

(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
2018年3月15日(15.03.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/047356 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 23/22 (2006.01) B01D 53/90 (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/076870

(22) 国際出願日: 2016年9月12日(12.09.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

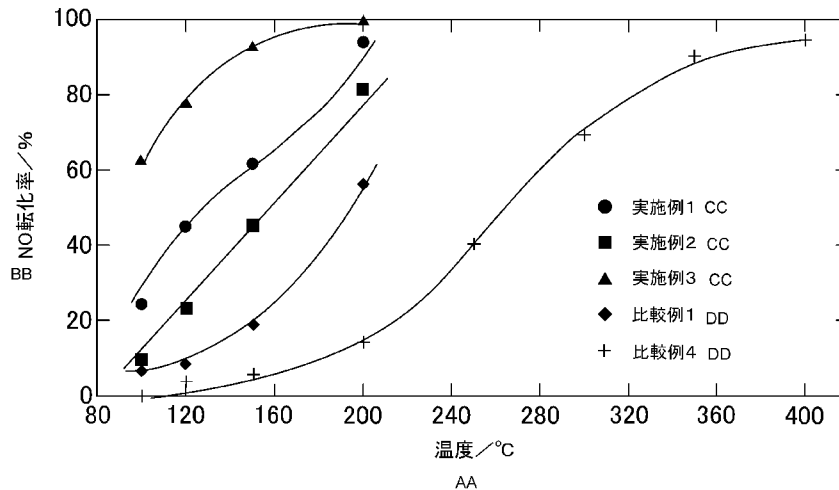
(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 中国電力株式会社 (THE CHUGOKU ELECTRIC POWER CO., INC.) [JP/JP]; 〒7308701 広島県広島市中区小町4番33号 Hiroshima (JP). 公立大学法人首都大学東京 (Tokyo Metropolitan University) [JP/JP]; 〒1630926 東京都新宿区西新宿二丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 清永 英嗣 (KIYONAGA, Eiji); 〒7308701 広島県広島市中区小町4番33号 中国電力株式会社内 Hiroshima (JP). 引野 健治 (HIKINO, Kenji); 〒7308701 広島県広島市中区小町4番33号 中国電力株式会社内 Hiroshima (JP). 盛田 啓一郎 (MORITA, Keiichiro); 〒7308701 広島県広島市中区小町4番33号 中国電力株式会社内 Hiroshima (JP). 春田 正毅 (HARUTA, Masatake); 〒1920397 東京都八王子市南大沢1-1 首都大学東京 南大沢キャンパス内 Tokyo (JP). 村山 徹 (MURAYAMA, Toru); 〒1920397 東京都八王子市南大沢1-1 首都大学東京 南大沢キャンパス内 Tokyo (JP). 美濃 真 (MINO, Makoto); 〒1920397 東京都八王子市南大沢1-1 首都大学東京 南大沢キャンパス内 Tokyo (JP).

(54) Title: DENITRATION CATALYST AND PRODUCTION METHOD FOR DENITRATION CATALYST

(54) 発明の名称: 脱硝触媒、及びその製造方法



AA Temperature
BB NO conversion rate
CC Example
DD Comparative example

(57) Abstract: Provided is a catalyst that, when used in a selective catalytic reduction reaction in which ammonia is the reducing agent, results in good denitration efficiency at relatively low temperatures and does not result in oxidation of SO₂. A denitration catalyst that contains at least 3.3 wt% of vanadium oxide in terms of vanadium pentoxide and has a BET specific surface area of at least 10 m²/g.



WO 2018/047356 A1

(74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI, Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1-7-1 2 サピアタワー Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: アンモニアを還元剤とする選択的触媒還元反応の際、比較的低温での脱硝効率が良いと共に、 SO_2 の酸化が伴わない触媒を提供する。酸化バナジウムが五酸化バナジウム換算で3.3 wt %以上存在し、BET比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である脱硝触媒である。

明 細 書

発明の名称：脱硝触媒、及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、脱硝触媒、及びその製造方法に関する。より詳しくは、本発明は、燃料が燃焼することによって発生する排ガスを浄化する際に用いる脱硝触媒、及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 燃料の燃焼により大気中に排出される汚染物質の一つとして、窒素酸化物（ NO 、 NO_2 、 NO_3 、 N_2O 、 N_2O_3 、 N_2O_4 、 N_2O_5 ）が挙げられる。窒素酸化物は、酸性雨、オゾン層破壊、光化学スモッグなどを引き起こし、環境や人体に深刻な影響を与えるため、その処理が重要な課題となっている。

[0003] 上記の窒素酸化物を取り除く技術として、アンモニア（ NH_3 ）を還元剤とする選択的触媒還元反応（ $\text{NH}_3\text{-SCR}$ ）が知られている。特許文献1に記載のように、選択的触媒還元反応に用いられる触媒としては、酸化チタンを担体とし、酸化バナジウムを担持した触媒が広く使用されている。酸化チタンは硫酸化物に対して活性が低く、また安定性が高いため最も良い担体とされている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-275852号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 一方で、酸化バナジウムは $\text{NH}_3\text{-SCR}$ において主要な役割を果たすが、 SO_2 を SO_3 に酸化するので酸化バナジウムを1wt%程度以上担持できない。そのため、担体に対し1wt%以下で使用されるのが一般的である。それと共に、現在の $\text{NH}_3\text{-SCR}$ では、酸化チタン担体に酸化バナジウム（及

び、場合によっては、酸化タングステン)を担持させた触媒が低温ではほとんど反応しないので、350-400℃でという高温で使用せざるを得ない。

[0006] しかしながら、NH₃-SCRを実施する装置や設備の設計の自由度を高め、効率化するためには、低温でも高い窒素酸化物還元率活性を示す触媒の開発が求められている。

[0007] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、アンモニアを還元剤とする選択的触媒還元反応の際、低温での脱硝効率が良いと共に、SO₂の酸化が伴わない触媒を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、酸化バナジウムが五酸化バナジウム換算で3.3wt%以上存在し、BET比表面積が10m²/g以上である脱硝触媒に関する。

[0009] また、前記脱硝触媒は、200℃以下での脱硝に用いられることが好ましい。

[0010] また、前記脱硝触媒は、NH₃-TPD(TPD:昇温脱離プログラム)によるNH₃脱離量が、10.0mmol/g以上であることが好ましい。

[0011] また、本発明は、バナジン酸塩を300℃~400℃の温度で熱分解する工程を備える、前記脱硝触媒を製造する製造方法に関する。

[0012] また、本発明は、バナジン酸塩をキレート化合物に溶解して乾燥した後に焼成する工程を備える、前記脱硝触媒を製造する製造方法に関する。

発明の効果

[0013] 本発明に係る脱硝触媒は、とりわけ200℃以下での脱硝効率が良く、NOをN₂に無害化することが可能である。また、本発明に係る脱硝触媒を用いた選択的触媒還元反応は、200℃以下での実施が可能であるため、SO₂の酸化は伴わない。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施例1~3、比較例1により調製された五酸化バナジウム触媒の粉末X線回折の結果である。

[図2]実施例3～8、比較例2～3により調製された五酸化バナジウム触媒の粉末X線回折の結果である。

[図3]実施例1～3、比較例1、比較例4により調製された五酸化バナジウム触媒の NH_3 -SCR活性を示す図である。

[図4]実施例1、及び比較例1により調製された五酸化バナジウム触媒を用いた選択的触媒還元反応における、反応温度と N_2 選択率との関係を示す図である。

[図5]実施例1により調製された五酸化バナジウム触媒を NH_3 -SCR反応に用いた場合の、空間速度依存性を示す図である。

[図6]実施例1により調製された五酸化バナジウム触媒を、水分共存下の選択的触媒還元反応に用いた場合の、 NO 転化率の時間経過を示す図である。

[図7]実施例1により調製された五酸化バナジウム触媒を、 S 分共存下の選択的触媒還元反応に用いた場合の、 NH_3 、 NO 、 SO_2 濃度の時間経過を示す図である。

[図8]各実施例により調製された五酸化バナジウム触媒の、五酸化バナジウム担持量と NO 転化率との関係を、反応温度毎に示した図である。

[図9]各実施例、及び各比較例により調製された五酸化バナジウム触媒のBET比表面積と NO 転化率の関係を示す図である。

[図10]実施例10～14により調製された五酸化バナジウム触媒の粉末X線回折の結果である。

[図11]実施例10～14により調製された五酸化バナジウム触媒の NH_3 -SCR活性を示す図である。

[図12]実施例1～2、実施例10～13、比較例1により調製された五酸化バナジウム触媒の比表面積と NO 転化率の関係を示す図である。

[図13]実施例1～2、実施例11～12、比較例1により調製された五酸化バナジウム触媒のBET比表面積と NH_3 脱離量の関係を示す図である。

[図14]実施例1～2、実施例11～12、比較例1により調製された五酸化バナジウム触媒の NH_3 脱離量と NO 転化率の関係を示す図である。

発明を実施するための形態

- [0015] 以下、本発明の実施形態について説明する。
- [0016] 本発明の脱硝触媒は、酸化バナジウムが五酸化バナジウム換算で3.3wt%以上存在し、BET比表面積が10m²/g以上である。このような脱硝触媒は、従来用いられているバナジウム／チタン触媒等の脱硝触媒に比べて、低温環境下でも高い脱硝効果を発揮できる。
- [0017] 具体的には、酸化バナジウムが五酸化バナジウム換算で3.3wt%以上存在する脱硝触媒を用いた、アンモニアを還元剤とする選択的触媒還元反応(NH₃-SCR)においては、概ね、反応温度120℃の場合で約35%以上、反応温度150℃の場合で約60%以上のNO転化率を示す。反応温度100℃の場合においてすら、20%を超えるNO転化率を示す。一方で、脱硝触媒中に酸化バナジウムが五酸化バナジウム換算で3.3wt%未満しか存在しない場合は、反応温度120℃の場合でも反応温度150℃の場合でも、20%未満のNO転化率しか示されない。
- [0018] 上記のように、本発明に係る脱硝触媒においては、酸化バナジウムが五酸化バナジウム換算で3.3wt%以上存在するが、その他の含有物として、酸化バナジウム以外に、酸化チタンを含んでもよい。その他、貴金属および卑金属、典型金属を含んでも良い。好ましくは酸化タングステン、酸化クロム、酸化モリブデン等を含むことも可能である。
- [0019] また、上述の記載では、脱硝触媒中に、酸化バナジウムが五酸化バナジウム換算で3.3wt%以上存在することが好ましいとしたが、なお好ましくは、脱硝触媒中に、酸化バナジウムが五酸化バナジウム換算で9wt%以上存在してもよい。更に好ましくは、脱硝触媒中に、酸化バナジウムが五酸化バナジウム換算で20wt%以上存在してもよい。更に好ましくは、脱硝触媒中に、酸化バナジウムが五酸化バナジウム換算で33wt%以上存在してもよい。更に好ましくは、脱硝触媒中に、酸化バナジウムが五酸化バナジウム換算で43wt%以上存在してもよい。更に好ましくは、脱硝触媒内に、酸化バナジウムが五酸化バナジウム換算で80wt%以上存在してもよい。

