

(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
2013年8月29日(29.08.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/125437 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/02 (2006.01) *B01J 27/232* (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01) *B01J 27/24* (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01) *B01J 27/25* (2006.01)
B01J 23/88 (2006.01) *C10K 1/34* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/053524
- (22) 国際出願日: 2013年2月14日(14.02.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-038796 2012年2月24日(24.02.2012) JP
- (71) 出願人: 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目1番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 米村 将直(YONEMURA, Masanao); 〒1088215 東京都港区港南二丁目1番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 安武 聡信(YASUTAKE, Toshinobu); 〒1088215 東京都港区港南二丁目1番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 藤井 秀治(FUJII, Shuji); 〒1088215 東京都港区港南二丁目1番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 東野 耕次(HIGASHINO, Koji); 〒1088215 東京都港区港南二丁目1番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 洲崎 誠(SU-SAKI, Makoto); 〒1088215 東京都港区港南二丁目1番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 吉田 香織(YOSHIDA, Kaori); 〒1088215 東京都港

区港南二丁目1番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 奥山 尚一, 外(OKUYAMA, Shoichi et al.); 〒1000014 東京都千代田区永田町2丁目13番5号赤坂エイトワンビル7階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CATALYST FOR HYDROLYSIS OF CARBONYL SULFIDE AND HYDROGEN CYANIDE AND USE OF TITANIUM OXIDE-BASED COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硫化カルボニルおよびシアン化水素の加水分解用触媒ならびに酸化チタン系組成物の使用

(57) Abstract: Provided are: a hydrolysis catalyst which is capable of removing COS and HCN at the same time at high decomposition rate; and a use of a titanium oxide-based composition. A catalyst for hydrolysis of carbonyl sulfide and hydrogen cyanide, which is characterized by containing at least an active component that is mainly composed of at least one metal selected from the group consisting of barium, nickel, ruthenium, cobalt and molybdenum, and a titanium oxide-based carrier that supports the active component.

(57) 要約: COSやHCNを同時に高分解率で除去することが可能な加水分解用触媒、および酸化チタン系組成物の使用について提供する。硫化カルボニルおよびシアン化水素の加水分解用触媒であって、バリウム、ニッケル、ルテニウム、コバルト、モリブデンからなる群から選択される金属の少なくとも1種を主成分とする活性成分と、前記活性成分を担持する酸化チタン系担体とを少なくとも含むことを特徴とする加水分解用触媒。



WO 2013/125437 A1

明 細 書

発明の名称：

硫化カルボニルおよびシアン化水素の加水分解用触媒ならびに酸化チタン系組成物の使用

技術分野

[0001] 本発明は、硫化カルボニルおよびシアン化水素の加水分解用触媒、ならびに酸化チタン系組成物の使用に関する。

背景技術

[0002] 近年のエネルギー問題の切り札の1つとして、石炭の有効利用が着目されている。石炭を付加価値の高いエネルギー媒体へと変換するためには、石炭をガス化する技術やガス化したものを精製する技術など、高度な技術が用いられる。

[0003] 石炭ガス化したガス中には、大気汚染の原因となる硫化カルボニル(CO S)やシアン化水素(HCN)が含まれているため、ガスの精製工程において、これらの化合物を除去することが重要である。

石炭ガス化ガスの精製プロセスには、一例として図1のように、ガス化炉4で石炭をガス化し、脱塵装置5で脱塵処理したガスをCO S変換装置6に導入することにより、ガス中のCO Sを二酸化炭素(CO₂)と硫化水素(H₂S)に変換後、H₂S/CO₂回収装置7にてこれらを回収するプロセス構成が挙げられる。このように精製したガスは、その後化成品合成8や発電9等
に使用される。

[0004] また、石炭をガス化及び精製して得られた精製ガスは、メタノール、アンモニア等の化成品合成へ適用、あるいは直接発電に用いるシステムも提案されており、この発電システムとしては、石炭ガス化複合発電(Integrated coal Gasification Combined Cycle: IGCC)システムが挙げられる(例えば、特許文献1)。具体的には、石炭を高温高压のガス化炉で可燃性ガスに転換し、そのガス化ガス

