

(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
2015年5月14日(14.05.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/068634 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 53/56 (2006.01) F23J 7/00 (2006.01)
F23G 7/06 (2006.01) F23J 15/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/078877
- (22) 国際出願日: 2014年10月30日(30.10.2014)
- (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 2013-232870 2013年11月11日(11.11.2013) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人岐阜大学 (GIFU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5011193 岐阜県岐阜市柳戸1番1 Gifu (JP). 澤藤電機株式会社 (SAWAFUJI ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒3700344 群馬県太田市新田早川町3番地 Gunma (JP). 株式会社アクトリー (ACTREE CORPORATION) [JP/JP]; 〒9240053 石川県白山市水澄町375番地 Ishikawa (JP).
- (72) 発明者: 神原 信志 (KAMBARA, Shinji); 〒5011193 岐阜県岐阜市柳戸1番1 国立大学法人岐阜大学内 Gifu (JP). 三浦 友規 (MIURA, Tomonori); 〒

3700344 群馬県太田市新田早川町3番地 澤藤電機株式会社内 Gunma (JP). 池田 達也 (IKEDA, Tatsuya); 〒3700344 群馬県太田市新田早川町3番地 澤藤電機株式会社内 Gunma (JP). 新井 翔 (ARAI, Sho); 〒3700344 群馬県太田市新田早川町3番地 澤藤電機株式会社内 Gunma (JP). 増井 芽 (MASUI, Megumi); 〒9240053 石川県白山市水澄町375番地 株式会社アクトリー内 Ishikawa (JP).

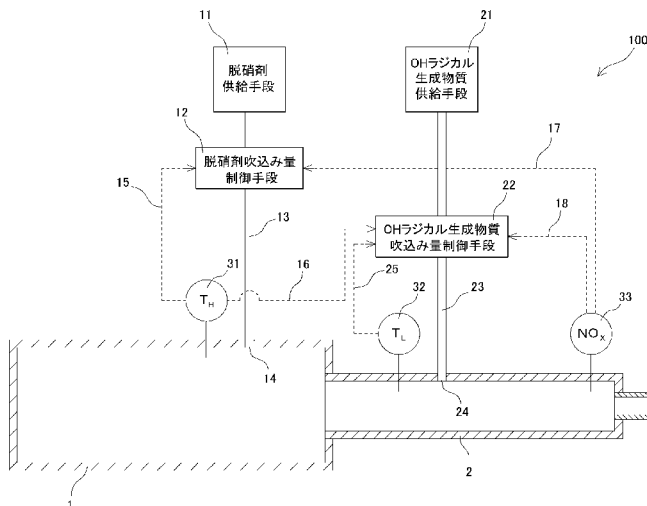
(74) 代理人: 特許業務法人広江アソシエイツ特許事務所 (HIROE AND ASSOCIATES, PATENT PROFESSIONAL CORPORATION); 〒5008368 岐阜県岐阜市宇佐三丁目4-3 Gifu (JP).

(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, KE, KG, KN, KP, KR, 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,

[続葉有]

(54) Title: NON-CATALYTIC DENITRATION DEVICE AND NON-CATALYTIC DENITRATION METHOD

(54) 発明の名称: 無触媒脱硝装置及び無触媒脱硝方法



- 11 Denitration agent feed means
12 Denitration agent supply amount control means
21 OH-radical-generating substance feed means
22 OH-radical-generating substance supply amount control means

(57) Abstract: To apply a denitration device and a denitration method in which denitration is performed efficiently and in a stable manner in a lower-reaction-temperature region without using a catalyst. The denitration device (100) is provided with a combustion chamber (1), a denitration agent feed means (11) for feeding a denitration agent into the combustion chamber (1), an exhaust pipe (2), and an OH-radical-generating substance feed means (21) for feeding an OH-radical-generating substance into the exhaust pipe (2). The denitration agent feed means (11) feeds a denitration agent into the exhaust gas of the combustion chamber to perform a first denitration reaction step, and the OH-radical-generating substance feed means (21) feeds the OH-radical-generating substance into the exhaust gas in the exhaust pipe (2) to perform a second denitration reaction step.

(57) 要約: 触媒を用いることなく、より低温の反応温度域で、効率よく安定して脱硝を行う脱硝装置及び脱硝方法を適用する。脱硝装置100は、燃焼室1と、燃焼室1内に脱硝剤を供給する脱硝剤供給手段11と、排気管2と、排気管2にOHラジカル生成物質を供給するOHラジカル生成物質供給手段21と、を備えている。脱硝剤供給手段11によって脱硝剤が燃焼室の排ガスに供給されて第一の脱硝反応工程が行われ、OHラジカル生成物質供給手段21によって、OHラジカル生成物質が排気管2の排ガスに供給されて第二の脱硝反応工程が行われる。

WO 2015/068634 A1



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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 無触媒脱硝装置及び無触媒脱硝方法

技術分野

[0001] 本発明は、窒素酸化物を除去する無触媒脱硝装置と無触媒脱硝方法に関する。特に、排ガスに対して、脱硝剤とOHラジカル生成物質とを順次供給して窒素酸化物を効率よく安定して除去する無触媒脱硝装置と無触媒脱硝方法に関する。

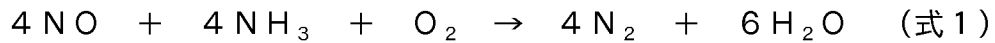
背景技術

[0002] 廃棄物の焼却炉、エンジン、発電機等の排ガスに含まれる窒素酸化物（以下、 NO_x とも言う）は、大気汚染物質であるため、その排出量が厳しく規制されている。このため、焼却設備や内燃機関に脱硝手段を設けて排ガスに含まれる窒素酸化物の濃度を低減することが、必須の技術となりつつある。

[0003] 窒素酸化物を含む排ガスを処理するために、アンモニアと触媒を用いる選択的触媒脱硝法（SCR法と呼ばれる）が実用化されている。SCR法は、 400°C 前後の温度の排ガスにアンモニアを吹込み、触媒上で窒素酸化物を窒素と水に還元する技術であり、脱硝率は80%以上と高く、国内では主に火力発電などの大型燃焼設備に採用されてきた。また、中小規模の燃焼炉においても窒素酸化物の濃度規制が厳しいところでは、現状SCR法が採用されている。しかし、通常のSCR法では、高価な触媒が使用されるために、設備全体が非常に高価なものとなっている。これに加えて、触媒自体の寿命や摩耗があり、使用中に補充や交換が必要となっている。触媒に要する初期投資と管理運用のコストが高額となることが、SCR法の大きな短所である。環境対策のための費用が十分に確保できない燃焼設備においては、触媒を用いない無触媒脱硝法（SNCR法と呼ばれる）の実用化が強く望まれている。

[0004] 特許文献1には、無触媒脱硝法の基本的な構成が開示されている。特許文献1が開示する無触媒脱硝法は、高温（ $800^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ ）の燃焼炉内

にアンモニアあるいはアンモニアを生成する物質（例えば尿素）から発生したアンモニアを注入する方法であり、次の反応式によって一酸化窒素（NO）は水と窒素に還元される。



[0005] 従来の無触媒脱硝法による脱硝特性の検証結果を図11に示す。脱硝反応は800℃～1100℃の温度範囲（以下、TWともいう）でおこり、特に900℃前後が好適な温度条件となっている。なお、図11で脱硝特性の指標として用いている脱硝率とは、NOが還元された割合であり、次式で定義される値である。

$$[\text{NO}_0 - \text{NO}_1] / \text{NO}_0 \times 100 [\%] \quad (\text{式2})$$

ここで、NO₀は燃焼排ガス中に含まれる一酸化窒素の濃度（ppm, dry）であり、NO₁は脱硝後の一酸化窒素の濃度（ppm, dry）である。

[0007] 無触媒脱硝法を実際の燃焼炉に適用する場合、上記開示に基づいて、排ガス温度が900℃になる領域にアンモニアを吹き込む方法がとられる。しかしながら、燃焼炉の排ガス温度は不安定であり、常に900℃に保つことが困難であること、また、燃焼炉とこれに連通する排気経路では、900℃の排ガスの滞留時間が0.3秒に満たないことが多いことから、無触媒脱硝法の実際の脱硝率は30%前後と低く、SCR法と比較して脱硝の効率が悪いことが問題となっている。このため、より低温でより効率よく脱硝を行うための研究が多く行われている。

[0008] 特許文献2には、過酸化水素を吹き込む方法によってTWを低温側に拡大する技術が開示されている。特許文献3には、電子ビームを利用する方法によってTWを低温側に拡大する技術が開示されている。特許文献4には、コロナ放電を利用する方法によってTWを低温側に拡大する技術が開示されている。特許文献5には、パルス放電を利用する方法によってTWを低温側に拡大する技術が開示されている。また発明者らは、従来よりもコスト及び性能面で優位性のある方法として、プラズマでアンモニアを改質して吹き込む装置及び方法を開発し、その技術の特許文献6及び7に開示している。

[0009] しかしながら、従来のSNCR法では、未だ脱硝率が60%程度と低いことが指摘されている。また、脱硝率を向上させるために、注入するアンモニアを増加させた場合、未反応のアンモニアが大気中に排出される恐れが指摘されている。このため、より低温の反応温度域で、より効率よく、安定して脱硝を行う技術が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：米国特許第3,900,554号公報

特許文献2：特許第3558737号公報

特許文献3：特許第3361200号公報

特許文献4：特開平10-235137号公報

特許文献5：特開平10-118448号公報

特許文献6：特許第3826085号公報

特許文献7：特許第4096068号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明はかかる実情に鑑みてなされものであって、その目的は、触媒を用いることなく排ガス中に含まれる窒素酸化物を高い割合で除去することのできる無触媒脱硝装置及び無触媒脱硝方法を提供することにある。同時に、連続して稼働する焼却炉や内燃機関に適用することのできる、安定して稼働が可能な無触媒脱硝装置及び無触媒脱硝方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 請求項1にかかる発明は、窒素酸化物を除去する無触媒脱硝装置に関する。請求項1記載の無触媒脱硝装置は、排ガスの脱硝処理が行われる燃焼室と、燃焼室と排気口との間に設けられる排気管と、燃焼室に脱硝剤を供給する脱硝剤供給手段と、排気管にOHラジカル生成物質を供給するOHラジカル生成物質供給手段とを備えていることを特徴とする。