更に好ましくは、脱硝触媒中100%が、酸化バナジウムであってもよい。

[0020] 上記の酸化バナジウムは、酸化バナジウム(III)(VO)、三酸化バナジウム(III)(V₂O₃)、二酸化バナジウム(IV)(V₂O₄)、五酸化バナジウム(V)(V₂O₅)を含み、脱硝反応中、五酸化バナジウム(V₂O₅)のV元素は、5価、4価、3価、2価の形態を取ってもよい。

[0021] また、脱硝触媒のBET比表面積に関して、例えば、五酸化バナジウムを含み、BET比表面積が13.5m²g⁻¹の脱硝触媒を用いた、反応温度120℃のNH₃-SCRでは、NO転化率が20%を超える。また、五酸化バナジウムを含み、BET比表面積が16.6m²g⁻¹の脱硝触媒を用いた、反応温度120℃のNH₃-SCRでも、NO転化率が20%を超える。一方、BET比表面積が10m²/gに満たない脱硝触媒として、例えばBET比表面積4.68m²/gの脱硝触媒を用いた、反応温度120℃のNH₃-SCRでは、NO転化率が20%を下回る。

[0022] また、脱硝触媒のBET比表面積は、10m²/g以上であるが、好ましくは、15m²/g以上であってもよい。更に好ましくは、脱硝触媒のBET比表面積が、30m²/g以上であってもよい。更に好ましくは、脱硝触媒のBET比表面積が40m²/g以上であってもよい。更に好ましくは、脱硝触媒のBET比表面積が50m²/g以上であってもよい。更に好ましくは、脱硝触媒のBET比表面積が60m²/g以上であってもよい。

[0023] なお、脱硝触媒のBET比表面積は、JIS Z8830:2013に規定された条件に準拠して測定することが好ましい。具体的には、以下の実施例記載の方法により、BET比表面積を測定することが可能である。

[0024] 本発明の脱硝触媒は、200℃以下での脱硝に用いられる。好ましくは160℃以上200℃以下での脱硝に用いられる。これにより、NH₃-SCR反応時には、SO₂のSO₃への酸化が伴わない。

[0025] NH₃-TPD(TPD:昇温脱離プログラム)によるNH₃脱離量に関して、NH₃脱離量が10.0mmol/gを超える脱硝触媒は、反応温度120℃でのNH₃-SCRにおけるNO転化率が、20%以上の値を示す。一方

で、 NH_3 脱離量が 10.0 mmol/g を下回る脱硝触媒は、反応温度 120°C での $\text{NH}_3\text{-SCR}$ における NO 転化率が、 20% を下回る。

[0026] 本発明の脱硝触媒は、 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ (TPD:昇温脱離プログラム)による NH_3 脱離量が、 10.0 mmol/g 以上であるが、好ましくは、 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ による NH_3 脱離量が、 20.0 mmol/g 以上であってもよい。更に好ましくは、 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ による NH_3 脱離量が、 50.0 mmol/g 以上であってもよい。更に好ましくは、 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ による NH_3 脱離量が、 70.0 mmol/g 以上であってもよい。

[0027] 酸化バナジウムが五酸化バナジウム換算で $3.3\text{ wt}\%$ 以上存在し、BET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である脱硝触媒は、熱分解法、ゾルゲル法、及び含浸法のいずれかによって作製できる。以下、熱分解法、ゾルゲル法、及び含浸法により、五酸化バナジウムが $3.3\text{ wt}\%$ 以上存在し、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である脱硝触媒を作製する方法を示す。

[0028] 熱分解法は、バナジン酸塩を熱分解する工程を備える。バナジン酸塩としては、例えば、バナジン酸アンモニウム、バナジン酸マグネシウム、バナジン酸ストロンチウム、バナジン酸バリウム、バナジン酸亜鉛、バナジン酸鉛、バナジン酸リチウム等を用いてもよい。

[0029] なお、上記の熱分解法は、バナジン酸塩を $300^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$ で熱分解することが好ましい。

[0030] ゾルゲル法は、バナジン酸塩をキレート化合物に溶解して乾燥した後に焼成する工程を備える。キレート化合物としては、例えば、シュウ酸やクエン酸などの複数のカルボキシル基を有するもの、アセチルアセトナート、エチレンジアミンなどの複数のアミノ基を有するもの、エチレングリコールなどの複数のヒドロキシル基を有するもの等を用いてもよい。

[0031] なお、上記のゾルゲル法は、キレート化合物によるが、例えば、バナジウムとキレート化合物のモル比が $1:1\sim 1:5$ となるように、バナジン酸塩をキレート化合物に溶解する工程を備えることが好ましい。なお好ましくは、バナジン酸塩とキレート化合物のモル比が $1:2\sim 1:4$ であってもよい。

。

[0032] 含浸法は、バナジン酸塩をキレート化合物に溶解した後、担体を加えてから乾燥した後に焼成する工程を備える。担体としては、酸化チタン、酸化アルミニウム、シリカ等を用いてもよい。上記と同様に、キレート化合物としては、例えば、シュウ酸やクエン酸などの複数のカルボキシル基を有するもの、アセチルアセトナート、エチレンジアミンなどの複数のアミノ基を有するもの、エチレングリコールなどの複数のヒドロキシル基を有するもの等を用いてもよい。

[0033] なお、上記の含浸法においては、例えば、バナジン酸アンモニウムをシュウ酸溶液に溶解し、更に、担体である酸化チタン (TiO_2) を加えた後、乾燥した後、焼成することにより、本発明の実施形態に係る脱硝触媒として、 $x \text{ wt} \% V_2O_5 / TiO_2$ ($x \geq 9$) を得てもよい。

[0034] このようにして調製される脱硝触媒においては、通常、五酸化バナジウムが3.3 wt %以上含まれ、比表面積が $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である。

[0035] 上記実施形態に係る脱硝触媒によれば、以下の効果が奏される。

[0036] (1) 上記のように、上記実施形態に係る脱硝触媒においては、酸化バナジウムが五酸化バナジウム換算で3.3 wt %以上存在し、比表面積が $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であるとした。

この脱硝触媒を用いることにより、 200°C 以下での選択的触媒還元反応でも高い脱硝効果を発揮できる。

[0037] (2) 上記のように、上記実施形態に係る脱硝触媒は、 200°C 以下での脱硝に用いられることが好ましい。

これにより、上記実施形態に係る脱硝触媒を用いた選択的触媒還元反応において、 SO_2 を酸化させることなく、高い脱硝効果がもたらされる。

[0038] (3) 上記のように、上記実施形態に係る脱硝触媒は、 NH_3-TPD (TPD :昇温脱離プログラム) による NH_3 脱離量が、 $10.0 \text{ mmol} / \text{g}$ 以上であることが好ましい。

これにより、反応温度が 120°C での NH_3-SCR に、この脱硝触媒を用

いると、20%を超えるNO転化率を示す。

[0039] (4) 上記のように、上記実施形態に係る脱硝触媒の製造方法は、バナジン酸塩を300℃～400℃の温度で熱分解する工程を備えることが好ましい。

これにより、上記実施形態に係る脱硝触媒の比表面積は大きくなり、上記実施形態に係る脱硝触媒を用いた選択的触媒還元反応における脱硝効果が向上する。

[0040] (5) 上記のように、上記実施形態に係る脱硝触媒の製造方法は、バナジン酸塩をキレート化合物に溶解して乾燥した後に焼成する工程を備えることが好ましい。

これにより、上記実施形態に係る脱硝触媒の比表面積は大きくなり、上記実施形態に係る脱硝触媒を用いた選択的触媒還元反応における脱硝効果が向上する。

[0041] なお、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれる。

実施例

[0042] 以下、本発明の実施例を比較例と共に、具体的に説明する。なお、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

[0043] 1. 触媒中の酸化バナジウム含有量及び比表面積とNH₃-SCR活性との関係

1. 1 各実施例と比較例

[実施例1]

バナジン酸アンモニウム(NH₄VO₃)を、空気中において300℃で4時間熱分解することにより得られた五酸化バナジウム(V₂O₅)を、実施例1の脱硝触媒とした。なお、この実施例1の脱硝触媒のサンプル名を、“V₂O₅_300”とした。

[0044] [実施例2]

バナジン酸アンモニウムを、空気中において400℃で4時間熱分解する

ことにより得られた五酸化バナジウムを、実施例2の脱硝触媒とした。なお、この実施例2の脱硝触媒のサンプル名を、“ V_2O_5 __400”とした。

[0045] [比較例1]

バナジン酸アンモニウムを、空气中において500℃で4時間熱分解することにより得られた五酸化バナジウムを、比較例1の脱硝触媒とした。なお、この比較例1の脱硝触媒のサンプル名を、“ V_2O_5 __500”とした。

[0046] [実施例3]

バナジン酸アンモニウムをシュウ酸溶液に溶解させた（バナジウム：シュウ酸のモル比＝1：3）。全て溶かしきった後、ホットスターラー上で溶液中の水分を蒸発させ、乾燥機中において、120℃で一晩乾燥させた。その後、乾燥後の粉末を空气中において300℃で4時間焼成した。焼成後の五酸化バナジウムを、実施例3の脱硝触媒とした。なお、このゾルゲル法によって得られた実施例3の脱硝触媒のサンプル名を、“ V_2O_5 __SG__300”とした。また、バナジン酸アンモニウムをシュウ酸溶液に溶解する際の、バナジウムとシュウ酸のモル比が異なる脱硝触媒については、後述する。

[0047] [比較例2]

バナジン酸アンモニウムをシュウ酸溶液に加え、10分間攪拌し、担体である酸化チタンをゆっくりと加えた。その後、ホットスターラー上で溶液中の水分を蒸発させ、乾燥機中において、120℃で一晩乾燥させた。その後、乾燥後の粉末を空气中において300℃で4時間焼成した。その結果として、五酸化バナジウムの質量パーセントが、0.3wt%となった焼成後の脱硝触媒を、比較例2の脱硝触媒とした。なお、この比較例3の脱硝触媒のサンプル名を、“0.3wt% V_2O_5 /TiO₂”とした。

[0048] [比較例3]

比較例2と同様の手法によって得られると共に、五酸化バナジウムの質量パーセントが、0.9wt%である焼成後の脱硝触媒を、比較例3の脱硝触媒とした。なお、この比較例4の脱硝触媒のサンプル名を、“0.9wt% V_2O_5 /TiO₂”とした。

[0049] [実施例4]

比較例2と同様の手法によって得られると共に、五酸化バナジウムの質量パーセントが、3.3wt%である焼成後の脱硝触媒を、実施例4の脱硝触媒とした。なお、この実施例4の脱硝触媒のサンプル名を、“3.3wt% V_2O_5/TiO_2 ”とした。

[0050] [実施例5]

比較例2と同様の手法によって得られると共に、五酸化バナジウムの質量パーセントが、9wt%である焼成後の脱硝触媒を、実施例5の脱硝触媒とした。なお、この実施例5の脱硝触媒のサンプル名を、“9wt% V_2O_5/TiO_2 ”とした。

[0051] [実施例6]