を燃料としてガスタービンと蒸気タービンとの複合により発電するシステムである。

[0005] COSの変換は、下記式1に示す加水分解反応によるものであり、その加水分解用触媒としては、例えば酸化チタンに金属炭酸塩を担持した触媒が挙げられる（特許文献2）。

[0006] [数1]



[0007] また、HCNは、下記式2の加水分解反応や、式3の反応によりアンモニア（NH₃）に変換し、これを回収することができる。HCNの加水分解用触媒としては、例えば酸化チタンとアルカリ土類金属の硫酸塩、およびドーピング化合物の組み合わせを含む酸化チタン系組成物が挙げられる（特許文献3）。

[0008] [数2]



先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2004-331701号

特許文献2：特許第3746609号

特許文献3：特許第4556159号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 石炭をガス化し、精製するためにはいくつかの工程が必要であるところ（

図1)、各工程を迅速に行うことが、製造期間の短縮やコストダウンにつながる事となる。

そのため、例えばCOSやHCNの変換工程においても、これまで用いられてきた加水分解触媒よりも、さらに優れた分解性能を有する触媒を提供することは、新たな課題であるといえる。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者は、COSやHCNの変換工程に着目し、これらの加水分解反応の反応機構と反应用触媒について見直しを行った。

そうしたところ、所定の金属を主成分とする活性成分を、耐食性に優れている酸化チタン系の担体に高分散担持することにより、COSやHCNを同時に高分解率で除去できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] すなわち、本発明に係る第一の形態は、硫化カルボニルおよびシアン化水素の加水分解用触媒であって、バリウム、ニッケル、ルテニウム、コバルト、モリブデンからなる群から選択される金属の少なくとも1種を主成分とする活性成分と、前記活性成分を担持する酸化チタン系担体とを少なくとも含むことを特徴とする加水分解用触媒である。

[0013] 本発明に係る第二の形態は、硫化カルボニルおよびシアン化水素を加水分解するための触媒としての酸化チタン系組成物の使用であって、前記組成物が、バリウム、ニッケル、ルテニウム、コバルト、モリブデンからなる群から選択される金属の少なくとも1種を主成分とする活性成分と、前記活性成分を担持する酸化チタン系担体とを少なくとも含むことを特徴とする酸化チタン系組成物の使用である。

発明の効果

[0014] 本発明の硫化カルボニルおよびシアン化水素の加水分解用触媒、ならびに酸化チタン系組成物の使用によれば、COSやHCNを同時に高分解率で除去することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]石炭のガス化および精製プロセスの全体の概略図。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の硫化カルボニルおよびシアン化水素の加水分解用触媒、ならびに酸化チ

タン系組成物の使用について、詳細に説明する。

まず、本発明の触媒は、硫化カルボニルおよびシアン化水素の加水分解用の触媒であり、バリウム、ニッケル、ルテニウム、コバルト、モリブデンからなる群から選択される金属の少なくとも1種を主成分とする活性成分を少なくとも含む。これらの金属を主成分とすれば、硫化カルボニルのみならずシアン化水素についても高い分解性能を満足することができる。主成分は上記金属を組み合わせたものでも良く、その担持量は、0.1～25質量%、より好ましくは5～22質量%とするのが良い。

また、本発明の触媒は、前記活性成分を担持する酸化チタン系担体を含む。酸化チタン系担体としては、酸化チタンや酸化チタンと他の酸化物との複合酸化物等が挙げられる。

このような担体であれば、活性成分を確実に固定化することが可能であり、また、触媒使用条件下において化学的に安定しているため、触媒の働きを阻害することがない。

[0017] 次に、本発明の使用は、硫化カルボニルおよびシアン化水素を加水分解するための触媒としての酸化チタン系組成物の使用である。酸化チタン系組成物は、バリウム、ニッケル、ルテニウム、コバルト、モリブデンからなる群から選択される金属の少なくとも1種を主成分とする活性成分を少なくとも含む。また、前記活性成分を担持する酸化チタン系担体を含む。主成分の担持量は、0.1～25質量%、より好ましくは5～22質量%とするのが良く、また、酸化チタン系担体として、酸化チタンや酸化チタンと他の酸化物との複合酸化物等が挙げられるのは、上記と同様の理由である。

[0018] 本発明の触媒ならびに使用における酸化チタン系組成物が、酸化チタン系担体に、炭酸バリウム、炭酸ニッケル、硝酸ルテニウム、炭酸コバルト、モリブデン酸アンモニウムからなる群から選択される金属塩の少なくとも1種