- [0013] 本発明の無触媒脱硝装置は、燃焼室において脱硝剤による脱硝を行い、さらに排気管にOHラジカル生成物質を供給することで、排気管内で脱硝剤とOHラジカルとの相乗効果によってさらに脱硝を進めることを可能とした装置である。
- [0014] 請求項2記載の無触媒脱硝装置は、脱硝剤供給手段によって、脱硝剤が、前記燃焼室内の800℃以上の排ガスに供給され、且つOHラジカル生成物質供給手段によって、OHラジカル生成物質が、排気管内の500℃以上800℃以下の排ガスに供給されることを特徴とする。
- [0015] 発明者らは、鋭意検討した結果、800℃以上の排ガスに脱硝剤を供給して脱硝を行ったのち、500℃以上800℃以下となっている排ガスに更にOHラジカル生成物質を添加することにより、脱硝剤とOHラジカルとの優れた相乗効果が得られることを見出し、これを検証して本発明をなすにいたったものである。
- [0016] 請求項3記載の無触媒脱硝装置は、OHラジカル生成物質供給手段が、水素供給手段と水素供給量制御手段とを備えることにより、OHラジカル生成物質として排気管に水素を供給することを特徴とする。
- [0017] 請求項4記載の無触媒脱硝装置は、脱硝剤供給手段が、脱硝剤としてアンモニア又は尿素を供給する手段であることを特徴とする。さらに、請求項4記載の脱硝装置は、水素供給手段が脱硝剤供給手段から供給されるアンモニア又は尿素を原料として、水素を生成して供給する手段とすることを特徴とする。
- [0018] 請求項5記載の無触媒脱硝装置の水素供給手段は、アンモニア又は尿素を原料として水素を生成して供給するために、以下の構成を備えることを特徴とする。本発明の水素供給手段は、プラズマ反応器と、プラズマ反応器の内側に配置された状態で高電圧電源に接続されている高電圧電極と、前記プラズマ反応器の外側で前記高電圧電極と対向する位置に配置されている接地電極と、を備えている。本発明の水素供給手段は、脱硝剤供給手段から供給されたアンモニア又は尿素を含むガスがプラズマ反応器に導入されたとき、高

電圧電源から供給される電力によって高電圧電極と接地電極との間で放電し、ガスに含まれるアンモニア又は尿素をプラズマとすることによって水素を生成する。生成された水素は、排気管に導入される。

[0019] 本発明は又、排ガス中の窒素酸化物を除去する無触媒脱硝方法を提供する。請求項 6 記載の無触媒脱硝方法は、 800°C 以上の排ガスに脱硝剤を供給して、第一の脱硝反応を行う第一の脱硝反応工程と、この第一の脱硝反応が行われた 500°C 以上 800°C 以下の排ガスにOHラジカル生成物質を供給して第二の脱硝反応を行う第二の脱硝反応工程と、を備えていることを特徴とする。

[0020] 請求項 7 記載の脱硝方法は、第二の脱硝反応工程で供給する前記水素ガスの吹込み量を、前記第一の脱硝反応工程の温度と、前記第二の脱硝反応工程の温度と、排気される排ガスに含まれる窒素酸化物の濃度と、によって制御することを特徴とする。

[0021] 請求項 8 記載の発明は、更なる無触媒脱硝装置に関する。本発明の無触媒脱硝装置は、排ガス中の窒素酸化物を除去する脱硝装置であって、燃焼室と、燃焼室と排気口との間に設けられる排気管と、脱硝剤を供給する脱硝剤供給手段と、OHラジカル生成物質を供給するOHラジカル生成物質供給手段と、排気管の上流側に前記脱硝剤供給手段が連通している脱硝剤吹込み口と、排気管の下流側に前記OHラジカル生成物質供給手段が連通しているOHラジカル生成物質吹込み口と、を備えていることを特徴とする。

発明の効果

[0022] 本発明に係る無触媒脱硝装置及び無触媒脱硝方法によれば、触媒を利用することなく、効率よく排ガスの脱硝を行うことが可能となる。

[0023] 本発明に係る無触媒脱硝装置及び無触媒脱硝方法によれば、従来のSNCR法による脱硝装置及び脱硝方法よりも有意に高い効率で、排ガスの脱硝を行うことが可能となる。従来のSNCR法による無触媒脱硝装置及び無触媒脱硝方法の脱硝率が $10\sim 60\%$ 程度であるのに対して、本願の無触媒脱硝装置及び無触媒脱硝方法によれば、最終的に 98% の脱硝率を達成すること

ができる。

[0024] 本発明に係る無触媒脱硝装置及び無触媒脱硝方法によれば、従来のS N C R法による脱硝装置及び脱硝方法では800℃以上の温度でしか実施できなかった脱硝工程を、500℃以上で実施することが可能である。このため、稼働条件の制御が従来よりも容易であり、安定して高効率の脱硝を行うことが可能となる。

[0025] 本発明において、O Hラジカル生成物質としての水素を供給する手段もまた、触媒を使用せずに水素を生成することが可能であり、この結果従来よりも安価に装置を構成して、より低価格に脱硝を実施することができる。

[0026] 特に本発明の脱硝剤から水素を生成して供給する水素供給手段を用いることにより、管理に手間のかかる水素をボンベ等で保管する必要がなく、装置全体を簡略化することができる。

[0027] 本発明に係る無触媒脱硝方法によれば、第一の脱硝反応工程の温度と、第二の脱硝反応工程の温度と、排気される排ガスに含まれる窒素酸化物の濃度によって、第二の脱硝反応工程で供給する水素ガスの最適な濃度を決定することが可能であり、安定して常に高い脱硝率を維持することのできる脱硝方法が提供される。

[0028] 本発明に係る無触媒脱硝装置によれば、上流側に脱硝剤を導入し、下流側にO Hラジカル生成物質を導入することで、従来のS N C R法による脱硝装置よりも有意に高い効率で、排ガスの脱硝を行うことが可能となる。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]第一実施形態に従った脱硝装置100の構成を模式的に示すブロック図である。

[図2]第二実施形態に従った脱硝装置110の構成を模式的に示すブロック図である。

[図3]第三実施形態に従った脱硝装置120の構成を模式的に示すブロック図である。

[図4]第三実施形態の脱硝装置120が備えている水素供給手段の構成を模式

的に示す縦方向断面図である。

[図5]変形例の脱硝装置 130 の構成を模式的に示すブロック図である。

[図6]第四実施形態の脱硝装置 140 の構成を模式的に示すブロック図である。

。

[図7]第五実施形態の脱硝装置 150 の構成を模式的に示すブロック図である。

。

[図8]実施例における水素流量と脱硝率の関係を示すグラフである。

[図9]実施例における排気管のガス温度に対する最適な $H_2/N O$ 流量比を示すグラフである。

[図10]実施例における燃焼室温度及び排気管のガス温度を変化させた場合の最適な $H_2/N O$ 流量比を示すグラフである。

[図11]従来例の無触媒脱硝法による脱硝率と反応温度の関係を示すグラフである。

[図12]従来例と実施例のそれぞれの脱硝装置の脱硝特性の比較図である。

発明を実施するための形態

[0030] 以下、図面を参照しつつ、本発明に係る好適な無触媒脱硝装置と無触媒脱硝方法の実施形態について列記する。

[0031] (第一実施形態)

図1は、本発明の第一実施形態である脱硝装置 100 の構成を模式的に示すブロック図である。本実施形態の脱硝装置 100 は、排ガスの脱硝処理が行われる燃焼室 1 と、燃焼室 1 と排気口 3 との間に設けられる排気管 2 と、燃焼室 1 に脱硝剤を供給する脱硝剤供給手段 11 と、排気管 2 に OH ラジカル生成物質を供給する OH ラジカル生成物質供給手段 21 とを備えている。

[0032] 燃焼室 1 は、焼却炉では炉体に対応しており、内燃機関ではシリンダーに対応している、脱硝装置の構成要素である。燃焼室の内部では、燃料、廃棄物、その他可燃性の物質の燃焼が行われて、 $800^{\circ}C$ 以上の高温の排ガスが発生する。燃焼室 1 には、脱硝剤吹込み口 14 が開口している。脱硝剤供給手段 11 と脱硝剤吹込み口 14 との間に脱硝剤供給経路 13 が設けられてお

り、燃焼室 1 と脱硝剤供給手段 1 1 とは連通している。脱硝剤供給経路 1 3 上には脱硝剤吹込み量制御手段 1 2 が設けられている。

[0033] 高温の排ガスが燃焼室から出て排気されるとき、の経路上の、燃焼室 1 よりも下流側であって排気口 3 よりも上流側である位置に、排気管 2 が設けられている。排気管 2 は、焼却炉では煙道に対応している脱硝装置の構成要素である。本実施形態の排気管 2 は、冷却されて体積が減少した排ガスが好適に移動して排気されるように、燃焼室 1 よりもその断面積が小さくなるように構成されている。排気管 2 には、OH ラジカル生成物質吹込み口 2 4 が開口している。OH ラジカル生成物質供給手段 2 1 と OH ラジカル生成物質吹込み口 2 4 との間に OH ラジカル生成物質供給経路 2 3 が設けられており、排気管 2 と OH ラジカル生成物質供給手段 2 1 とは連通している。OH ラジカル生成物質供給経路 2 3 上には OH ラジカル生成物質吹込み量制御手段 2 2 が設けられている。

[0034] 燃焼室 1 には、温度計測手段 3 1 が設けられており、ここで計測された温度 T_H は、通信線 1 5 によって脱硝剤吹込み量制御手段 1 2 に送信されて、脱硝剤の供給量を決定する因子として利用される。温度計測手段 3 1 は、通信線 1 6 によって OH ラジカル生成物質吹込み量制御手段 2 2 と通信可能となっており、温度 T_H は OH ラジカル生成物質吹込み量制御手段 2 2 にも同時に送信されて、OH ラジカル生成物質の供給量を決定する因子として利用される。排気管 2 には、温度計測手段 3 2 が設けられており、ここで計測された温度 T_L は、通信線 2 5 によって OH ラジカル生成物質吹込み量制御手段 2 2 に送信されて、OH ラジカル生成物質の供給量を決定する因子として利用される。温度計測手段 3 1, 3 2 としては、熱電対、レーザーを利用したセンサ等を使用することができる。