比較例2と同様の手法によって得られると共に、五酸化バナジウムの質量パーセントが、20wt%である焼成後の脱硝触媒を、実施例6の脱硝触媒とした。なお、この実施例5の脱硝触媒のサンプル名を、“20wt% V_2O_5/TiO_2 ”とした。

[0052] [実施例7]

比較例2と同様の手法によって得られると共に、五酸化バナジウムの質量パーセントが、33wt%である焼成後の脱硝触媒を、実施例7の脱硝触媒とした。なお、この実施例7の脱硝触媒のサンプル名を、“33wt% V_2O_5/TiO_2 ”とした。

[0053] [実施例8]

比較例2と同様の手法によって得られると共に、五酸化バナジウムの質量パーセントが、43wt%である焼成後の脱硝触媒を、実施例8の脱硝触媒とした。なお、この実施例8の脱硝触媒のサンプル名を、“43wt% V_2O_5/TiO_2 ”とした。

[0054] [実施例9]

比較例2と同様の手法によって得られると共に、五酸化バナジウムの質量パーセントが、80wt%である焼成後の脱硝触媒を、実施例9の脱硝触媒

とした。なお、この実施例9の脱硝触媒のサンプル名を、“80wt%V₂O₅/TiO₂”とした。

[0055] [比較例4]

既存触媒を比較例4とした。なお、既存触媒とは、酸化チタン(TiO₂) (含有率:79.67wt%)に、酸化タングステン(WO₃) (含有率:10.72wt%)及びシリカ(SiO₂) (含有率:6.25wt%)等が担持され、バナジウムが0.5%前後含まれた触媒である。

[0056] 1.2 評価

1.2.1 粉末X線回折

(回折方法)

粉末X線回折としては、Rigaku smart labにより、Cu-Kαを用いて測定を行った。

[0057] (回折結果)

実施例1(V₂O₅__300)、実施例2(V₂O₅__400)、実施例3(V₂O₅__SG__300)、及び比較例1(V₂O₅__500)の粉末XRDパターンを図1に、実施例3(V₂O₅__SG__300)、実施例4~9、及び比較例2~3(xwt%V₂O₅/TiO₂)の粉末XRDパターンを図2に示す。実施例1(V₂O₅__300)、実施例2(V₂O₅__400)、実施例3(V₂O₅__SG__300)、比較例1(V₂O₅__500)の粉末XRDパターンでは、熱分解温度、調製法に関わらず、V₂O₅のみのピークが観察された。実施例4~9、及び比較例2~3(xwt%V₂O₅/TiO₂)の粉末XRDパターンに関しては、9wt%までV₂O₅ピークが見られず、TiO₂に高分散していると考えられる。V₂O₅担持量が20wt%まで増加すると、22.2°、27.4°にV₂O₅のピークが観察されるようになり、担持量が増すごとにV₂O₅ピーク強度が大きくなっていった。一方、TiO₂ピークは減少していく傾向にあった。

[0058] 1.2.2 BET比表面積測定

(測定方法)

BET比表面積の測定には、MicrotracBEL BELSORP-maxを用いた。Ar雰囲気下、200℃で2時間前処理をした後、196℃で測定した。

[0059] (測定結果)

[表1]

五酸化バナジウム触媒の BET 比表面積	
サンプル	BET 比表面積 /m ² g ⁻¹
実施例 1 (V ₂ O ₅ _300)	16.6
実施例 2 (V ₂ O ₅ _400)	13.5
比較例 1 (V ₂ O ₅ _500)	4.68
実施例 3 (V ₂ O ₅ _SG_300)	62.9
比較例 2 (0.3wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂)	62.8
比較例 3 (0.9wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂)	59
実施例 4 (3.3wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂)	55.4
実施例 5 (9wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂)	54.6
実施例 6 (20wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂)	48.3
実施例 7 (33wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂)	41.2
実施例 8 (43wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂)	49.4
実施例 9 (80wt%V ₂ O ₅ /TiO ₂)	34
比較例 4 (既存触媒)	61.8

[0060] 実施例 1 (V₂O₅_300), 実施例 2 (V₂O₅_400), 比較例 1 (V₂O₅_500), 実施例 3 (V₂O₅_SG_300) と、比較例 2~3 及び実施例 4~9 (x wt% V₂O₅/TiO₂ 触媒)、及び比較例 4 (既存触媒) の BET 比表面積を表 1 に示す。バナジン酸アンモニウムを熱分解することにより調製した五酸化バナジウム触媒は、熱分解温度の上昇に伴い、BET 比表面積は減少した。すなわち、最大の BET 比表面積を示す五酸化バナジウムは、300℃で熱分解した実施例 1 (V₂O₅_300) の五酸化バナジウムにおいて、最大の BET 比表面積 16.6 m²g⁻¹ が示された。また、ゾルゲル法を用い、300℃で調整した五酸化バナジウムの BET 比表面積

は更に大きく、 $62.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。

実施例4～9及び比較例2～3（ $\text{x wt \% V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ）に関しては、五酸化バナジウムの担持量が増加するにつれ、 TiO_2 の細孔が埋められていき、BET比表面積が低下していった。

[0061] 1. 2. 3 触媒活性測定

(測定方法)

以下の表2の条件の下、固定床流通式触媒反応装置を用いて $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反応を行った。触媒層を通過したガスのうち、 NO 、 NH_3 、 NO_2 、 N_2O をJasco FT-IR-4700で分析した。

[0062] [表2]

$\text{NH}_3\text{-SCR}$ 測定条件

触媒量	0.375mg
ガス流量	250mLmin ⁻¹
	(NO : 250ppm, NH_3 : 250ppm, O_2 : 4vol%)
	(2000 ppm NO/Ar 31.3 mL min ⁻¹)
	(2000 ppm NH_3/Ar 31.3 mL min ⁻¹)
	(O_2 14 mL min ⁻¹)
	(Ar 177.4 mL min ⁻¹)
空間速度	40,000 mLh ⁻¹ g _{cat} ⁻¹

[0063] また、 NO 転化率、 N_2 選択率を、下記の式により算出した。なお、 NO_{in} は反応管入口の NO 濃度、 NO_{out} は反応管出口の NO 濃度、 N_{2out} は反応管出口の N_2 濃度、 NH_{3in} は反応管入口の NH_3 濃度、 NH_{3out} は反応管出口の NH_3 濃度である。

[0064] [数1]

$$\text{NO 転化率}(\%) = \frac{\text{NO}_{in} - \text{NO}_{out}}{\text{NO}_{in}} \times 100$$

[数2]

$$\text{NO 選択率(\%)} = \frac{2 * N_{2out}}{(NO_{in} + NH_{3in}) - (NO_{out} + NH_{3out})} \times 100$$

$$(2 * N_{2out} = (NO_{in} + NH_{3in}) - (NO_{out} + NH_{3out} + NO_{2out} + 2 * N_2O_{out}))$$

[0065] (測定結果)

図3に五酸化バナジウム触媒のNH₃-SCR活性を示す。バナジン酸アンモニウムを熱分解して得られた触媒の場合、熱分解温度が低くなるにつれてNO転化率は大きくなっていき、熱分解温度300℃の触媒である実施例1 (V₂O₅_300℃) で最も高い活性を示した。また、反応温度200℃においては、実施例1 (V₂O₅_300℃)、実施例2 (V₂O₅_400℃)、実施例3 (V₂O₅_SG_300℃) のいずれかを触媒として用いた場合、80%以上のNO転化率があった。更に、いずれの実施例も、比較例1及び比較例4に比較して高いNO転化率を示した。

[0066] 熱分解温度が低いほど、五酸化バナジウムの比表面積が大きくなっていることから、バルクの五酸化バナジウム触媒を使用した低温NH₃-SCR活性にはBET比表面積の大きさが起因していると考えられる。そのため、上記のように、実施例3として、BET比表面積を大きくするためにシュウ酸を用いたゾルゲル法により五酸化バナジウムを調製した次第である。この方法で調整した五酸化バナジウムのBET比表面積は、表1に記載のように62.9 m² g⁻¹であり、熱分解法で調整した五酸化バナジウムの約4倍近い大きさを有している。実施例3 (V₂O₅_SG_300℃) のNO転化率は、熱分解法で調製した五酸化バナジウムに比べて、100-150℃間で80-200%上昇した。

[0067] なお、いずれの温度においてもN₂選択率は、ほぼ100%であった。図4に、例として、実施例1 (V₂O₅_300℃) と比較例1 (V₂O₅_500℃) のN₂選択率を示す。

[0068] (空間速度依存性)

以下の表3の条件の下、選択的触媒還元反応を行うことにより、実施例1 (V_2O_5 300°C) を触媒として用いた場合の、空間速度 (ガス処理用) 依存性を測定した。測定結果を、図5に示す。図5 (a) は、反応温度120°CにおけるNO転化率を示し、図5 (b) は、反応温度100°CにおけるNO転化率を示す。

80%のNO無害化達成は、120°Cにおいて約 $15 \text{ L h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ であり、100°Cにおいて約 $11 \text{ L h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ であった。

空間速度を変化させた実験においても、 N_2 への選択率は、ほぼ100%であった。

[0069] [表3]

NH ₃ -SCR 測定条件	
反応温度	120 or 100°C
触媒量	0.375g, 0.750g, 1.5g
総ガス流量	250mLmin ⁻¹ (NO: 250ppm, NH ₃ : 250ppm, O ₂ : 4vol%, Ar balance)
空間速度	10-40 Lh ⁻¹ g _{cat} ⁻¹
ガス流時間	0.5h

[0070] (水分共存下における反応)

実施例1 (V_2O_5 300°C) を触媒とし、以下の表4の条件の下、反応温度150°C、空間速度 $20 \text{ L h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ にてNH₃-SCR反応の実験を行った際の、時間経過に伴うNO転化率を、図6に示す。反応開始1.5h経過後に、2.3% H₂Oを添加した所、NO転化率は64%から50%へと低下した。H₂Oを添加しても N_2 への選択性は変化がなく、100%であった。反応開始から3.5h経過後に水の導入を止めた所、NO転化率は増加し、67%となった。

[0071]

[表4]

NH ₃ -SCR 測定条件	
反応温度	150℃
触媒量	0.375g
総ガス流量	250mLmin ⁻¹ (NO: 250ppm, NH ₃ : 250ppm, O ₂ : 4vol%, Ar balance)
空間速度	20 Lh ⁻¹ g _{cat} ⁻¹

[0072] (S分共存下における反応)

上記の水分共存下における反応に係る実験と同様の条件下で、SO₂ 100 ppmを反応ガスに流通させた。実験結果を、図7に示す。NOの触媒活性には変化がなく、150℃までの温度上昇完了後から、常にH₂OとO₂が存在するものの、SO₂の濃度が下がることはなく、SO₂は反応しなかった。したがって、実施例の脱硝触媒は、耐S性も有することが分かった。

[0073] (五酸化バナジウム担持量とNO転化率との関係)