を添加してなることが好ましい。原料として安定しているからである。

[0019] 本発明の触媒ならびに使用における酸化チタン系組成物において、酸化チタン系担体として酸化チタンを用いることができる。酸化チタンとしては、比表面積の大きいアナターゼ型の結晶構造の酸化チタンを用いれば、活性成分の担持量も多くなり、触媒活性が向上するため、より好ましい。

[0020] また、本発明の触媒ならびに使用における酸化チタン系組成物において、酸化チタン系担体として、上記酸化チタンの他にも、酸化チタン系複合酸化物を用いることができる。

酸化チタンを複合金属酸化物化することにより、比表面積が増大し、耐熱性も向上することとなる。

酸化チタン系複合酸化物としては、酸化チタンと酸化ケイ素の複合酸化物、酸化チタンと酸化アルミニウムの複合酸化物、酸化チタンと酸化ジルコニウムの複合酸化物からなる

群から選択される少なくとも１種が挙げられる。酸化チタンと複合する金属酸化物との複合割合は、１：９９～９９：１であること好ましく、特に５０：５０～９５：５の範囲が好ましい。活性成分を担持する場合である比表面積が大きく出来る範囲だからである。

[0021] 本発明の触媒ならびに使用における酸化チタン系組成物が、ハニカム形状であることが好ましい。ダスト等が共存する状況下においても、触媒や酸化チタン系組成物の目詰まりや圧力損失を防ぐことができ、触媒を高活性な状態に維持することができるからである。

[0022] 本発明の触媒ならびに使用における酸化チタン系組成物は、例えば酸化チタン系担体の粉末に前記金属塩のいずれかを添加し、さらにバインダや可塑剤を加えて混練し、適宜球状やペレット状、ハニカム状に成形化し、乾燥・焼成を行って製造することができる。

また、担体が酸化チタン系複合酸化物である場合には、当該複合酸化物を予め調製することが必要となる。複合酸化物の調製は、例えばチタンやケイ素、アルミニウム、ジルコニウムの金属硝酸塩、塩化物、硫酸塩等の金属塩

水溶液にアンモニア等のアルカリ溶液を滴下して、共沈させて複合水酸化物を形成させたうえで、洗浄、乾燥、焼成すること等によって行うことができる。また、この方法以外によっても調製することは可能である。

実施例

[0023] 以下、実施例及び比較例に基づき本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

[0024] [加水分解用触媒の製造]

[実施例 1]

アナターゼ型酸化チタン粉末（日揮触媒化成社製 CSP-003）100 質量部に対して炭酸バリウム（林純薬製試薬特級）を、酸化バリウムに換算して4 質量部となるように添加し、10%アンモニア水5 質量部を加えて60 分ニーダー混練を行った。次に、この混練物にバインダとしてグラスファイバを3 質量部、カオリンを5 質量部、さらに有機可塑剤として酢酸セルロース5 質量部と10%アンモニア水5 質量部を添加して混練を行った。

この混練物を押出成形し、5.0 mm ピッチ、壁厚 1.0 mm の一体型ハニカム成形物を得た。この成形物を含水率 10% となるまで室温乾燥させた後、500℃にて5 時間焼成して有機可塑剤を除去することにより、ハニカム触媒を得た。

[0025] [実施例 2]

炭酸バリウムに代えて炭酸ニッケル（林純薬製試薬特級）を酸化ニッケルに換算して4 質量部となるように添加する他は、実施例 1 と同様の方法により、ハニカム触媒を得た。

[0026] [実施例 3]

炭酸バリウムに代えて硝酸ルテニウム（田中貴金属工業株式会社製、Ru 量 50 g/L）をルテニウム換算で0.1 質量部を添加する他は、実施例 1 と同様の方法により、ハニカム触媒を得た。

[0027] [実施例 4]

炭酸バリウムに代えて炭酸ニッケルを酸化ニッケルに換算して4 質量部と

モリブデン酸アンモニウム（林純薬社製特級）を酸化モリブデンに換算して 10 質量部を添加する他は、実施例 1 と同様の方法により、ハニカム触媒を得た。

[0028] [実施例 5]