[0035] 排気口 3 の近傍には、NO_x 濃度測定手段 3 3 が配置されており、この測定結果は、通信線 1 7 によって脱硝剤吹込み量制御手段 1 2 に送信されて、脱硝剤の供給量を決定し制御するもう一つの因子として利用される。同様に、NO_x 濃度測定手段 3 3 の測定結果は、通信線 1 8 によって OH ラジカル

生成物質吹込み量制御手段 22 に送信されて、OH ラジカル生成物質の供給量を決定し制御するもう一つの因子として利用される。

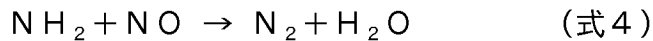
[0036] OH ラジカル吹込み量制御手段 22 はコンピュータを備えており、受信した NO_x 濃度と温度を所定の演算式に当てはめることで、OH ラジカル生成物質の供給量を決定し、バルブ、弁等の開閉によって OH ラジカル生成物質の吹込み量を制御する。同様に、脱硝剤吹込み量制御手段 12 はコンピュータを備えており、受信した NO_x 濃度と温度とを所定の演算式に当てはめることで、脱硝剤の供給量を決定し、バルブ、弁等の開閉によって脱硝剤の吹込み量を制御する。

[0037] 本実施形態において使用することが可能な脱硝剤は、尿素、アンモニア、ヒドラジン、アンモニウム塩である。燃焼室 1 内で、排ガスに含まれる NO_x と脱硝剤供給手段 11 から脱硝剤吹込み口 14 を経て供給される脱硝剤とは、800℃以上の温度条件下で、従来から知られている $4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (式 1) の化学反応を起こす。これが第一の脱硝反応工程である。なお、このとき反応温度が 1100℃を超えると燃焼室 1 内の NO_x の発生量が増加する傾向があるため、燃焼室 1 内の温度は 800℃以上 1100℃以下に維持されることが好ましい。

[0038] 第一の脱硝反応が継続的に起こっている排ガスは、燃焼室 1 から排気管 2 に移動する。排ガスは移動中に徐々に冷却されるため、排気管 2 では、その温度が 500℃～800℃になっている。排気管内の排ガスに対して、OH ラジカル生成物質供給手段 21 から OH ラジカル生成物質が供給される。本実施形態において使用することが可能な OH ラジカル生成物質は、水素、過酸化水素、炭化水素、水である。

[0039] 燃焼室 1 から排気管 2 に移動した排ガスの中には、一酸化窒素とアンモニアと酸素とが含まれている。この排ガスは、500℃以上の温度条件下で、OH ラジカル生成物質から生成された OH ラジカルとの間で、以下の化学反応を起こす。これが第二の脱硝反応工程である。

[0040] $\text{NH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (式 3)



[0041] すなわち、反応式の中の式3に示すとおり、OHラジカルは、第一の脱硝反応で残留している未反応のアンモニアと反応して、NH₂ラジカルを生じる。このNH₂ラジカルは一酸化窒素と反応して、一酸化窒素を無害なN₂とH₂Oに還元する(式4)。

[0042] 反応温度が500℃以上の条件下では、式4で示される反応に温度依存性はほとんど認められない。しかし、式3の反応速度は、低温になるほど遅くなる。そのため、排ガス温度が低い場合、脱硝率を高めるためにはOHラジカルを過剰に供給して式3の反応速度を上げる必要がある。言い換えれば、排気管2において排ガス温度が低温になるほどOHラジカルを多く供給する必要がある、排気管2における排ガス温度によって好適なOHラジカル供給量が存在することになる。

[0043] 排気管2における第二の脱硝反応工程が終了した排ガスは、さらに排気口3に向かって移動し、排出される。本実施形態の脱硝装置100は、従来想定されていた温度条件よりも有意に低い500℃以上の温度範囲であれば、OHラジカル生成物質を吹き込むことで脱硝反応を進めることが可能であり、従来よりも高い脱硝率を達成することができる。

[0044] (第二実施形態)

図2は、本発明の第二実施形態である脱硝装置110の構成を模式的に示すブロック図である。本実施形態の脱硝装置110は、OHラジカル生成物質として水素を供給する。このため脱硝装置110は、OHラジカル生成物質供給手段として水素供給手段21aを備えており、OHラジカル生成物質吹込み量制御手段として水素吹込み量制御手段22aを備えている。その他の第一実施形態と同一の構成については、同一符号を付して重複説明を割愛する。

[0045] 排気管2には、水素吹込み口であるOHラジカル生成物質吹込み口24が開口している。水素供給手段21aとOHラジカル生成物質吹込み口24とは、水素供給経路23aによって連通している。水素供給経路23a上には

水素吹込み量制御手段 22a が設けられている。本実施形態の水素供給手段 21a には、水素ポンペ、又は軽油から水蒸気改質によって水素を生成する水素生成手段といった一般に知られている水素生成手段を適用することができる。

[0046] 排気管に供給された水素は、以下の反応によって OH ラジカルを生成する。



[0047] 水素から OH ラジカルを生成する上記式 5 の反応速度は、500℃以上の温度条件下では、温度依存性はほとんど認められない。一方で、水素は、800℃よりも高温の排ガスに供給されると、NO_xを生成することが知られている。水素と排ガスの反応による NO_xの生成量は、温度の上昇と共に増加するため、本実施形態の脱硝装置 110 は、排気管 2 に導入される 500℃以上 800℃以下の排ガスに水素を供給することにより、より好適に脱硝率を向上させることが可能となる。

[0048] (第三実施形態)

図 3 は、本発明の第三実施形態である脱硝装置 120 の構成を模式的に示すブロック図である。本実施形態の脱硝装置 120 は、脱硝剤供給手段 11 から水素供給手段 21a に脱硝剤を供給する水素原料供給経路 20 を備えている。本実施形態の脱硝剤供給手段 11 は脱硝剤としてアンモニア又は尿素を供給する手段である。また水素供給手段 21a は、脱硝剤供給手段 11 から供給されるアンモニアまたは尿素を分解して水素を生成し、排気管 2 に供給する。その他、第一実施形態及び第二実施形態と同一の構成については、同一符号を付して重複説明を割愛する。

[0049] 図 4 は、本実施形態の脱硝装置 120 において、アンモニア又は尿素から水素を生成するために、特に好適に用いられる水素供給手段 21a の構成を示す縦方向断面図である。本実施形態の水素供給手段 21a には、大気圧非平衡プラズマ反応器を用いて、常温大気圧下でアンモニアまたは尿素から水素を生成することができる。

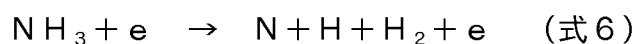
[0050] 水素供給手段21aとして用いられるプラズマ反応器の一態様を以下に詳細に説明する。プラズマ反応器203は、石英製であり、円筒形に形成されている。プラズマ反応器203の中には、高電圧電極205が収容されている。高電圧電極205は、円筒形の水素分離膜212と、水素分離膜212の両端を支持する円盤状の支持体213とを備えている。高電圧電極205は、高電圧電源202に接続されており、高電圧が印加される。このときの高電圧電源は、高電圧パルス電源であることが好ましい。本実施態様において、水素分離膜212はパラジウム合金の薄膜で形成されている。プラズマ反応器203の内壁に対して水素分離膜212が同心円状に配置されるように、プラズマ反応器203と支持体213との間にはリング214が嵌め合わされている。この結果、プラズマ反応器203の内壁と水素分離膜212との間の空間は、一定の間隔が維持された放電空間204が形成されている。また、水素分離膜212の内側には、水素分離膜212と支持体213とでとり囲まれて閉空間となっている内室206が形成されている。プラズマ反応器203の外側に接した状態で、水素分離膜212と対向するように、水素分離膜212と同心円状に接地電極207が配置されている。水素分離膜212と接地電極207が対向しており、且つその間に石英製のプラズマ反応器203が配置したことで、プラズマ反応器203は誘電体として機能して、水素分離膜212に高電圧を印加すると誘電体バリア放電を発生させることができる。

[0051] 水素原料供給経路20は脱硝剤供給手段11と放電空間204とを連通させており、脱硝剤供給手段11から供給された尿素又はアンモニアを含むガスを放電空間204に供給する。脱硝剤供給手段11は、プラズマ反応器203に供給するガスを保管するガスタンクと、電動弁等のバルブを含むガス混合手段と、供給されるガス圧及びガス組成を測定しつつその供給量を制御する制御手段とを備えている。脱硝剤供給手段11は、アンモニア100%のガスの他、尿素100%のガス、あるいは窒素等の不活性ガスとアンモニア又は尿素とを混合した混合ガスを供給することができる。

[0052] 高電圧電源 202 は、プラズマ反応器 203 の外部に設置されており、高電圧電極 205 に高電圧を印加する。本実施態様で特に高電圧パルス電源を用いた場合には、波形保持時間が極めて短い高電圧を印加できるために、電子エネルギー密度が高く、かつ消費電力を少なくすることができる。

[0053] 本実施形態の水素供給手段 21a において水素を生成する方法は、以下の第一から第四の生成工程を備えている。第一の生成工程は、脱硝剤供給手段 11 が水素原料供給経路 20 を経由して放電空間 204 に所定の流量でアンモニア又は尿素を含むガスを供給する工程である。第二の生成工程は、ガスの流量に基づいて、高電圧電源 202 の印加電圧と周波数とを調整する工程である。第三の生成工程は、高電圧電極 205 の水素分離膜 212 と接地電極 207 との間で誘電体バリア放電を発生させて、放電空間 204 の中にアンモニア又は尿素の大気圧非平衡プラズマを発生させる工程である。第四の生成工程は、アンモニア又は尿素の大気圧非平衡プラズマから発生した水素ガスを、水素分離膜 212 を通過させて内室 206 に移動させることで分離する工程である。本実施形態のパラジウム合金の薄膜からなる水素分離膜 212 は、通常であれば、水素分離のために 400-500℃ の温度が必要である。しかしながら、本実施例のプラズマ反応器 203 では大気圧非平衡プラズマが発する約 10000℃ の高い電子温度によって水素分離が進行するため、外部から 400-500℃ の熱を供給しなくとも、水素分離膜 212 は水素分離を行うことができる。第四の工程における水素ガスの放電空間 204 から内室 206 への移動は、内室 206 に接続された水素経路 211 に図示されないポンプを設置して、内室 206 を陰圧にすることで行われる。