図8に、反応温度毎の、五酸化バナジウム担持量とNO転化率との関係を示す。図8(a)は、反応温度120℃における五酸化バナジウム担持量とNO転化率の関係を示す。同様に、図8(b)は、反応温度150℃、図8(c)は、反応温度100℃における五酸化バナジウム担持量とNO転化率の関係を示す。なお、各グラフにおいて、五酸化バナジウム担持量が100 wt%となっている触媒は、上記の実施例3により調製された脱硝触媒V₂O₅_SG_300である。四角を用いてプロットされた点は、比較例4である既存触媒のNO転化率を示す。

全てのグラフにおいて、概ね、五酸化バナジウム担持量が増えるほど、NO転化率が高くなることが示された。ただし、いずれのグラフにおいても、五酸化バナジウム担持量が3.3 wt%の触媒が、五酸化バナジウム担持量が9.0 wt%の触媒よりも高いNO転化率を示した。

具体的には、図8(a)に見られるように、反応温度120℃のNH₃-SCR反応においては、五酸化バナジウム担持量が80 wt%となった段階で

、NO転化率が80%となった。また、図8(b)に見られるように、反応温度150℃のNH₃-SCR反応においては、五酸化バナジウム担持量が3.3wt%となった段階で、NO転化率は大きく上昇することが示された。更に、図8(c)に見られるように、反応温度100℃の選択的触媒還元反応においては、五酸化バナジウム担持量が43wt%までの脱硝触媒に比較して、五酸化バナジウム担持量が80wt%の脱硝触媒で、NO転化率が大きく上昇することが示された。

[0074] (BET比表面積とNO転化率との関係)

図9(a)に、五酸化バナジウムを酸化チタンに担持させた脱硝触媒における、BET比表面積とNO転化率との関係を示す。五酸化バナジウムを酸化チタンに担持させた脱硝触媒においては、担持量を増やしていくと、概して、BET比表面積は減る一方で、活性は上がっていくことが示された。

また、図9(b)に、五酸化バナジウムを酸化チタンに担持させた脱硝触媒と、酸化チタンに担持させない脱硝触媒双方の、BET比表面積とNO転化率の関係を示す。五酸化バナジウムを酸化チタンに担持させない触媒においては、BET比表面積を増やすほど、活性が上がっていくことが示された。

[0075] 2. ゼルゲル法を用いて製造したV₂O₅触媒

2.1 各実施例(実施例10~14)

上記の「1.1 各実施例と比較例」においては、「実施例3」として、バナジウムとシュウ酸のモル比が1:3となるように、バナジン酸アンモニウムをシュウ酸溶液に溶解させた後、水分を蒸発させ、乾燥させ、乾燥粉末を焼成した脱硝触媒を作製した。このバナジウムとシュウ酸のモル比を、1:1、1:2、1:3、1:4、1:5とした脱硝触媒を、実施例10~14とする。

具体的には、上記の繰り返しとなるが、バナジン酸アンモニウムをシュウ酸溶液に溶解させた(バナジウム:シュウ酸のモル比=1:1~1:5)。全て溶かしきった後、ホットスターラー上で溶液中の水分を蒸発させ、乾燥

機中において、120℃で一晩乾燥させた。その後、乾燥後の粉末を空気中において300℃で4時間焼成した。

それらのサンプル名を、各々、“ $V_2O_5_SG_1:1$ ”（実施例10）、“ $V_2O_5_SG_1:2$ ”（実施例11）、“ $V_2O_5_SG_1:3$ ”（実施例12）、“ $V_2O_5_SG_1:4$ ”（実施例13）、“ $V_2O_5_SG_1:5$ ”（実施例14）とした。

なお、「1.1 各実施例と比較例」における「実施例3」である、“ $V_2O_5_SG_300$ ”と、実施例12の“ $V_2O_5_SG_1:3$ ”とは、実質的に同一物であるが、説明の便宜上、ここでは、サンプル名が“ $V_2O_5_SG_1:3$ ”の「実施例12」とした。

なお、BET比表面積を高めるため、シュウ酸溶液に界面活性剤を加えてもよい。界面活性剤としては、例えば、臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム（CTAB）、ラウリル硫酸ナトリウム（SDS）、ヘキサデシルアミン等の陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤が例示できる。

[0076] 2.2 評価

2.2.1 粉末X線回折

（回折方法）

上記の1.2.1と同様、粉末X線回折は、Rigaku smart labにより、Cu-K α を用いて測定を行った。

[0077] （回折結果）

実施例10～14（ $V_2O_5_SG$ ）の粉末XRDパターンを、図10に示す。バナジウム：シュウ酸比が1：1，1：2，1：5となる溶液を用いて作製した五酸化バナジウム（実施例10、11、及び14）は、斜包晶 V_2O_5 ピークのみ検出されたが、バナジウム：シュウ酸比が1：3，1：4となる溶液を用いて作製した五酸化バナジウム（実施例12及び13）では、斜包晶 V_2O_5 ピークの外に、 11° に未確認ピークが検出された。しかしながら、現時点で同定はできていない。

[0078] 2. 2. 2 BET比表面積測定

(測定方法)

上記の1. 2. 3と同様、BET比表面積の測定には、Microtrac BEL BELSORP-maxを用いた。Ar雰囲気下、200℃で2時間前処理をした後、196℃で測定した。

[0079] (測定結果)

[表5]

五酸化バナジウム触媒の BET 比表面積		
触媒	反応前 BET 比表面積	反応後 BET 比表面積
	/m ² g ⁻¹	/m ² g ⁻¹
実施例 1 0 (V ₂ O ₅ _SG_1:1)	29.9	n.d.
実施例 1 1 (V ₂ O ₅ _SG_1:2)	33.5	n.d.
実施例 1 2 (V ₂ O ₅ _SG_1:3)	62.9	43.4
実施例 1 3 (V ₂ O ₅ _SG_1:4)	57.0	n.d.
実施例 1 4 (V ₂ O ₅ _SG_1:5)	n.d.	n.d.

[0080] 実施例 1 0 (V₂O₅_SG_1:1), 実施例 1 1 (V₂O₅_SG_1:2), 実施例 1 2 (V₂O₅_SG_1:3), 実施例 1 3 (V₂O₅_SG_1:4), 実施例 1 4 (V₂O₅_SG_1:5) の BET 比表面積を表 5 に示す。シュウ酸の比率が高まるに従って、バナジウム：シュウ酸比が 1：3 まで比表面積が増加し、それ以上では減少した。また、以下の触媒活性試験後の実施例 1 2 (V₂O₅_SG_1:3) の比表面積は、触媒活性試験前に比較して大きく減少し、43.4 m²g⁻¹であった。

[0081] 2. 2. 3 触媒活性測定

(測定方法)

上記の1. 2. 4と同一の測定方法で、各V₂O₅_SG触媒のNH₃-SCR活性を測定し、NO転化率を算出した。

[0082] (測定結果)

図 1 1 に、V₂O₅_SG触媒のNH₃-SCR活性を示す。図 1 1 (a) は、各触媒を用いたNH₃-SCR反応における、反応温度毎のNO転化率を示

す。また、図11(b)は、反応温度120℃におけるバナジウム：シュウ酸の比率とNO転化率の関係を示す。バナジウム：シュウ酸の比率が1：3の触媒である実施例12(V₂O₅__SG__1：3)において、NO転化率が最も高くなり、それ以上シュウ酸を加えると、NO転化率は減少した。実施例13(V₂O₅__SG__1：4)は、実施例11(V₂O₅__SG__1：2)よりも比表面積が大きいにもかかわらず、NO転化率が低かった。

[0083] (比表面積とNO転化率との関係)

図12に、実施例10～13の各V₂O₅__SG、及び、上記の実施例1(V₂O₅__300)、実施例2(V₂O₅__400)、比較例1(V₂O₅__500)における、BET比表面積とNO転化率との関係を示す。なお、四角の点で示されるプロットは、実施例12(V₂O₅__SG__1：3)の、選択的触媒還元反応後におけるBET比表面積とNO転化率との関係を示す。上記の繰り返しとなるが、バナジウム：シュウ酸の比率が1：3の触媒である実施例12(V₂O₅__SG__1：3)において、NO転化率が最も高くなることが示された。

[0084] 2. 2. 4 NH₃-TPDによるキャラクタリゼーション

(測定方法)

NH₃-TPD(TPD：昇温脱離プログラム)により、触媒表面の酸点の量を見積もることが出来る。そこで、マイクロトラックベル社製のベルキャットを用い、装置中で、実施例1(V₂O₅__300)、実施例2(V₂O₅__400)、比較例1(V₂O₅__500)、実施例11(V₂O₅__SG__1：2)、実施例12(V₂O₅__SG__1：3)の各触媒0.1gを、He(50ml/min)流通下300℃にて1時間前処理した。その後、100℃に下げ、5%アンモニア/He(50ml/min)を30分流通させ、アンモニアを吸着した。流通ガスをHe(50ml/min)に切り替え、30分の安定化の後、10℃/minで昇温し、質量数16のアンモニアを質量分析計にてモニターした。

[0085] (測定結果)

[表6]

NH ₃ -TPDにより測定される NH ₃ 脱離量	
触媒	NH ₃ 脱離量/mmoleg ⁻¹
実施例 1 (V ₂ O ₅ _300)	22.9
実施例 2 (V ₂ O ₅ _400)	14.0
比較例 1 (V ₂ O ₅ _500)	5.21
実施例 1 1 (V ₂ O ₅ _SG_1:2)	51.4
実施例 1 2 (V ₂ O ₅ _SG_1:3)	77.5

[0086] 実施例 1 (V₂O₅_300)、実施例 2 (V₂O₅_400)、比較例 1 (V₂O₅_500)、実施例 1 1 (V₂O₅_SG_1:2)、実施例 1 2 (V₂O₅_SG_1:3) 各々を用いた場合の、NH₃脱離量の測定結果を表 6 に示す。

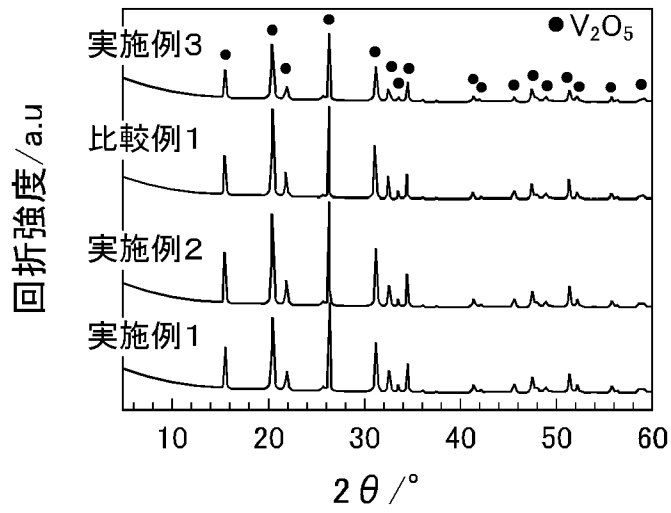
これらの NH₃脱離量の値と、各々の触媒の BET 比表面積とをプロットすると、図 13 のグラフが得られる。この図 13 のグラフからも分かるように、V₂O₅ の BET 比表面積にほぼ比例して、NH₃脱離量が大きくなることが示された。また、各触媒の NH₃脱離量と NO 転化率との対応関係をプロットすると、図 14 のグラフが得られた。すなわち、NH₃脱離量＝触媒表面の酸点の量が大きい触媒ほど、NO 転化率が高くなることが示された。