炭酸バリウムに代えて炭酸コバルト（林純薬社製特級）を酸化コバルトに換算して 5 質量部とモリブデン酸アンモニウムを酸化モリブデンに換算して 10 質量部を添加する他は、実施例 1 と同様の方法により、ハニカム触媒を得た。

[0029] [実施例 6]

1125.8 g の Ti 源である $Ti(Oi-C_3H_7)_4$ と 57.6 g の $Si(OC_2H_5)_4$ を混合し、80℃の水 15000 g に添加して加水分解し、さらに 2 時間、同温度の水中で攪拌して熟成させた。熟成後に得られた生成物をろ過して十分洗浄した後、乾燥、焼成(500℃で 5 時間)を施して得られた酸化チタンと酸化ケイ素の複合酸化物を担体として用いた事以外は、実施例 1 と同様の方法により、ハニカム触媒を得た。

[0030] [実施例 7]

実施例 6 の $Si(OC_2H_5)_4$ を、316.8 g の $Al(Oi-C_3H_7)_3$ に替えて得られた酸化チタンと酸化アルミニウムの複合酸化物を担体として用いた事以外は、実施例 6 と同様の方法により、ハニカム触媒を得た。

[0031] [実施例 8]

実施例 6 の $Si(OC_2H_5)_4$ を、985.5 g の $Zr(O-iC_4H_9)_4$ に替えて得られた酸化チタンと酸化ジルコニウムの複合酸化物を担体として用いた事以外は、実施例 6 と同様の方法により、ハニカム触媒を得た。

[0032] [比較例 1]

アナターゼ型酸化チタン粉末（日揮触媒化成社製 CSP-003）100 質量部に対して 10%アンモニア水 5 質量部を加えて 60 分ニーダー混練を行った。次に、この混練物にバインダとしてグラスファイバを 3 質量部、カオリンを 5 質量部、さらに有機可塑剤として酢酸セルロース 5 質量部と 10

%アンモニア水5質量部を添加して混練を行った。

この混練物を押出成形し、5.0mmピッチ、壁厚1.0mmの一体型ハニカム成形物を得た。この成形物を含水率10%となるまで室温乾燥させた後、500℃にて5時間焼成して有機可塑剤を除去することにより、ハニカム触媒を得た。

[0033] [COSの加水分解反応]

上記実施例および比較例の触媒を用いて、表1に示す試験条件により、COSの加水分解反応を行った。COS変換率は、下記式4により求めた。結果を表2に示す。

[0034] [数3]

$$\text{COS変換率}(\%) = (1 - \text{出口COS濃度} / \text{入口COS濃度}) \times 100 \quad (4)$$

[0035] [表1]

触媒量：10cc	(ガス組成)
ガス量：60リットルN/h	H ₂ ：10%
GHSV：6000h ⁻¹	CO：25%
圧力：9kgf/cm ²	H ₂ O：3.2%
温度：300℃	CO ₂ ：3.5%
	COS：210ppm
	H ₂ S：880ppm
	N ₂ ：残

[0036]

[表2]

	触媒組成	COS変換率 (%)
実施例 1	$\text{BaCO}_3/\text{TiO}_2$	79
実施例 2	$\text{NiCO}_3/\text{TiO}_2$	78
実施例 3	$\text{Ru}(\text{NO}_3)_3/\text{TiO}_2$	76
実施例 4	$\text{NiCO}_3 + (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$	80
実施例 5	$\text{CoCO}_3 + (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$	78
実施例 6	$\text{BaCO}_3/\text{TiO}_2\text{SiO}_2$	83
実施例 7	$\text{BaCO}_3/\text{TiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$	80
実施例 8	$\text{BaCO}_3/\text{TiO}_2\text{ZrO}_2$	79
比較例 1	TiO_2	47

[0037] 表 2 から、比較例 1 の触媒と比較して、実施例各例の触媒は、COS 転換性能に優れているという結果となった。

[0038] [HCN の加水分解反応]

上記実施例および比較例の触媒を用いて、表 3 に示す実際の石炭ガス化ガスを使用し、HCN の加水分解反応を行った。HCN 変換率は、下記式 5 により求めた。結果を表 4 に示す。

[0039] [数4]

$$\text{HCN 分解率}(\%) = (1 - \text{出口HCN 濃度} / \text{入口HCN 濃度}) \times 100 \quad (5)$$