[0054] アンモニアの大気圧非平衡プラズマの中では、以下の式で表される反応が起きる。





ここで、式6はプラズマとなったアンモニアの分解状態を示しており、式7は水素ラジカル（H）の再結合による水素の生成を示しており、式8は窒素ラジカル（N）の再結合による窒素の生成を示しており、式9はアンモニアの再生成を示している。水素分離膜のない状態では、式9に示す様に一定の割合でアンモニアが再生成する。しかしながら本実施形態では、水素分離膜212によって生成された水素が迅速に水素分離膜212の内側の内室206に導入されるため、アンモニアの再生成がほとんど起こらず、最終的にアンモニアに含まれる水素は100%水素ガスとして取り出される。

[0055] 本実施形態に示したような、プラズマ反応器を用いてアンモニア又は尿素から水素を生成して供給する脱硝装置によれば、非常に迅速に水素即ちOHラジカル生成物質を提供することが可能となり、脱硝の条件制御は一層容易となる。

[0056] （第四実施形態）

図6は、本発明の第四実施形態である脱硝装置140の構成を模式的に示すブロック図である。本実施形態の脱硝装置140は、脱硝剤供給手段11から脱硝剤を供給する脱硝剤吹込み口26が、排気管2に設けられていることを特徴とする。脱硝剤吹込み口26は、排気管2において、燃料室1と連通している位置の近傍であって、OHラジカル生成物質吹込み口24よりも上流となる位置に設けられている。その他の構成は第一実施形態と同一であり、同一符号を付して重複説明を割愛する。

[0057] 本実施形態において、脱硝剤は、燃焼室1からの排気管2に流入した直後の高温の排ガスに供給される。排ガスの温度は燃焼室1で制御されており、脱硝剤が供給される時の排気管2内の排ガスの温度は、800℃以上に維持管理されていることが好ましい。脱硝剤が供給された排ガスは排気管2を移動する間に冷却されるが、その温度はOHラジカル生成物質吹き込み口24付近では500℃以上800℃以下で維持されることが好ましい。

[0058] （第五実施形態）

図 7 に、第五実施形態に係る脱硝装置 150 を示す。脱硝装置 150 は、排気管 10b に、水素吹込み口と 24a と隣接する脱硝剤吹込み口 26 が設けられている。脱硝剤供給手段 11 から供給された脱硝剤は、脱硝剤供給経路 13 を経由して、脱硝剤吹込み口 26 から排気管 10b に供給される。水素吹込み口 24a と脱硝剤吹込み口 26 とが隣接していることから、脱硝剤と水素とは、排気管内のほぼ同一の位置に供給される。脱硝剤と水素とが供給される排ガスの温度は 800℃ 以下であるが、500℃ 以上の温度が維持される様に制御される。脱硝装置 150 のその他の構成要素は第二実施形態と同一であり、同一符号を付して重複説明を割愛する。

[0059] 以下に示す脱硝装置 150 を用いた脱硝方法の実施例では、脱硝装置 150 で行われる脱硝方法を「低温脱硝法」とも称する。低温脱硝法は、500℃ 以上 800℃ 以下の排ガスに、脱硝剤と水素とをほぼ同時に供給して脱硝反応を進めることを特徴とする。

[0060] (その他の実施態様)

本発明の脱硝装置の個々の構成を一部変形させた形態について、以下に説明する。図 5 は、排気管を燃焼室と一体化させた燃焼室 1' を備えている変形例の脱硝装置 130 を模式的に示している。燃焼室 1' は、縦横のいずれか一方向により長く形成されており、排ガスが排気される排気口 3 が長手方向の一端部に設けられている。燃焼は排気口とは反対側となる他端部で行われ、発生した排ガスは、排気口 3 に向かって流れる。排ガスの流れの上流側に脱硝剤供給手段 11 が連通している脱硝剤吹込み口が設けられ、排ガスの流れの下流側に OH ラジカル生成物質供給手段に連通する OH ラジカル生成物質吹込み口が設けられる。

[0061] また本発明の脱硝装置は、燃焼室 1 の外側と排気管 2 の外側にそれぞれ熱交換器を設け、これらの熱交換器内の熱媒体を循環させることによって、燃焼室 1 からの排熱を回収して排気管 2 に熱を供給し、排気管 2 の必要以上の温度低下を防止して、一層脱硝率を高めることができる。

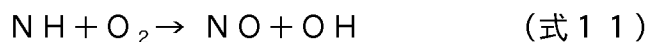
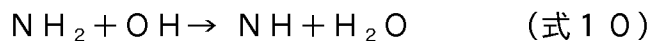
実施例

[0062] 以下、本発明の実施形態に係る脱硝装置 110 と脱硝装置 150 とを用いた脱硝の具体的な実施例について、図面を参照しつつ説明する。

[0063] (実施例 1)

第二実施形態の脱硝装置 110 を用いて行った排ガスの脱硝処理について、図 8 から図 10 を参照して、詳細に説明する。図 8 は、燃焼室 1 の排ガスの温度が 860°C 、排気管 2 の排ガスの温度を 750°C となるように燃焼状態を制御して、排ガスの流量を $3000\text{ cm}^3/\text{min}$ に維持し、第一の脱硝反応工程において供給するアンモニアと排ガス中の一酸化窒素のモル比（以下、 NH_3/NO モル比、又は単に MR とも言う）を 1.0 に制御した場合において、水素ガスの吹込み量を変えて脱硝率の変化を調べた結果をグラフで示したものである。水素流量を増加させていくと、脱硝率は急激に増加し、最大値に達した後、緩やかに減少する。図 8 の条件では、水素流量 $0.85\text{ cm}^3/\text{min}$ とした場合に脱硝率が最大となり、この水素流量が最適な条件であることが確認された。

[0064] 種々の検証の結果、水素流量を増加させすぎた場合に脱硝率が減少する原因は、過剰に生成した OH が、式 10 に示される反応により NH ラジカルを生成させ、その NH ラジカルが排ガス中の酸素と反応して式 11 に示される反応により一酸化窒素を再生成するためであることが判明した。



[0065] 上記知見に基づいて検討した結果、最大の脱硝率を得るためには、燃焼室の温度 T_H 及び排気管の温度 T_L を測定し、この温度環境に基づいて、第二の脱硝反応工程で供給する水素流量を決定する必要があることが明らかとなった。これに加えて、最適な水素流量は排ガス中の一酸化窒素流量にも依存するため、排気口 3 付近の排ガス中の一酸化窒素濃度を測定し、計算された排ガス流量から一酸化窒素流量を求め、この流量を水素の供給量に反映させる必要がある。なお、第一の脱硝反応工程において供給するアンモニア流量は、燃焼室の温度 T_H 及び排ガス中の一酸化窒素流量に基づいて簡単に設定する

ことができる。

[0066] 図9に、脱硝装置110を用いて、燃焼室温度を860℃となるように燃焼条件を制御し、第一の脱硝反応工程を $MR = 1.0$ に設定した場合であって、排気管2のガス温度が変化した場合の、最大の脱硝率が得られる最適な水素流量を測定した。図9では、排気管2のガス温度 T_L を953 Kから1073 K (680℃～800℃)まで試験的に変化させた場合について、 $1/T_L \times 1000$ (横軸)の値に対する最適な H_2 流量/ NO 流量の値を示している。

[0067] 図9に示した検証結果より、燃焼室温度が860℃の場合、最適な H_2 流量/ NO 流量比は次式によって導かれることが明らかとなった。

$$(\text{最適な } H_2 \text{ 流量} / \text{ } NO \text{ 流量比}) = a \times (1 / T_L \times 1000)^b \quad (\text{式 } 12)$$

ここで a と b は定数である。

[0068] さらに、燃焼室温度と排気管のガス温度の両方を変化させて最適な H_2 流量を実験的に検証した結果を図10に示す。図10は、燃焼室温度 T_H (℃)に対する最適な H_2 流量/ NO 流量の比について、排気管のガス温度 T_L を700℃、750℃、800℃三水準で変化させた場合について計測した結果をまとめたものである。ここで、第一の脱硝反応工程の MR は、1.0に固定している。図10に示した検証の結果、燃焼室温度が高いほど、かつ排気管のガス温度が高いほど、最適な H_2 流量/ NO 流量の比は低くなり、最適な H_2 流量は少なくなることが明らかとなった。また、図10に示した計測の結果は、上記式12の定数 a を T_H と T_L の関数とすることで定式化できることが判明した。すなわち、

$$a = f(T_H, T_L) \quad (\text{式 } 13)$$

で、定式化が可能である。ここで、より詳細には、定数 a は、

$$a = -c \times T_H + d \quad (\text{式 } 14)$$

の関係が成立する。ここで、

$$c = e \times T_L \quad (\text{式 } 15)$$

である (e は定数)。

[0069] さらに、 $T_H \leq 830^\circ\text{C}$ の時には、定数 a は、

$$a = f \times T_L \quad (\text{式 } 16)$$

と T_L の関数で表すことができる。図 10 に示す様に、燃焼室温度 T_H が 830°C 以下の場合、燃焼室温度 T_H に対する最適な H_2/NO は一定となり、 T_L のみで定数 a の値を決定することができる。

[0070] (従来例と実施例の脱硝率の対比)

ここでいう従来例とは、先行技術文献として挙げた特許文献 1 に開示されている無触媒脱硝法であって、高温の燃焼室内にアンモニアあるいはアンモニアを生成する物質（例えば尿素）から発生したアンモニアを注入する脱硝方法のことである。図 11 に、従来例の無触媒脱硝法による脱硝率と反応温度の関係を検証した結果を示している。

[0071] 図 12 に、従来例と、本発明に係る脱硝装置 110 及び脱硝装置 150 を用いた脱硝の実施例について、脱硝率を対比させたグラフを示す。このグラフにおいて、脱硝装置 110 を用いた脱硝方法は「二段脱硝法」として示している。また脱硝装置 150 を用いた脱硝方法は「低温脱硝法」として示している。今回の対比においては、燃焼室内の温度が 860°C となるように制御し、燃焼室に供給する NH_3/NO モル比を 1.0 で統一している。そのうえで、排気管内の温度を、 700°C 、 750°C 、 800°C の三水準で変化させ、さらに実施例においては水素流量を式 12 で計算される最適な H_2 流量に調節して、実験を行った。実験で測定された脱硝率の値の一覧表を、以下の表 1 に示す。

[0072] [表1]