[0087] 以上のように、酸化バナジウムが五酸化バナジウム換算で 3.3 wt % 以上存在し、比表面積が 10 m²/g 以上である本発明の脱硝触媒を用いた、アンモニアを還元剤とする選択的触媒還元反応においては、200℃以下の低温での脱硝効率が低い。一方で、SO₂の酸化は認められない。

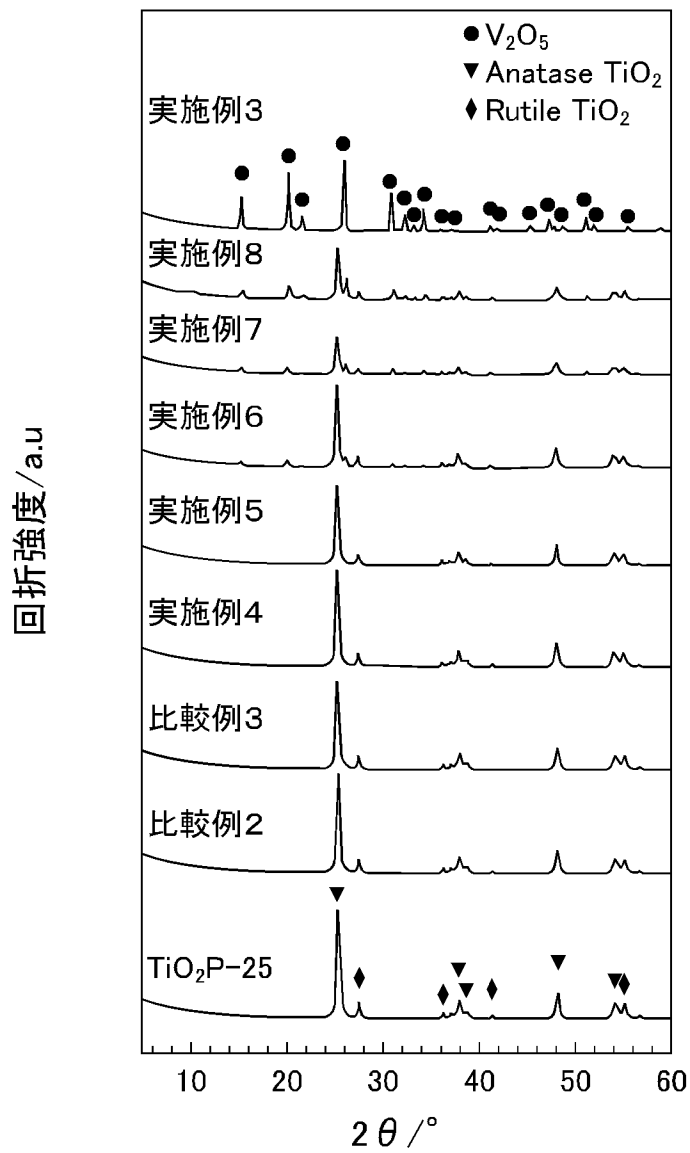
請求の範囲

- [請求項1] 酸化バナジウムが五酸化バナジウム換算で3.3wt%以上存在し、BET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である脱硝触媒。
- [請求項2] 200℃以下での脱硝に用いられる請求項1記載の脱硝触媒。
- [請求項3] NH_3 -TPD (TPD:昇温脱離プログラム) による NH_3 脱離量が、 $10.0\text{ mmol}/\text{g}$ 以上である請求項1又は2に記載の脱硝触媒。
- [請求項4] バナジン酸塩を300℃~400℃の温度で熱分解する工程を備える、請求項1から3のいずれか1項に記載の脱硝触媒の製造方法。
- [請求項5] バナジン酸塩をキレート化合物に溶解して乾燥した後に焼成する工程を備える、請求項1から3のいずれか1項に記載の脱硝触媒の製造方法。

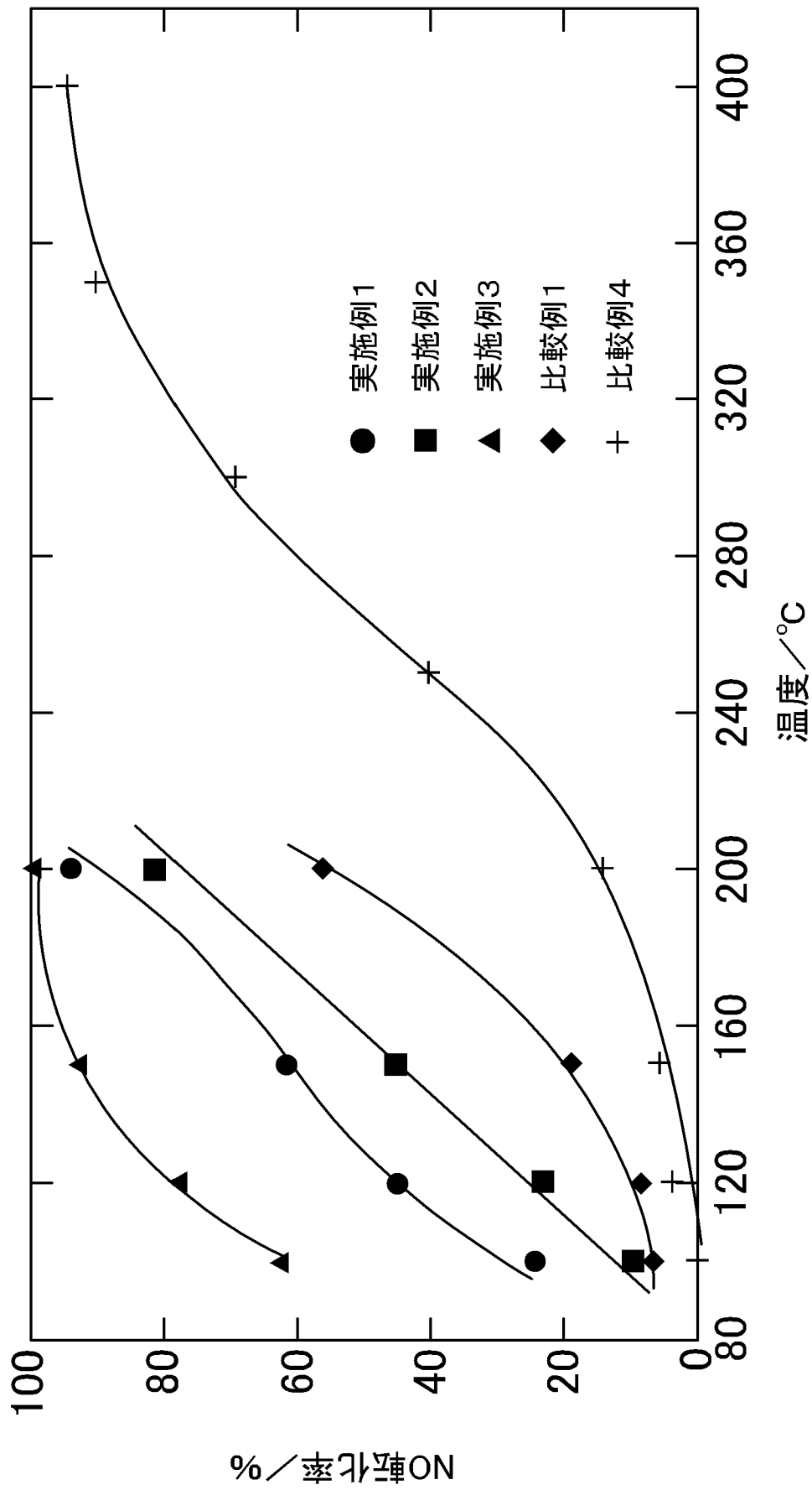
[図1]



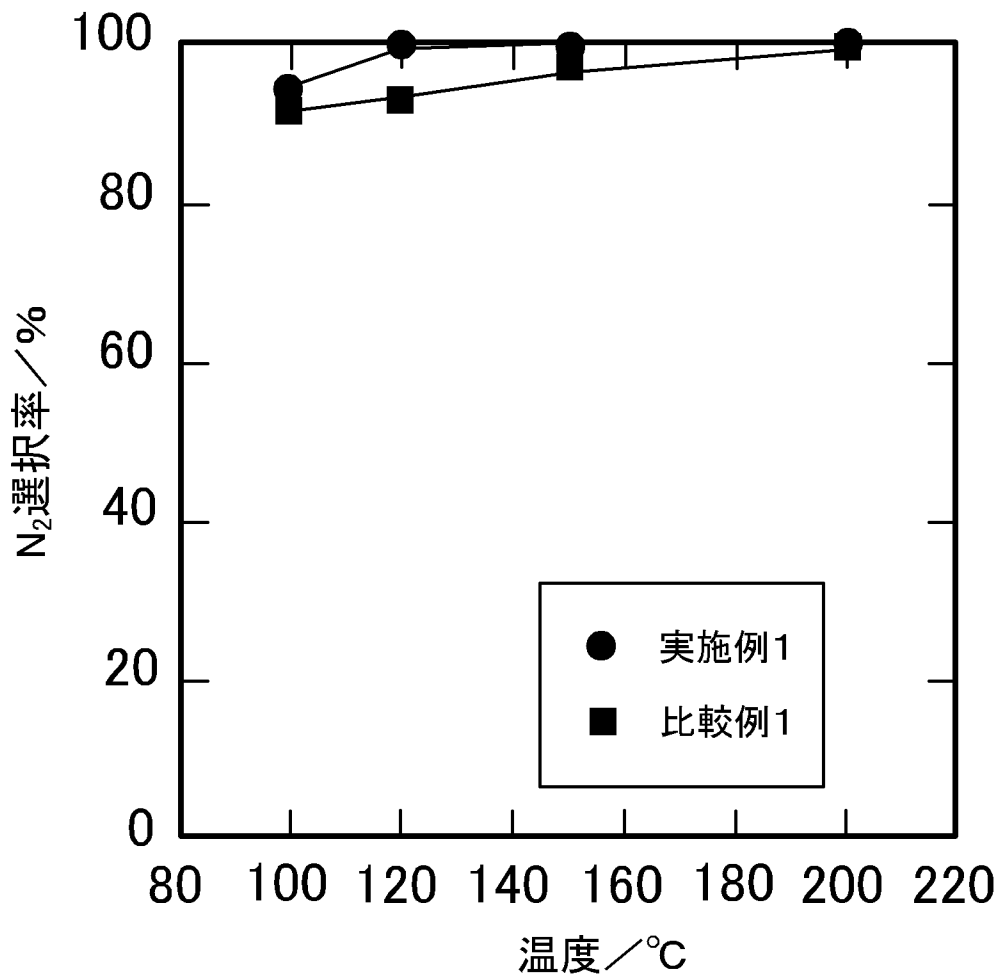
[図2]