[0040]

[表3]

触媒量：10リットル	(ガス組成)
ガス量：60m ³ N/h	ガス化ガス組成
GHSV：6000h ⁻¹	H ₂ ：10%
圧力：9kgf/cm ²	CO：25%
温度：300～350℃	H ₂ O：3.2%
	CO ₂ ：3.5%
	COS：210ppm
	H ₂ S：880ppm
	HCN：1～70ppm
	N ₂ ：残

[0041] [表4]

	触媒組成	HCN変換率 (%)
実施例1	BaCO ₃ /TiO ₂	100
実施例2	NiCO ₃ /TiO ₂	99
実施例3	Ru(NO ₃) ₃ /TiO ₂	99
実施例4	NiCO ₃ + (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O / TiO ₂	100
実施例5	CoCO ₃ + (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O / TiO ₂	99
実施例6	BaCO ₃ /TiO ₂ SiO ₂	100
実施例7	BaCO ₃ /TiO ₂ Al ₂ O ₃	99
実施例8	BaCO ₃ /TiO ₂ ZrO ₂	100
比較例1	TiO ₂	50

[0042] 表4から、比較例1の触媒と比較して、実施例各例の触媒は、HCN分解性能に優れているという結果となった。

以上の結果から、本発明の触媒がCOS転換性能及びHCN分解性能に優れていることは明らかである。

産業上の利用可能性

[0043] 本発明の硫化カルボニルおよびシアン化水素の加水分解用触媒、および酸化チタン系組成物の使用によれば、COSやHCNを同時に高分解率で除去することが可能となるため、産業上有用である。

符号の説明

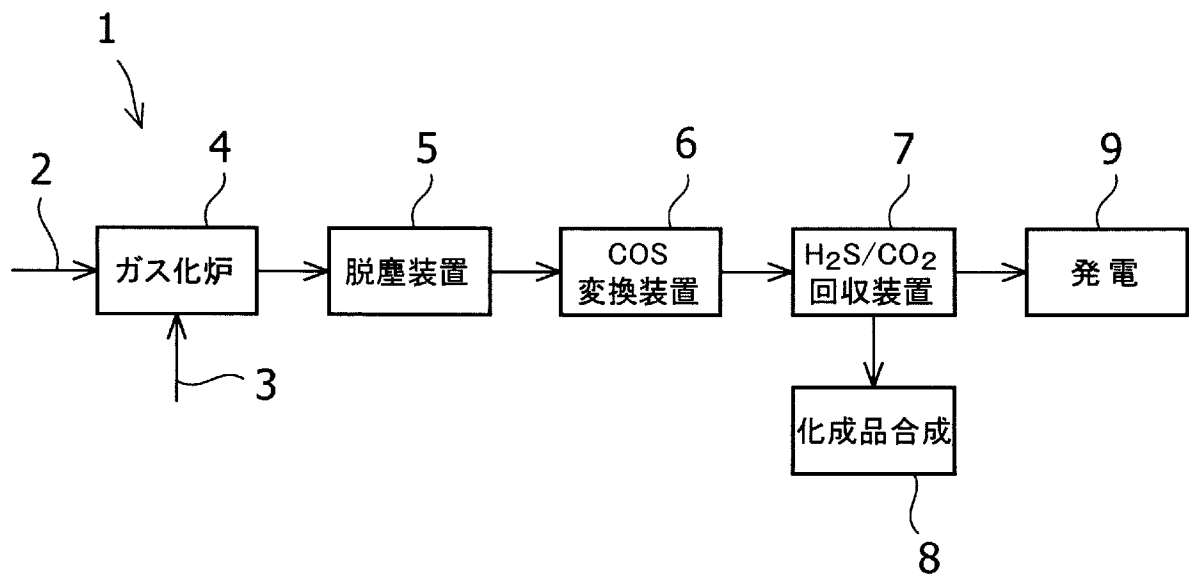
- [0044]
- 1 石炭のガス化および精製プロセス
 - 2 石炭
 - 3 酸素
 - 4 ガス化炉
 - 5 脱塵装置
 - 6 COS変換装置
 - 7 H_2S ／ CO_2 回収装置
 - 8 化成品合成
 - 9 発電