排気管 ガス温度 $T_L^\circ\text{C}$	水素流量 cm^3/min	従来例の 脱硝率	低温脱硝法 の脱硝率 %	二段脱硝法 の脱硝率 %
700	1.41	18.5	39.2	82.6
750	0.84	18.5	66.3	83.1
800	0.51	18.5	81.6	82.2

[0073] 図 1 2 及び対応する表 1 に示したとおり、脱硝装置 1 1 0 を用いた二段脱硝法による脱硝率は、排気管のガス温度が 7 0 0℃、7 5 0℃、8 0 0℃のいずれの場合においても、従来例及び脱硝装置 1 5 0 を用いた低温脱硝法による脱硝率を上回っており、安定して高い脱硝が実施可能であることが確認された。一方で、脱硝装置 1 5 0 を用いた低温脱硝法は、排気管のガス温度が高く維持されて、温度の高い排ガスに脱硝剤と水素が供給される場合には、二段脱硝法に相当する脱硝率が得られることが確認された。

[0074] 燃焼室温度は $T_H = 860^\circ\text{C}$ とし、排気管の温度条件を 680℃から 800℃までの六水準で変化させて、従来例と、最適な水素流量を提供した二段脱硝法との間で比較検討した結果を表 2 に示す。上記の結果と同様に、本実施例の無触媒脱硝装置及び無触媒脱硝方法は、従来法の無触媒脱硝法に比較して大幅に脱硝率を向上できることが確認された。

[0075] [表2]

排気管 ガス温度 $T_L^\circ\text{C}$	水素流量 cm^3/min	従来例の 脱硝率 %	二段脱硝法 の脱硝率 %
680	1.84	18.5	82.1
700	1.41	18.5	82.6
720	1.24	18.5	83.0
750	0.84	18.5	83.1
770	0.74	18.5	83.1
800	0.51	18.5	82.2

[0076] 本実施例で説明した無触媒脱硝装置及び無触媒脱硝方法は、適宜変更が可能である。例えば、温度測定手段、窒素酸化物の濃度測定手段については、その構成は他の測定機器に代替が可能である。また脱硝剤と OH ラジカル生

成物質のそれぞれの吹込み量を制御する手段についても、脱硝剤とOHラジカル生成物質の供給手段に合わせて適宜変更が可能である。燃烧室と排気管の形状、連結方法、排気口の位置なども、無触媒脱硝装置と無触媒脱硝方法を適用する機器全体の配置と機能に応じて適宜変更が可能である。

産業上の利用可能性

[0077] 本発明に係る無触媒脱硝装置及び無触媒脱硝方法は、焼却炉、燃烧炉、内燃機関等に適用可能である。

符号の説明

[0078] 1, 1', 10a 燃烧室
2, 10b 排気管
3 排気口
100, 110, 120, 130, 140, 150 脱硝装置
11 脱硝剤供給手段
12 脱硝剤吹込み量制御手段
13 脱硝剤供給経路
14, 26 脱硝剤吹込み口
15, 16, 17, 18, 25 通信線
20 水素原料供給経路
21 OHラジカル生成物質供給手段
21a 水素供給手段
22 OHラジカル生成物質吹込み量制御手段
22a 水素吹込み量制御手段
23 OHラジカル生成物質供給経路
23a 水素供給経路
24 OHラジカル生成物質吹込み口
24a 水素吹込み口
31, 32 温度計測手段
33 NO_x濃度測定手段

- 2 0 2 高電圧電源
- 2 0 3 プラズマ反応器
- 2 0 4 放電空間
- 2 0 5 高電圧電極
- 2 0 6 内室
- 2 0 7 接地電極
- 2 1 1 水素経路
- 2 1 2 水素分離膜
- 2 1 3 支持体
- 2 1 4 オリング

請求の範囲

- [請求項1] 排ガス中の窒素酸化物を除去する無触媒脱硝装置であって、
排ガスの脱硝処理が行われる燃焼室と、
前記燃焼室と排気口との間に設けられる排気管と、
前記燃焼室に脱硝剤を供給する脱硝剤供給手段と、
前記排気管にOHラジカル生成物質を供給するOHラジカル生成物質供給手段と、
を備えていることを特徴とする無触媒脱硝装置。
- [請求項2] 前記脱硝剤供給手段によって、脱硝剤が、前記燃焼室内の800℃以上の排ガスに供給され、
且つ前記OHラジカル生成物質供給手段によって、OHラジカル生成物質が、前記排気管内の500℃以上800℃以下の排ガスに供給されることを特徴とする請求項1記載の無触媒脱硝装置。
- [請求項3] 前記OHラジカル生成物質供給手段が、水素供給手段と、水素供給量制御手段とを備えており、OHラジカル生成物質として前記排気管に水素が供給されることを特徴とする請求項1又は2に記載の無触媒脱硝装置。
- [請求項4] 前記脱硝剤供給手段が脱硝剤としてアンモニア又は尿素を供給する手段であり、
前記水素供給手段が、前記脱硝剤供給手段から供給されるアンモニア又は尿素を原料として水素を生成する手段であることを特徴とする請求項3に記載の無触媒脱硝装置。
- [請求項5] 前記水素供給手段が、プラズマ反応器と、前記プラズマ反応器の内側に配置された状態で高電圧電源に接続されている高電圧電極と、前記プラズマ反応器の外側で前記高電圧電極と対向する位置に配置されている接地電極と、を備えており、
前記脱硝剤供給手段から供給されたアンモニア又は尿素を含むガスが、前記プラズマ反応器に導入されたとき、前記高電圧電源から供給

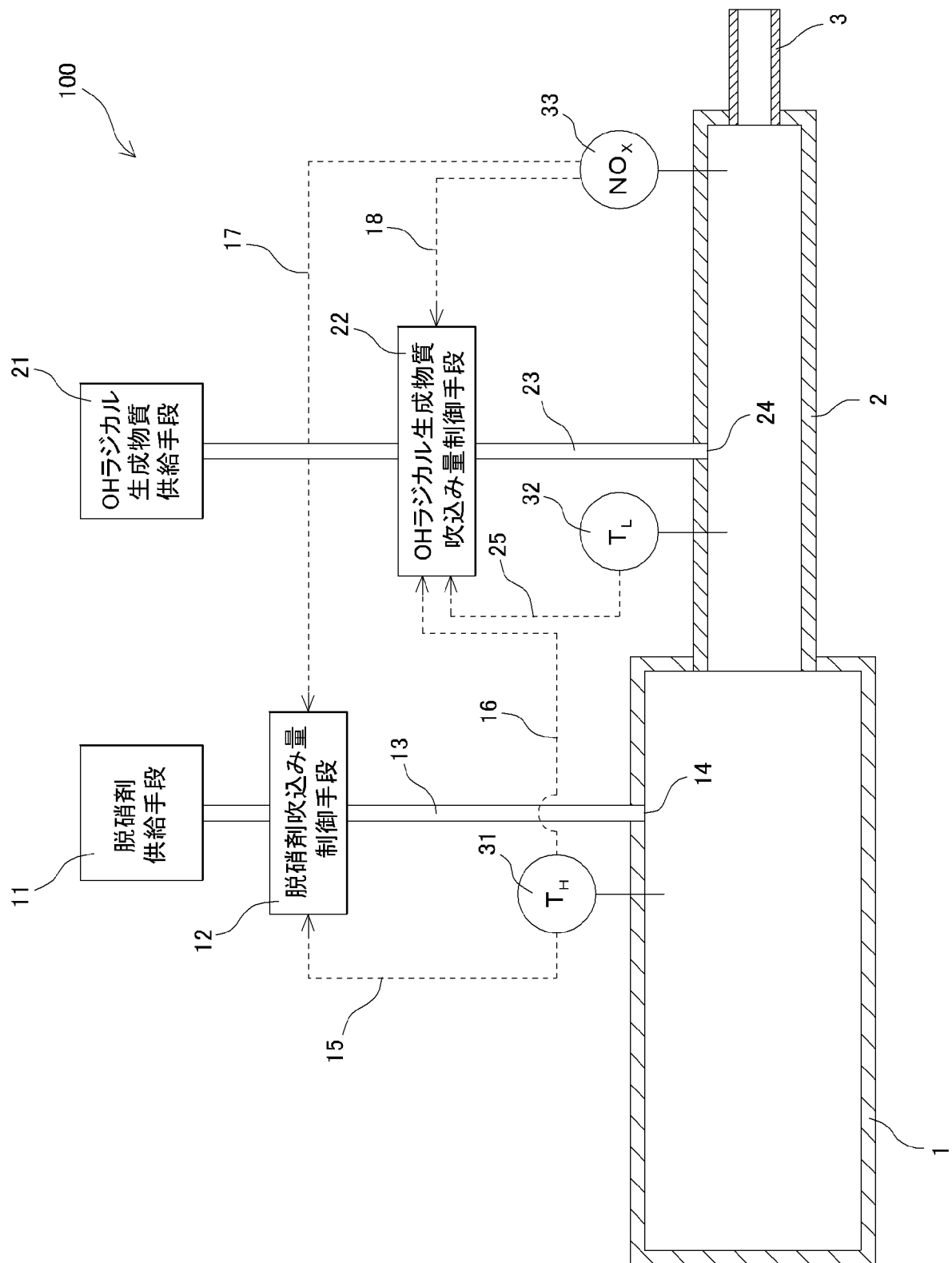
される電力によって前記高電圧電極と前記接地電極との間で放電し、前記ガスに含まれるアンモニア又は尿素をプラズマとすることによって水素を生成し、生成された水素が前記排気管に導入されることを特徴とする請求項4記載の無触媒脱硝装置。

[請求項6] 排ガス中の窒素酸化物を除去する無触媒脱硝方法であって、
800℃以上の排ガスに脱硝剤を供給して、第一の脱硝反応を行う第一の脱硝反応工程と、
前記第一の脱硝反応が行われた500℃以上800℃以下の排ガスにOHラジカル生成物質を供給して第二の脱硝反応を行う第二の脱硝反応工程と、
を備えていることを特徴とする無触媒脱硝方法。