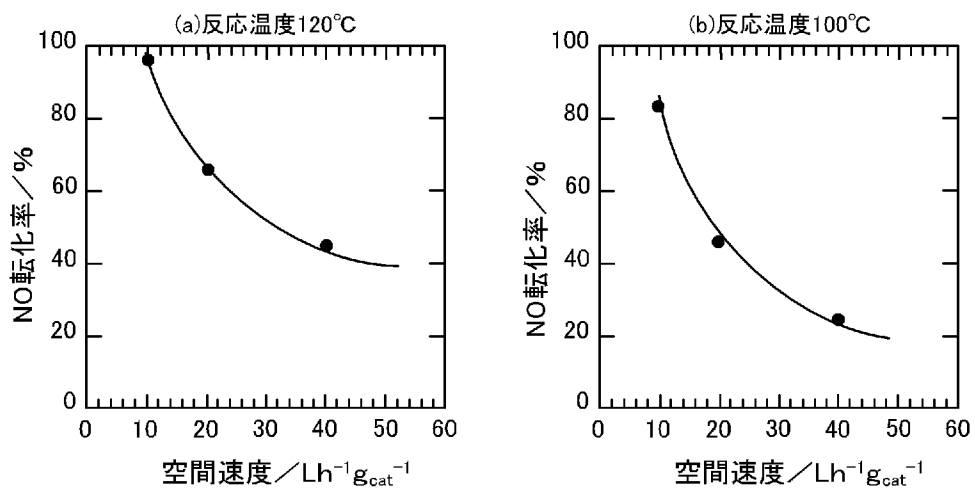
[図3]



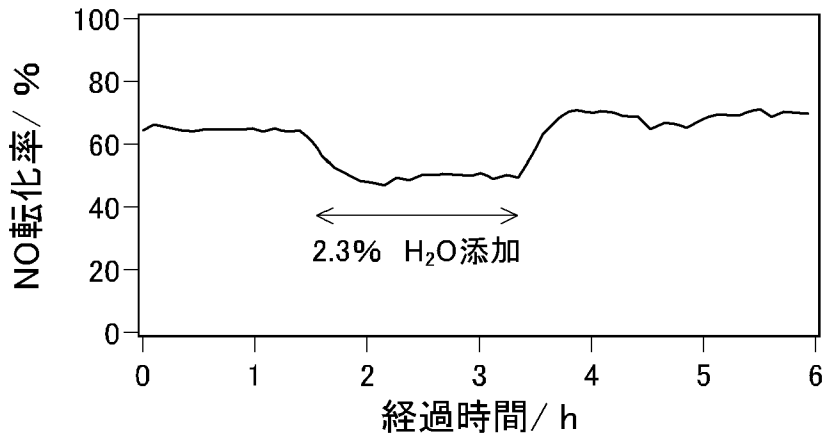
[図4]



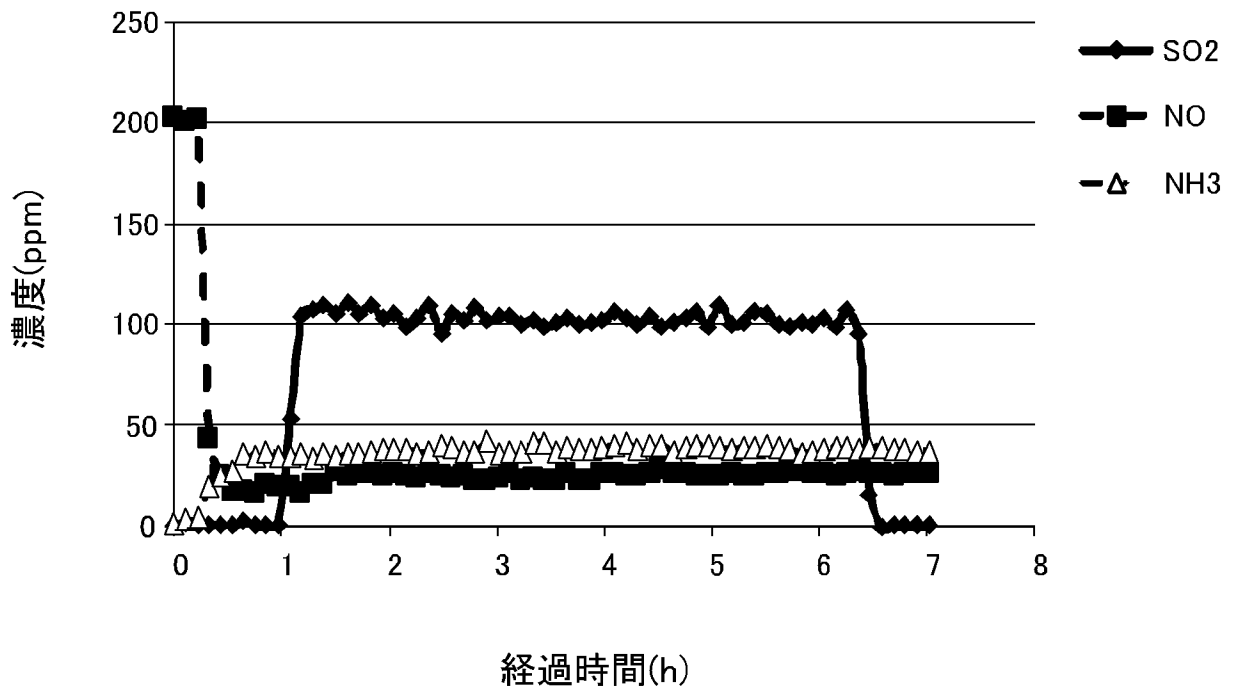
[図5]



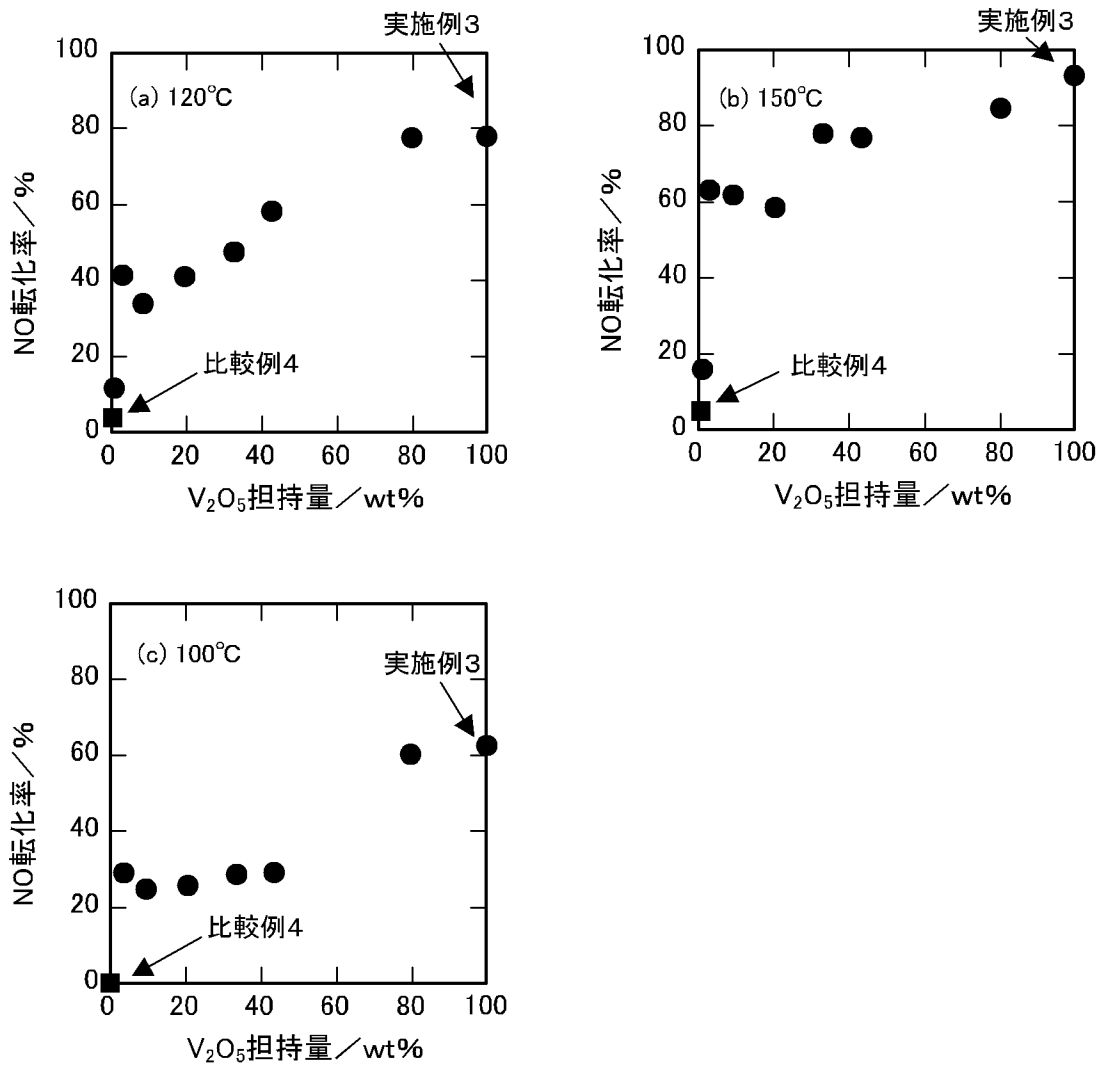
[図6]



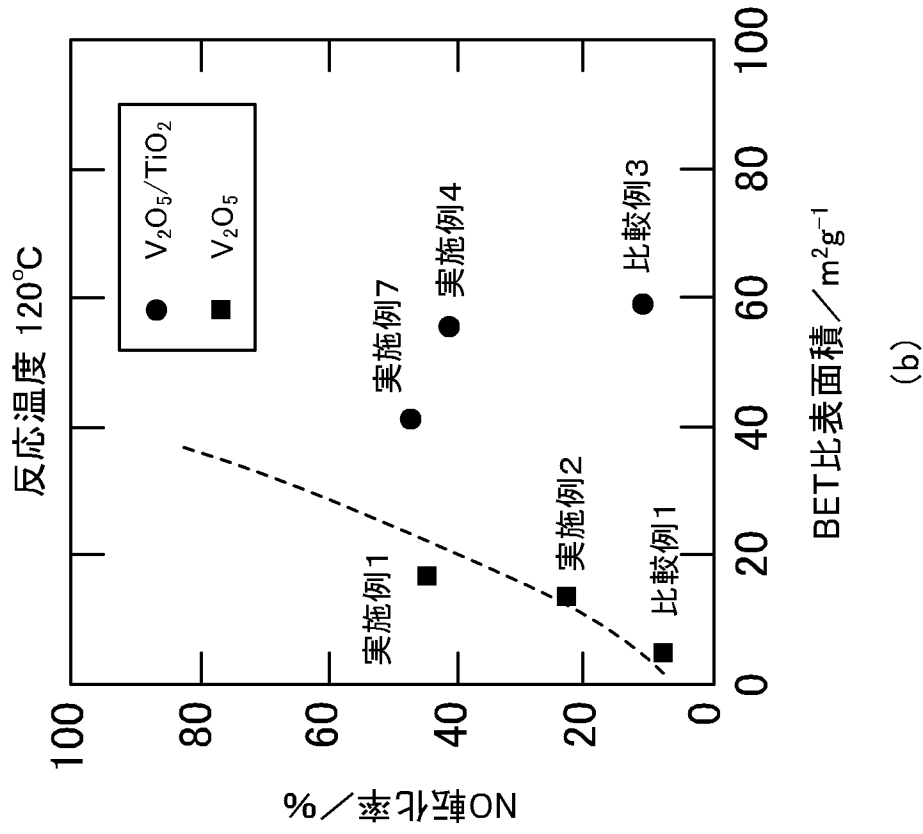
[図7]