請求の範囲

- [請求項1] 硫化カルボニルおよびシアン化水素の加水分解用触媒であって、
 バリウム、ニッケル、ルテニウム、コバルト、モリブデンからなる群から選択される金属の少なくとも1種を主成分とする活性成分と、
 前記活性成分を担持する酸化チタン系担体と
 を少なくとも含むことを特徴とする加水分解用触媒。
- [請求項2] 前記担体に、炭酸バリウム、炭酸ニッケル、硝酸ルテニウム、炭酸コバルト、モリブデン酸アンモニウムからなる群から選択される金属塩の少なくとも1種を添加してなる請求項1記載の加水分解用触媒。
- [請求項3] 前記担体が、酸化チタンである請求項1または請求項2記載の加水分解用触媒。
- [請求項4] 前記担体が、酸化チタンと酸化ケイ素の複合酸化物、酸化チタンと酸化アルミニウムの複合酸化物、酸化チタンと酸化ジルコニウムの複合酸化物からなる群から選択される酸化チタン系複合酸化物の少なくとも1種である請求項1または請求項2記載の加水分解用触媒。
- [請求項5] 前記加水分解用触媒が、ハニカム形状である請求項1～請求項4のいずれかに記載の加水分解用触媒。
- [請求項6] 硫化カルボニルおよびシアン化水素を加水分解するための触媒としての酸化チタン系組成物の使用であって、
 前記組成物が、
 バリウム、ニッケル、ルテニウム、コバルト、モリブデンからなる群から選択される金属の少なくとも1種を主成分とする活性成分と、
 前記活性成分を担持する酸化チタン系担体と
 を少なくとも含むことを特徴とする酸化チタン系組成物の使用。
- [請求項7] 前記組成物が、前記担体に炭酸バリウム、炭酸ニッケル、硝酸ルテニウム、炭酸コバルト、モリブデン酸アンモニウムからなる群から選択される金属塩の少なくとも1種を添加してなる請求項6記載の酸化チタン系組成物の使用。

- [請求項8] 前記担体が、酸化チタンである請求項6または請求項7記載の酸化チタン系組成物の使用。
- [請求項9] 前記担体が、酸化チタンと酸化ケイ素の複合酸化物、酸化チタンと酸化アルミニウムの複合酸化物、酸化チタンと酸化ジルコニウムの複合酸化物からなる群から選択される酸化チタン系複合酸化物の少なくとも1種である請求項6または請求項7記載の酸化チタン系組成物の使用。
- [請求項10] 前記組成物が、ハニカム形状である請求項6～請求項9のいずれかに記載の酸化チタン系組成物の使用。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/053524

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/02(2006.01)i, B01J23/46(2006.01)i, B01J23/755(2006.01)i, B01J23/88(2006.01)i, B01J27/232(2006.01)i, B01J27/24(2006.01)i, B01J27/25(2006.01)i, C10K1/34(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J23/02, B01J23/46, B01J23/755, B01J23/88, B01J27/232, B01J27/24, B01J27/25, C10K1/34

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 7-148430 A (Cabot Corp.), 13 June 1995 (13.06.1995), claims 1, 7, 9, 12; examples 1 to 5; tables 1 to 7 & US 5466427 A & DE 4424695 A	1-3, 5-8, 10 2, 4, 7, 9
X Y	JP 2005-504631 A (Axens), 17 February 2005 (17.02.2005), claims 1, 5; paragraphs [0001], [0030], [0032] to [0039]; examples 1 to 4 & US 2004/0247507 A1 & EP 1436081 A & WO 2003/031058 A1 & DE 60211193 T & FR 2830466 A & CA 2461957 A & AT 324942 T & ES 2263832 T & CN 1564710 A & RU 2004113661 A	1-3, 5-8, 10 1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 March, 2013 (26.03.13)

Date of mailing of the international search report
09 April, 2013 (09.04.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/053524

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-276897 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 12 October 1999 (12.10.1999), claims 1 to 4; paragraphs [0003], [0005], [0006], [0010] to [0013]; tables 1, 2 (Family: none)	1-3, 5 1-10
X Y	JP 2010-209296 A (Chiyoda Corp.), 24 September 2010 (24.09.2010), claims 1, 2; paragraphs [0001], [0016], [0021], [0023], [0043], [0044], [0047] (Family: none)	1-3, 5 1-10
X	JP 8-89807 A (Huels AG.), 09 April 1996 (09.04.1996), claims 1, 3, 5; paragraphs [0033] to [0035], [0046] to [0051] & US 5993763 A & EP 700717 A1 & DE 4431788 A & CA 2157542 A & ES 2144075 T & DK 700717 T & AT 189975 T & CA 2157542 A1	1-3, 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/053524

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

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

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

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

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

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

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

Since the invention of claim 1 is relevant to each of the inventions disclosed in the documents 1-5 which are cited in this international search report, the invention of claim 1 does not have novelty.