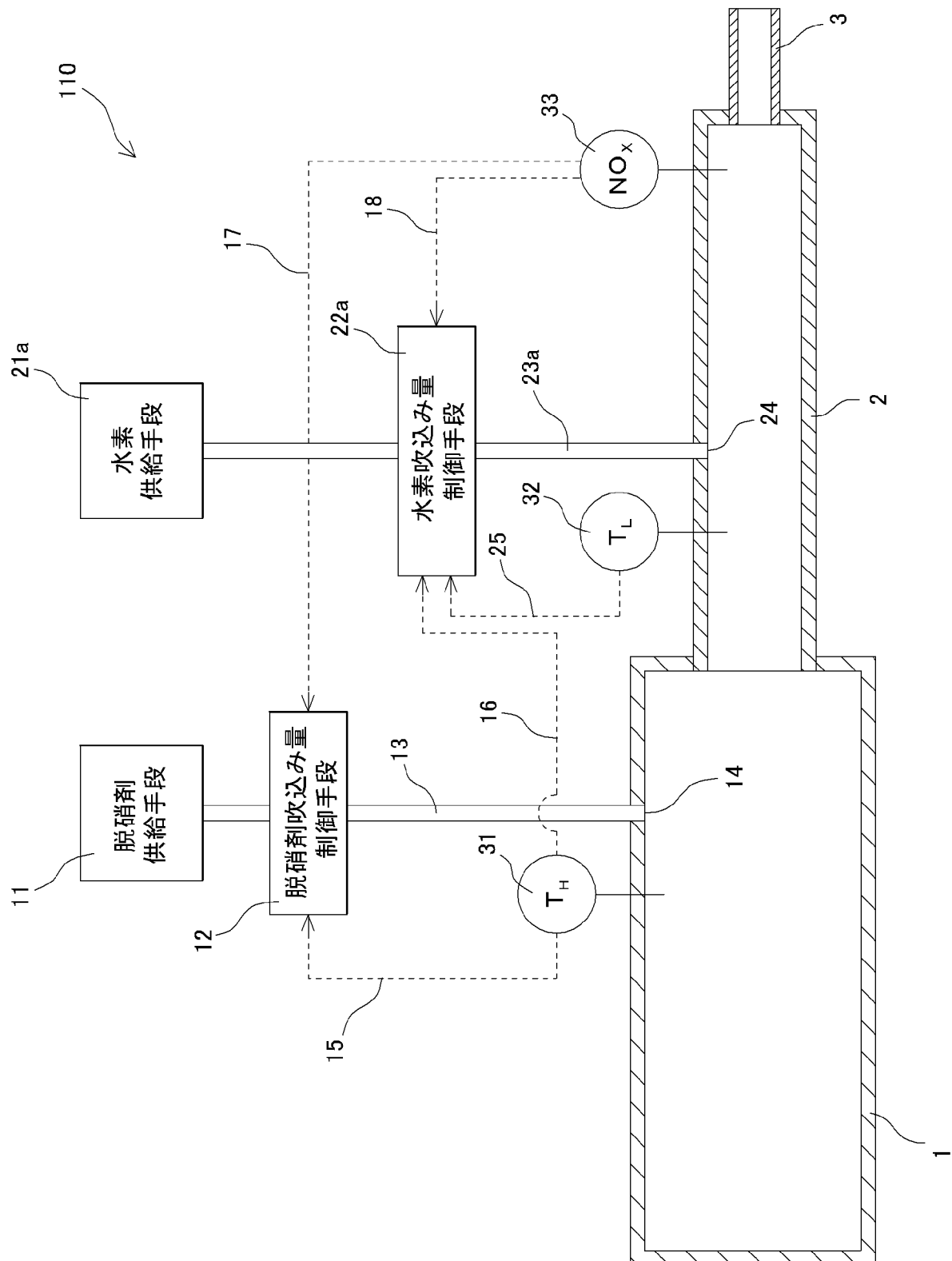
[請求項7] 前記第二の脱硝反応工程で供給する前記水素ガスの吹込み量を、前記第一の脱硝反応工程の温度と、前記第二の脱硝反応工程の温度と、排気される排ガスに含まれる窒素酸化物の濃度と、によって制御することを特徴とする請求項6に記載の無触媒脱硝方法。

[請求項8] 排ガス中の窒素酸化物を除去する無触媒脱硝装置であって、
燃焼室と、
前記燃焼室と排気口との間に設けられる排気管と、
脱硝剤を供給する脱硝剤供給手段と、
OHラジカル生成物質を供給するOHラジカル生成物質供給手段と、
、
排気管の上流側に前記脱硝剤供給手段が連通している脱硝剤吹込み口と、
排気管の下流側に前記OHラジカル生成物質供給手段が連通しているOHラジカル生成物質吹込み口と、
を備えていることを特徴とする無触媒脱硝装置。

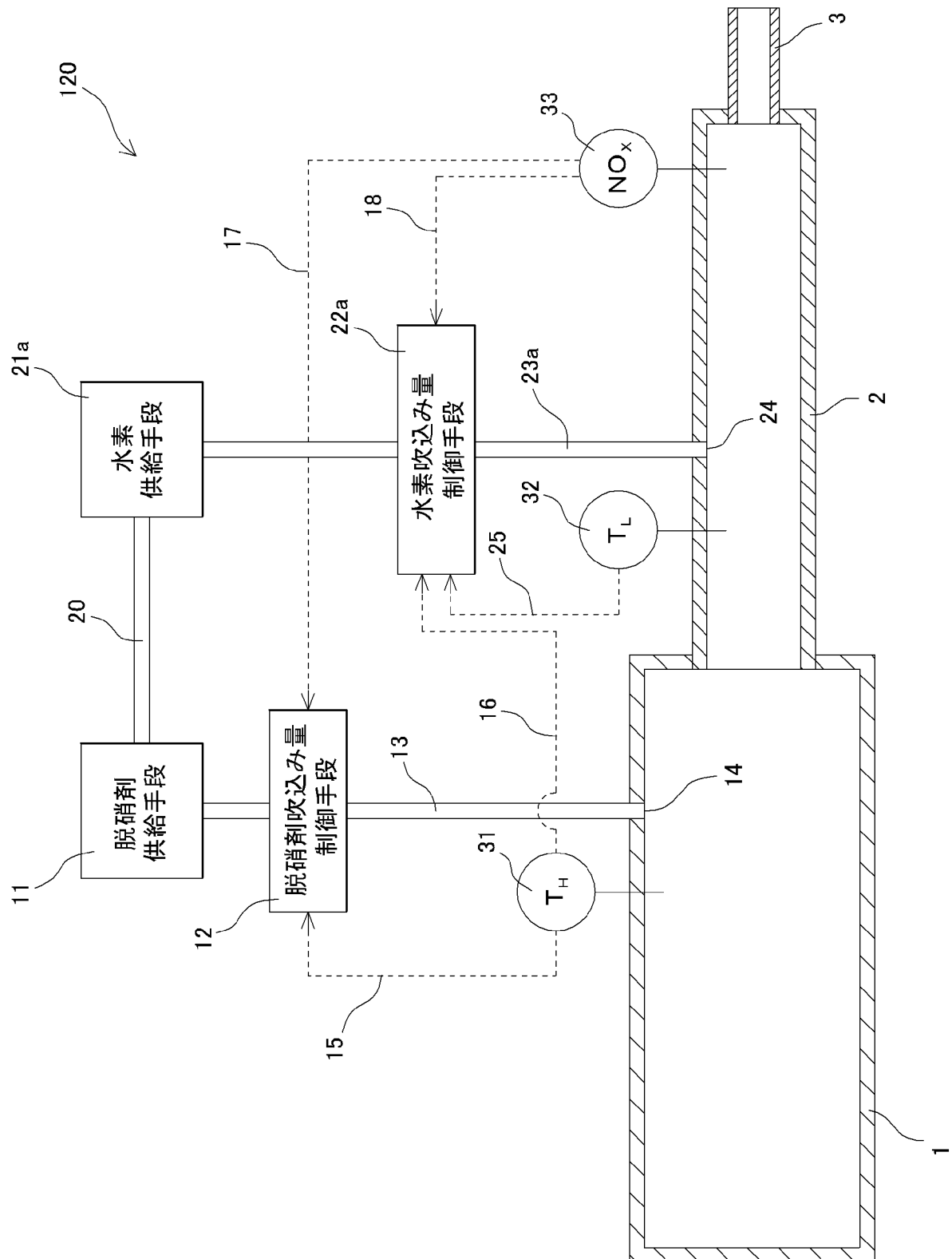
[図1]



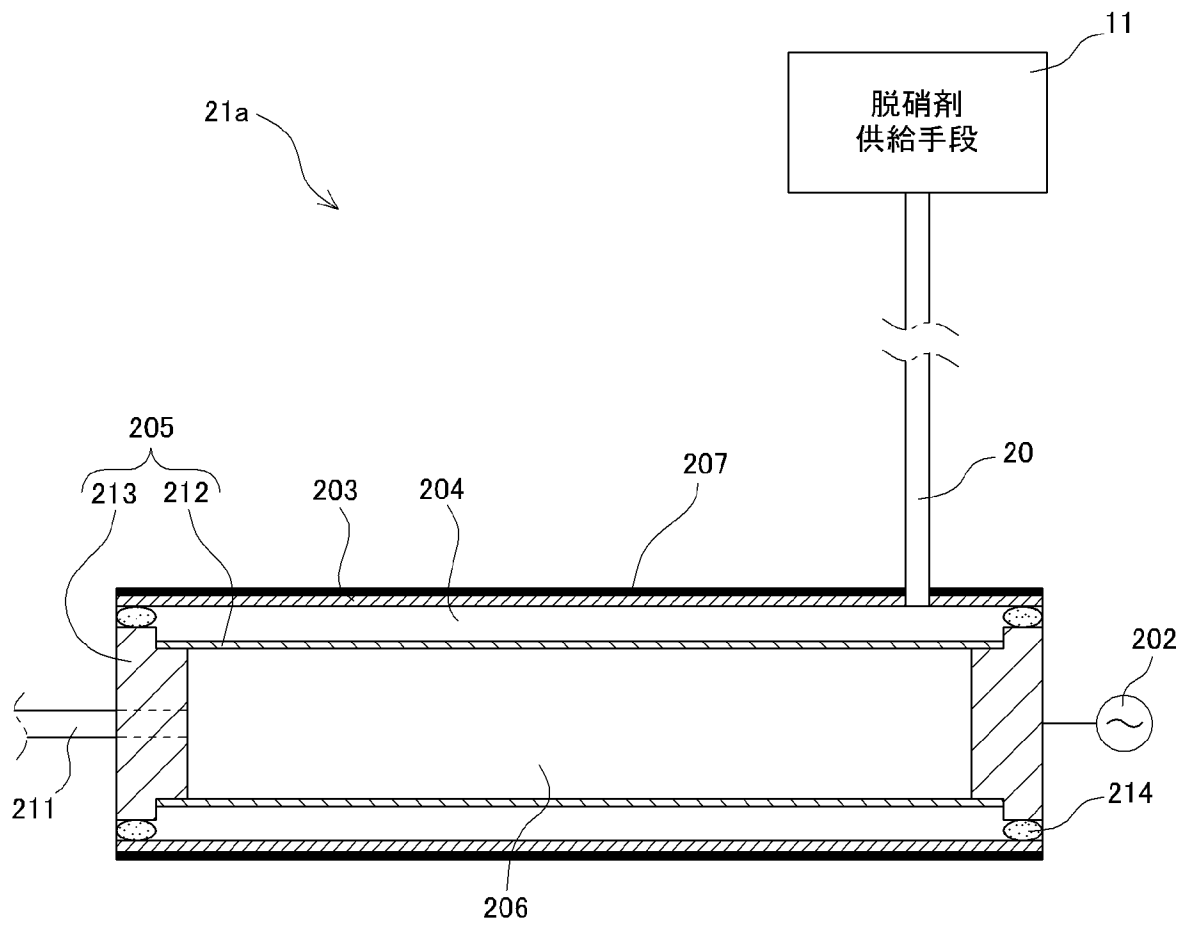
[図2]