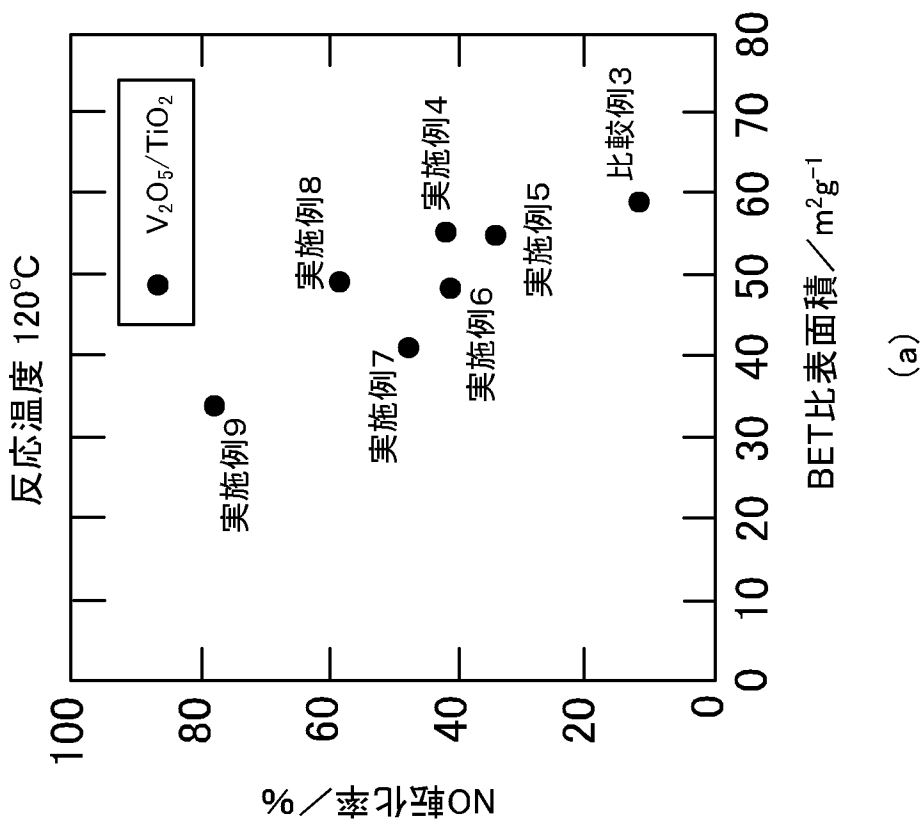
[図8]



[図9]

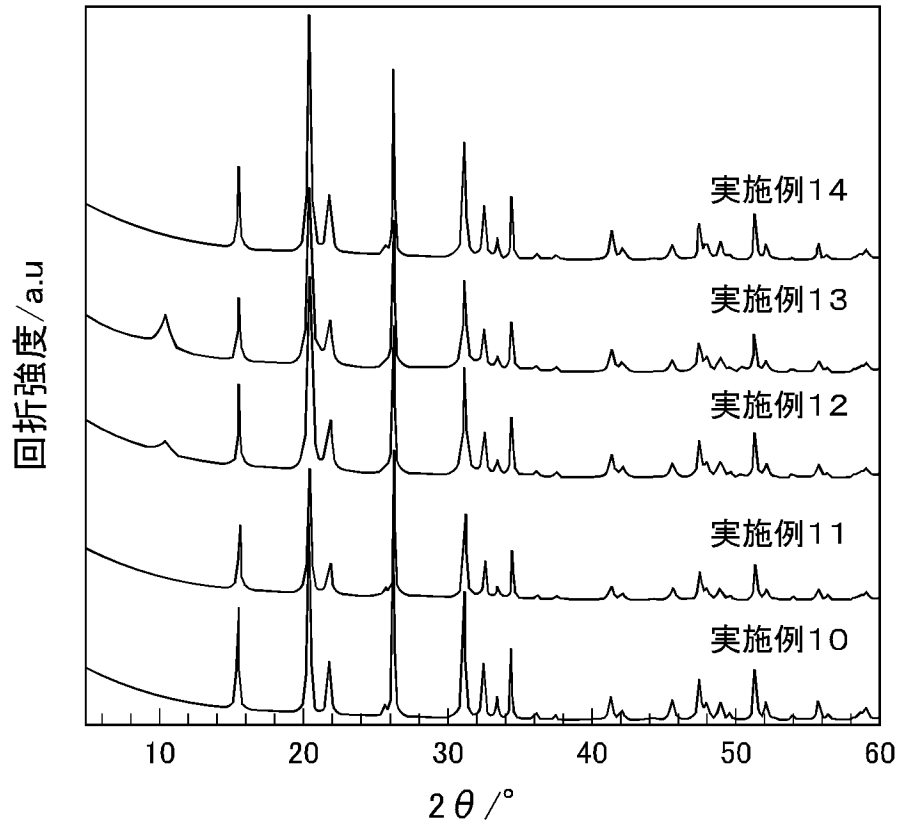


(b)

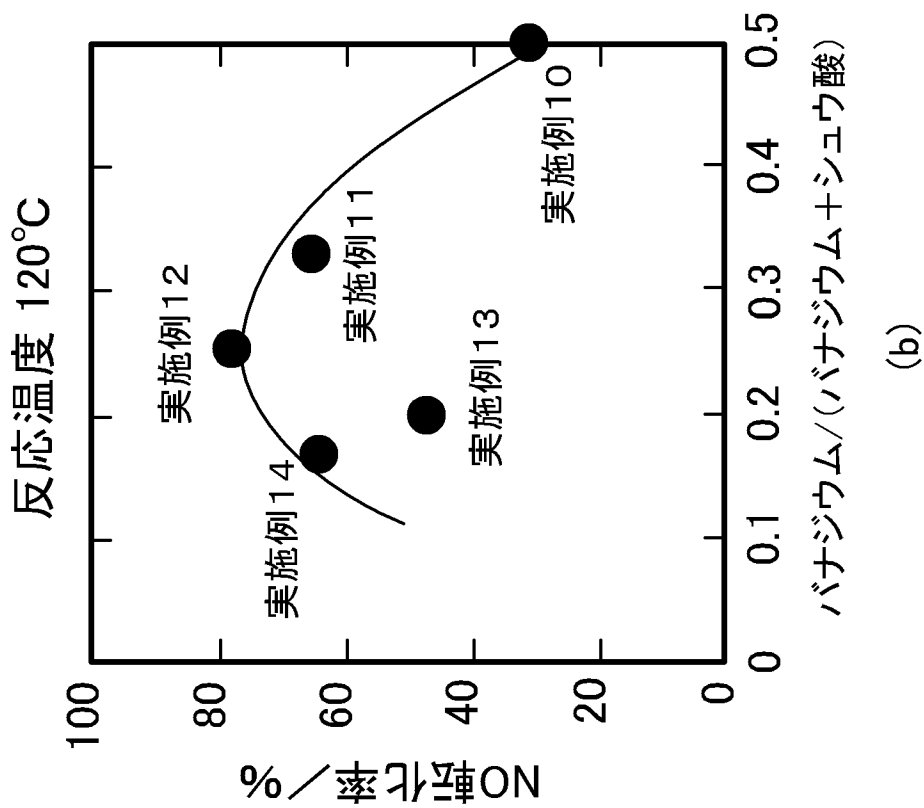


(a)

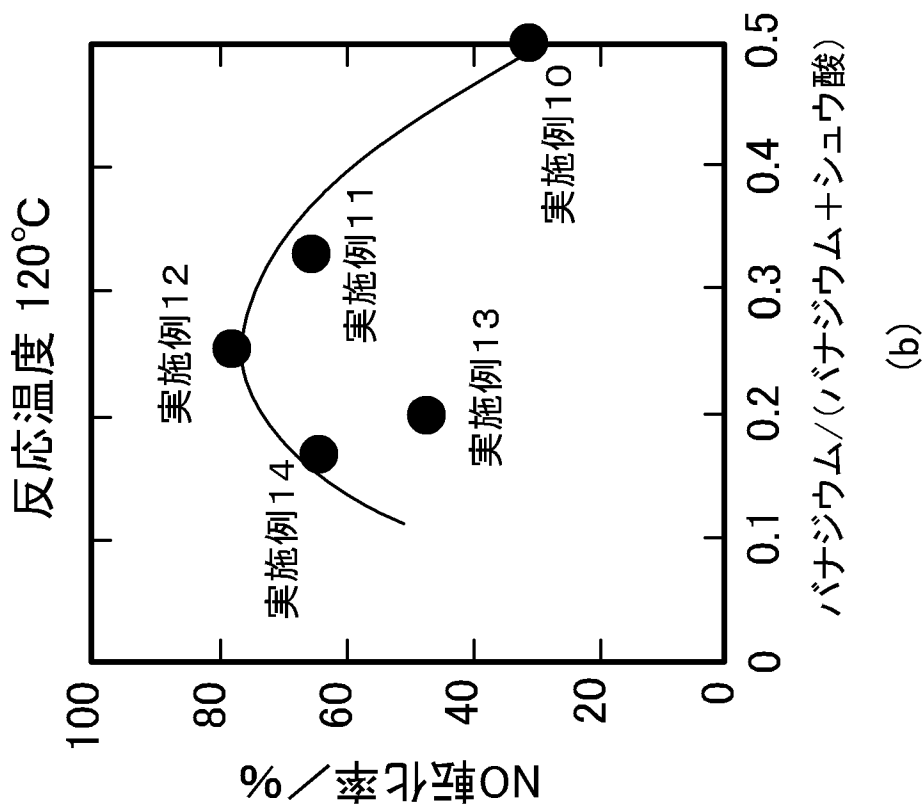
[図10]



[図11]