Consequently, the following two inventions are involved in claims.

(Invention 1) the inventions of claims 1-5

(Invention 2) the inventions of claims 6-10

Document 1: JP 7-148430 A (Cabot Corp.), 13 June 1995 (13.06.1995)

Document 2: JP 2005-504631 A (Axens), 17 February 2005 (17.02.2005)

(Continued to extra sheet)

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

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

Remark on Protest

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/053524

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Document 3: JP 11-276897 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 12 October 1999 (12.10.1999)

Document 4: JP 2010-209296 A (Chiyoda Corp.), 24 September 2010 (24.09.2010)

Document 5: JP 8-89807 A (Huels AG.), 09 April 1996 (09.04.1996)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J23/02(2006.01)i, B01J23/46(2006.01)i, B01J23/755(2006.01)i, B01J23/88(2006.01)i,
B01J27/232(2006.01)i, B01J27/24(2006.01)i, B01J27/25(2006.01)i, C10K1/34(2006.01)n

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. B01J23/02, B01J23/46, B01J23/755, B01J23/88, B01J27/232, B01J27/24, B01J27/25, C10K1/34

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	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013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(JDreamII)

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	JP 7-148430 A (キャボット コーポレイション) 1995.06.13, [請求項1]、[請求項7]、[請求項9]、[請求項12]、実施例1-5、表1-7 & US 5466427 A & DE 4424695 A	1-3, 5-8, 10 2, 4, 7, 9
X Y	JP 2005-504631 A (アクセンス) 2005.02.17, [請求項1]、[請求項5]、[0001]、[0030]、[0032] - [0039]、実施例1-4 & US 2004/0247507 A1 & EP 1436081 A & WO 2003/031058 A1 & DE 60211193 T & FR 2830466 A & CA 2461957 A & AT 324942 T & ES 2263832 T & CN 1564710 A & RU 2004113661 A	1-3, 5-8, 10 1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.03.2013

国際調査報告の発送日

09.04.2013

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)

山口 俊樹

4G

5077

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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 11-276897 A (三菱重工業株式会社) 1999. 10. 12, [請求項1] － [請求項4]、[0003]、[0005]、[0006]、[0010] － [0013]、[表1]、[表2] (ファミリーなし)	1-3, 5 1-10
X Y	JP 2010-209296 A (千代田化工建設株式会社) 2010. 09. 24, [請求 項1]、[請求項2]、[0001]、[0016]、[0021]、[00 23]、[0043]、[0044]、[0047] (ファミリーなし)	1-3, 5 1-10
X	JP 8-89807 A (ヒュールス アクチエンゲゼルシャフト) 1996. 04. 09, [請求項1]、[請求項3]、[請求項5]、[0033] － [0035]、[0046]－[0051] & US 5993763 A & EP 700717 A1 & DE 4431788 A & CA 2157542 A & ES 2144075 T & DK 700717 T & AT 189975 T & CA 2157542 A1	1-3, 5

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

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

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

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

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

請求項1に係る発明は、国際調査報告で引用された文献1-5に記載された発明であるから、新規性を有しない。

よって、請求の範囲には、以下の2の発明が存在する。

（発明1）請求項1-5に係る発明 （発明2）請求項6-10に係る発明

文献1：JP 7-148430 A（キャボット コーポレーション）1995.06.13

文献2：JP 2005-504631 A（アクセンス）2005.02.17

文献3：JP 11-276897 A（三菱重工業株式会社）1999.10.12

文献4：JP 2010-209296 A（千代田化工建設株式会社）2010.09.24

文献5：JP 8-89807 A（ヒュールス アクチエンゲゼルシャフト）1996.04.09

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

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

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