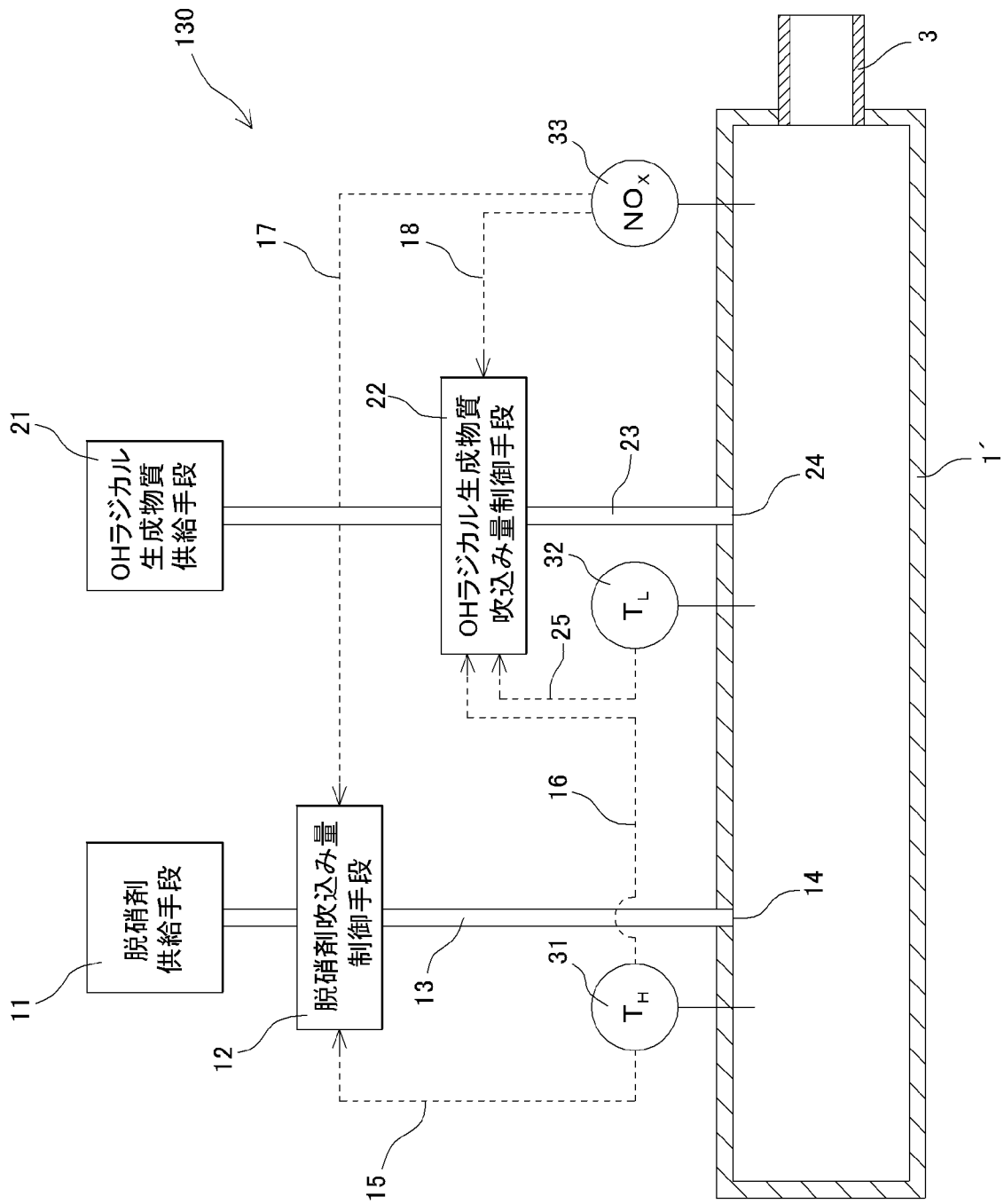
[図3]



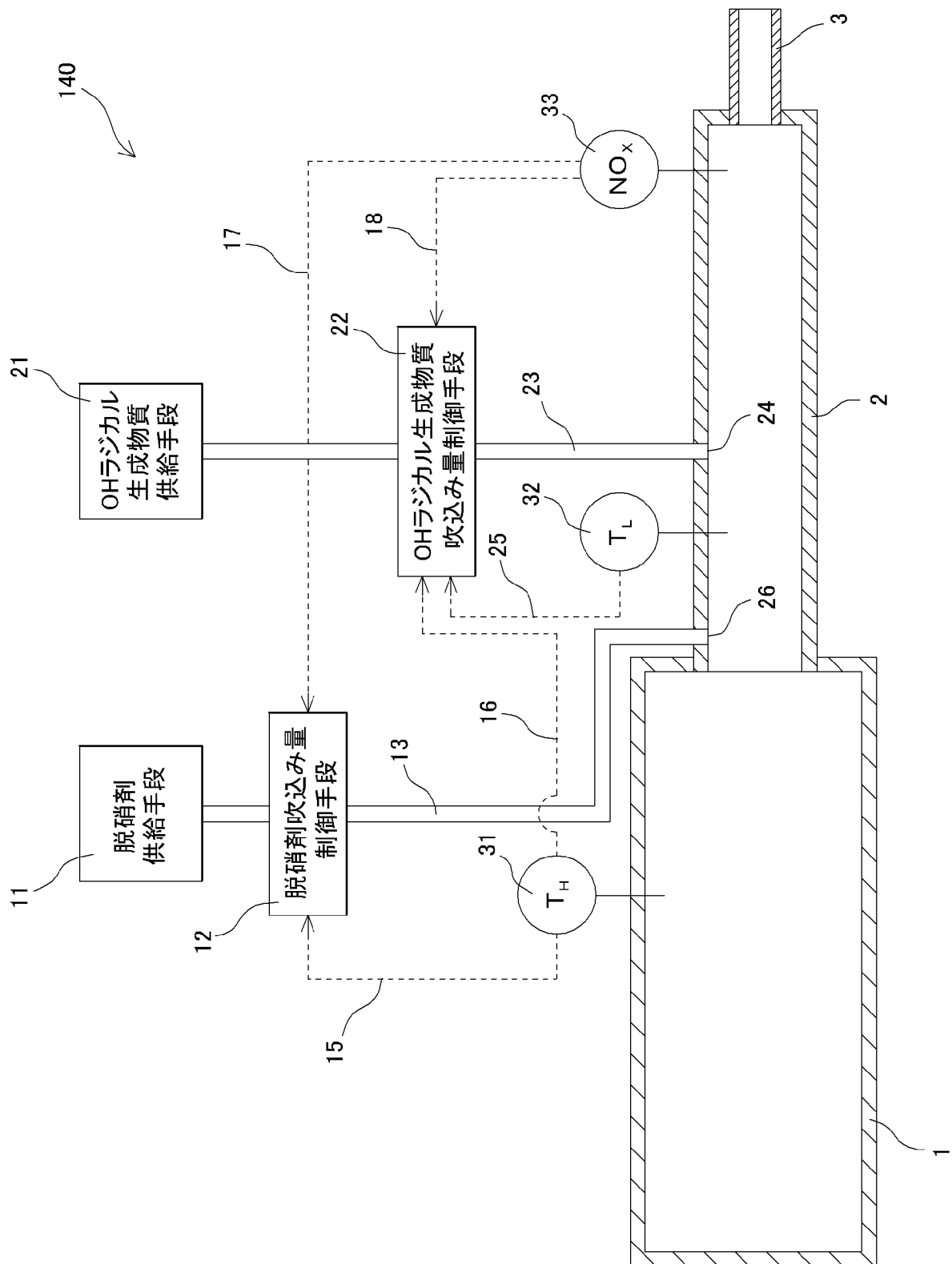
[図4]