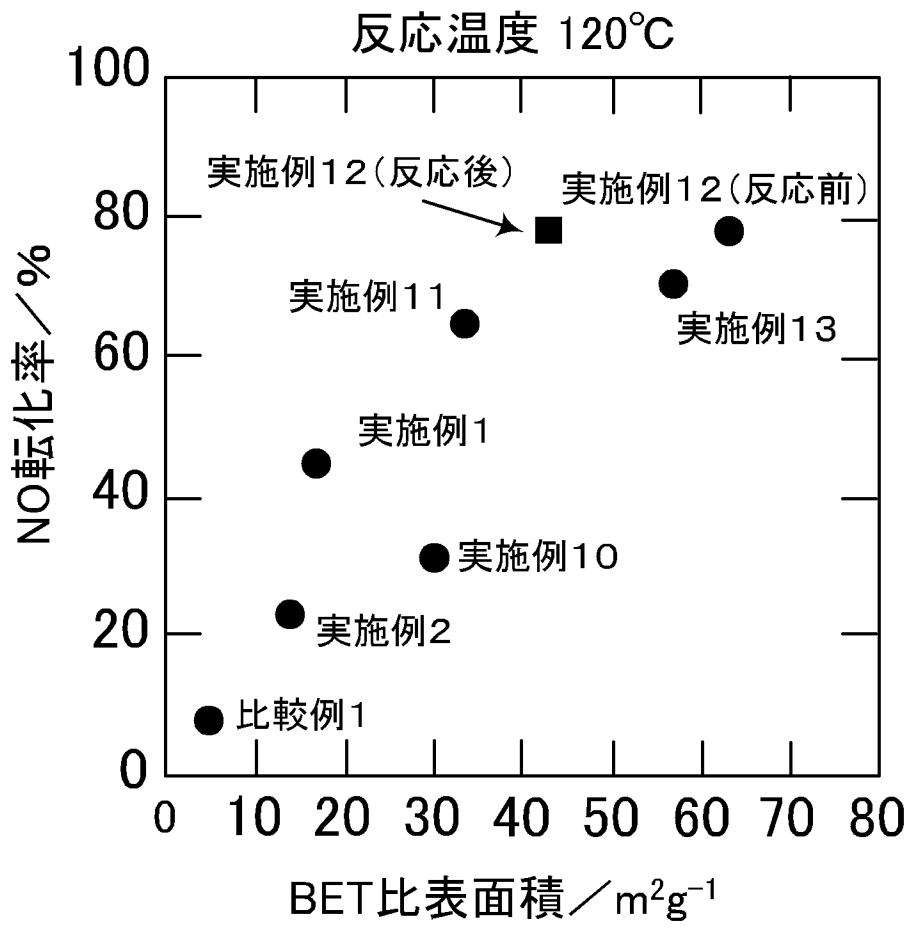


(a)

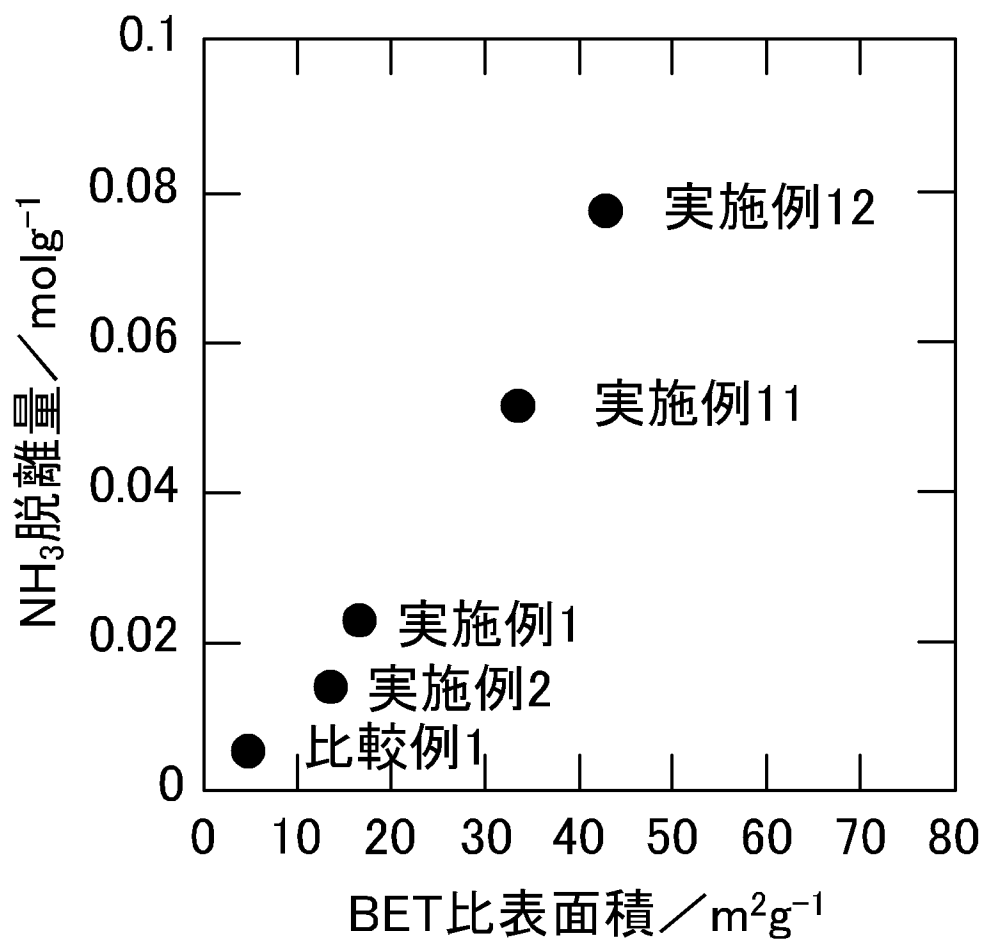


(b)

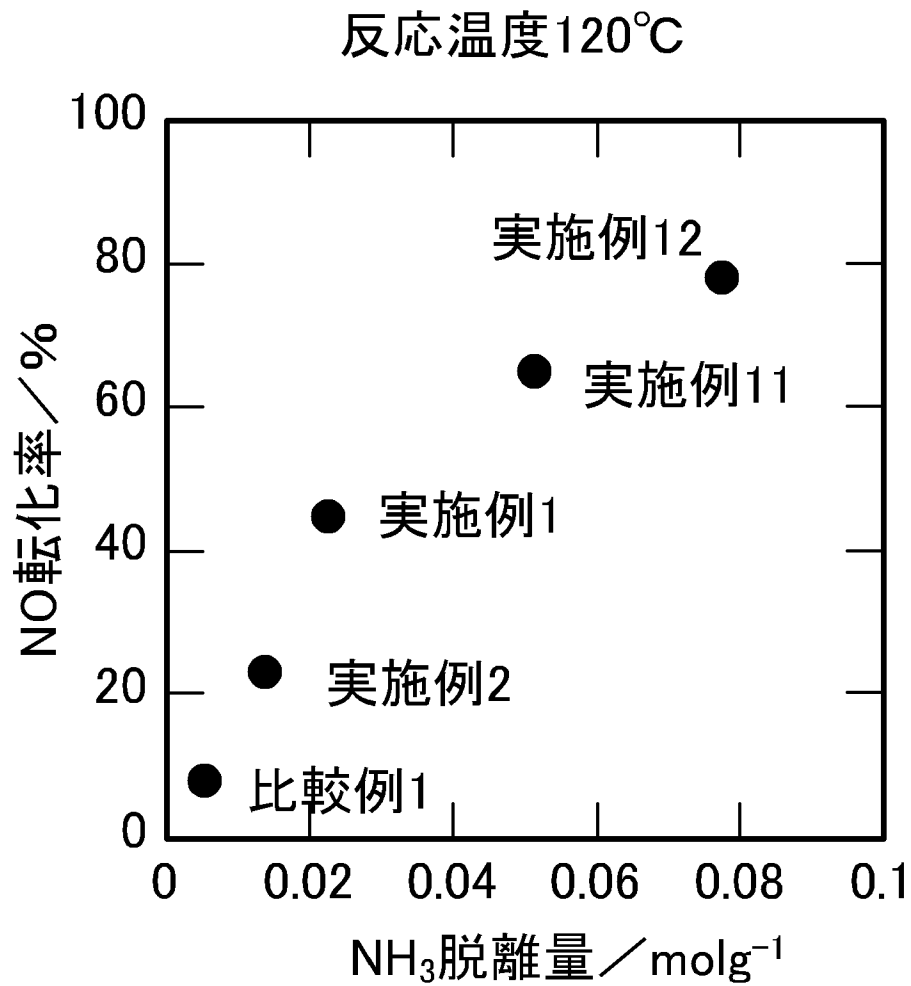
[図12]



[図13]



[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/076870

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J23/22(2006.01)i, B01D53/86(2006.01)i, B01D53/90(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 B01J21/00-38/74, B01D53/86-53/96

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Shigeaki KASAOKA, Eiji SASAOKA, "Ammonia ni yoru Teion Kangen Dassho ni Taisuru Ko Kassei Sanka Vanadium-kei Shokubai no Kaihatsu", Environmental Conservation Engineering, 1979, vol.8, no.7, pages 676 to 684, ISSN 0388-9459, particularly, abstract, 2., 3.1, 3.3, 3.4, 3.5, table 1, fig. 2, 9	1-4 2
X Y	JP 54-66390 A (Yasushi KUBO), 28 May 1979 (28.05.1979), claims 1, 2, 11, 18, 19; examples 8, 18; table 5 (Family: none)	1-5 2

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 11 October 2016 (11.10.16)	Date of mailing of the international search report 18 October 2016 (18.10.16)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/076870

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<p>X Y</p>	<p>JP 6-277512 A (Mitsui Mining Co., Ltd.), 04 October 1994 (04.10.1994), claims; paragraphs [0014] to [0015], [0021] to [0026] & US 5696049 A claims 1, 7; column 5, lines 35 to 57; column 6, line 65 to column 10, line 66 & WO 1994/021373 A1 & EP 643991 A1 & DE 69414063 T2 & CA 2136758 A1</p>	<p>1-4 2</p>
<p>X Y</p>	<p>JP 2015-533766 A (Nanjin Tech University), 26 November 2015 (26.11.2015), paragraph [0027]; examples 5 to 8; table 2 & US 2015/0246823 A1 paragraph [0032]; embodiments 5 to 8; table 2 & WO 2014/047937 A1</p>	<p>1, 3-5 2</p>

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B01J23/22(2006.01)i, B01D53/86(2006.01)i, B01D53/90(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B01J21/00-38/74, B01D53/86-53/96

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2016年
 日本国実用新案登録公報 1996-2016年
 日本国登録実用新案公報 1994-2016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)
 JSTPlus /JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	笠岡成光, 笹岡英司, アンモニアによる低温還元脱硝に対する高活性酸化バナジウム系触媒の開発, 環境技術, 1979, vol.8, No.7, p.676-684, ISSN 0388-9459, 特に要約, 2., 3・1, 3・3, 3・4, 3・5, 表1, 図-2, 図-9	1-4 2
X Y	JP 54-66390 A (久保靖) 1979.05.28, 特許請求の範囲1, 2, 11, 18, 19, 実施例8, 18, 第5表 (ファミリーなし)	1-5 2

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 11.10.2016	国際調査報告の発送日 18.10.2016
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 安齋 美佐子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416
	4G 9439

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 6-277512 A (三井鉱山株式会社) 1994. 10. 04, 特許請求の範囲, [0014] - [0015], [0021] - [0026] & US 5696049 A, claims 1, 7, 5 欄 35-57 行, 6 欄 65 行-10 欄 66 行 & WO 1994/021373 A1 & EP 643991 A1 & DE 69414063 T2 & CA 2136758 A1	1-4 2
X Y	JP 2015-533766 A (南京工▲業▼大学) 2015. 11. 26, [0027], 実施例 5 - 8, 表 2 & US 2015/0246823 A1, [0032], embodiments 5-8, Table 2 & WO 2014/047937 A1	1, 3-5 2