - Zeile 13          | 1-5                                                                 |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | DE 39 31 891 A (NARVA VEB)<br>4. April 1991 (1991-04-04)<br>Spalte 1, Zeile 61 - Spalte 2, Zeile 12                                        | 1-5                                                                 |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | DE 41 43 170 A (SEEFELDER MESSTECHNIK GMBH & C) 1. Juli 1993 (1993-07-01)<br>Spalte 1, Zeile 58 - Zeile 63<br>Spalte 3, Zeile 3 - Zeile 17 | I                                                                   |
| <input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                            |                                                                     |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :<br>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist<br>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie angeführt)<br>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Demonstration, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht<br>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist<br>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist<br>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden<br>** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist<br>*B* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |                                                                                                                                            |                                                                     |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche<br>9. Januar 2002                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                            | Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts<br>18/01/2002 |
| Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5616 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-2010                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                            | Bevollmächtigter Bediensteter<br>Jochheim, J                        |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abkürzungszeichen

PCT/EP 01/10535

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |   | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 4758519                                         | A | 19-07-1988                    | JP 1054655 B                      | 20-11-1989                    |
|                                                    |   |                               | JP 1567717 C                      | 10-07-1990                    |
|                                                    |   |                               | JP 61050042 A                     | 12-03-1986                    |
|                                                    |   |                               | AT 81721 T                        | 15-11-1992                    |
|                                                    |   |                               | CA 1260811 A1                     | 26-09-1989                    |
|                                                    |   |                               | DE 3586764 D1                     | 26-11-1992                    |
|                                                    |   |                               | DE 3586764 T2                     | 04-03-1993                    |
|                                                    |   |                               | EP 0172521 A2                     | 26-02-1986                    |
| DE 3931891                                         | A | 04-04-1991                    | DE 3931891 A1                     | 04-04-1991                    |
| DE 4143170                                         | A | 01-07-1993                    | DE 4143170 A1                     | 01-07-1993                    |

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(74)代理人 100094798

弁理士 山崎 利臣

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 ヴィルフリート エム ヴィンクラー

ドイツ連邦共和国 オーバービーベルク シュタウハルティンガー ヴェーク 2

(72)発明者 ヴォルフガング ベルクハーン

ドイツ連邦共和国 ユーバーリンゲン マグノーリエンヴェーク 1

(72)発明者 クリストフ シュラーダー

ドイツ連邦共和国 エゲンシュタイン ポツダマー リング 2 8

(72)発明者 ハンス ルードルフ パウアー

ドイツ連邦共和国 カールスルーエ ラウエンブルガー シュトラーセ 8 4

Fターム(参考) 2G042 AA01 BC11 CA01 CB01 DA03 DA05 DA07 FA07 FB04 GA01

GA03 GA04 HA05

4G069 AA02 BB02A BB02B BC58B BC66B BC68B CD10