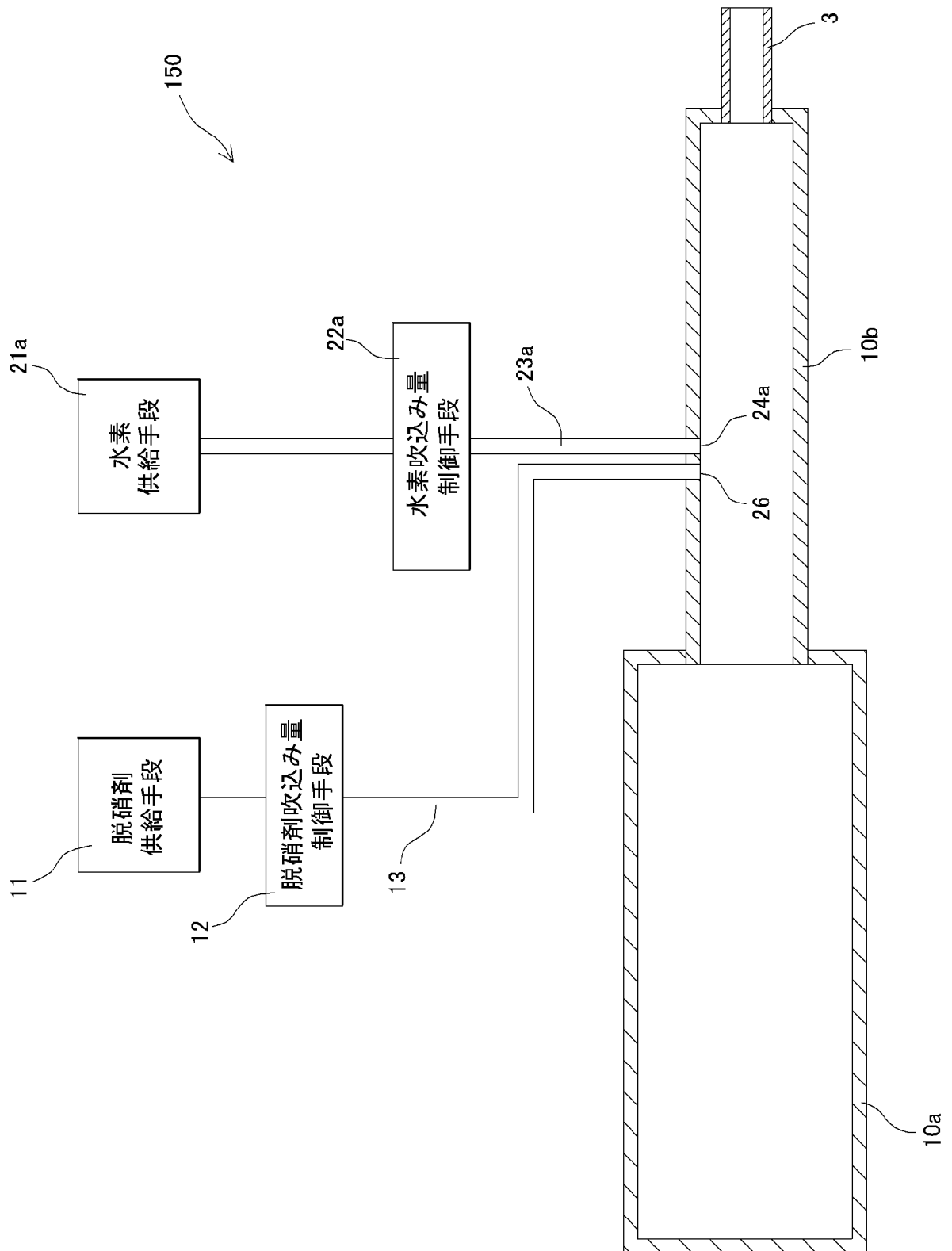
[図5]



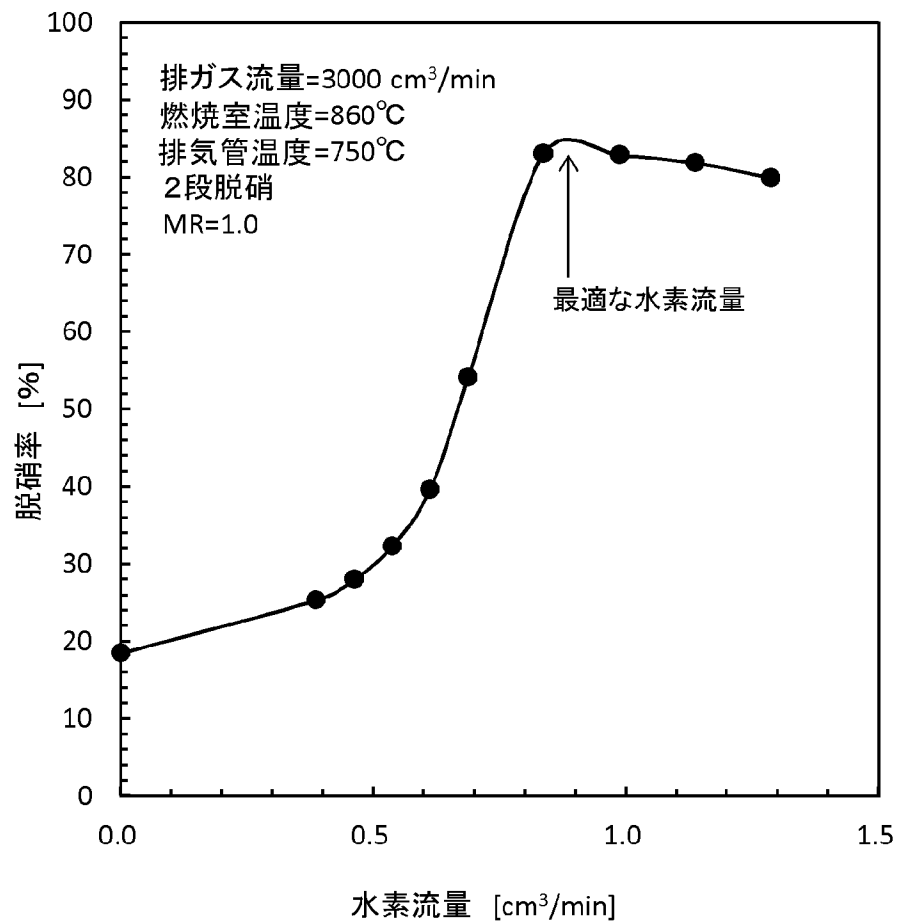
[図6]



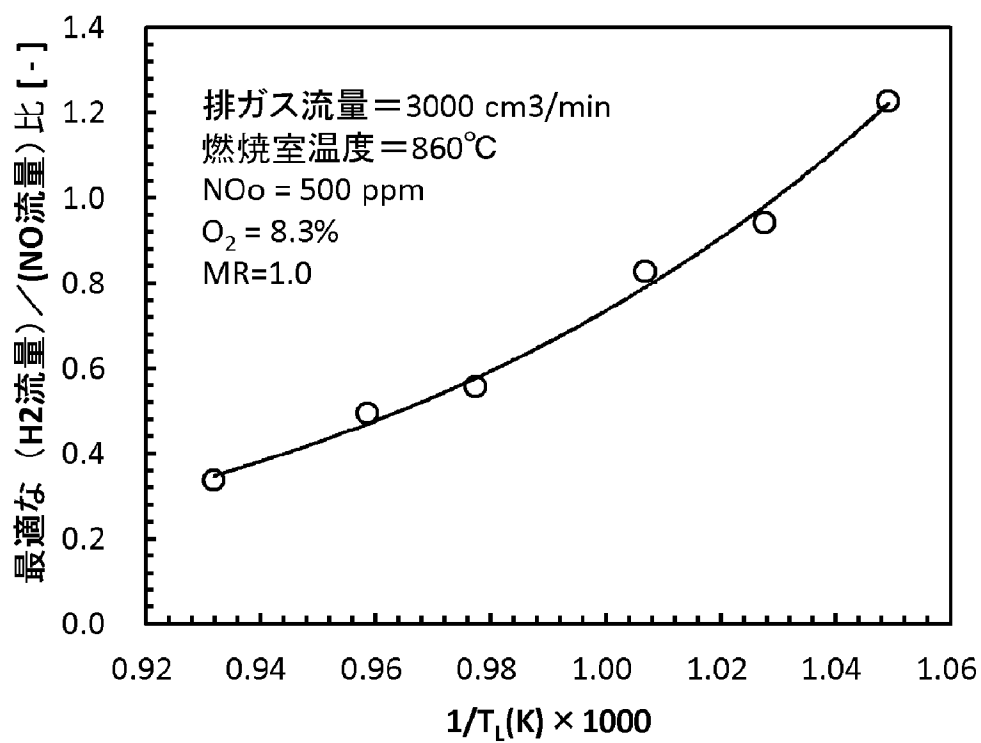
[図7]



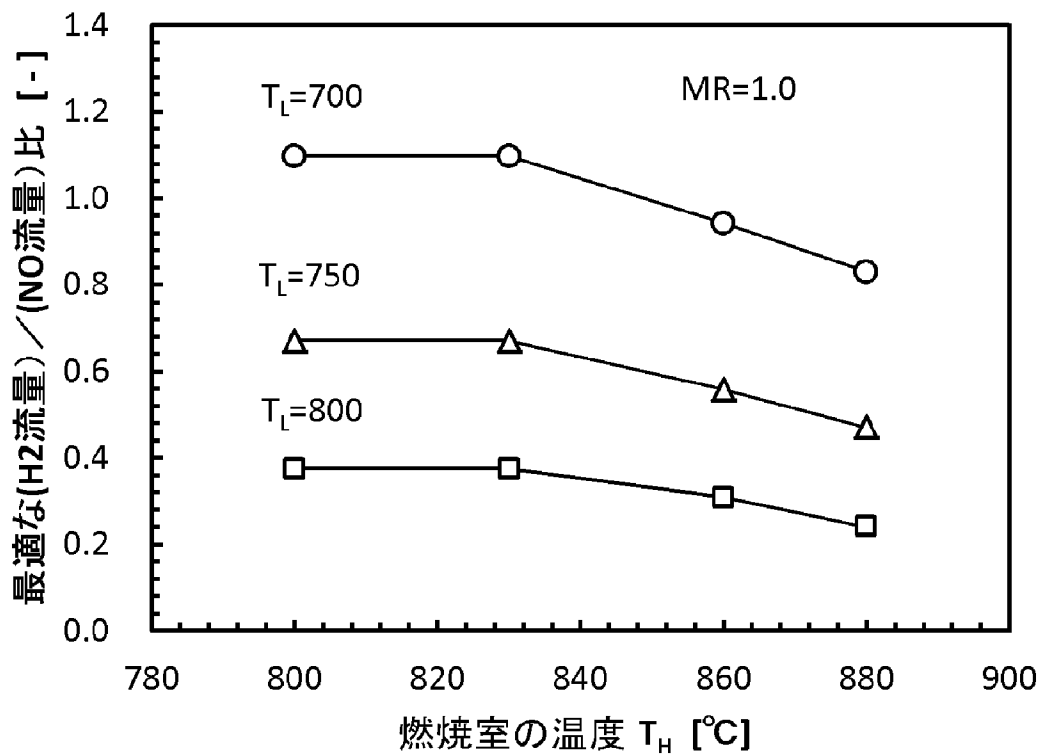
[図8]



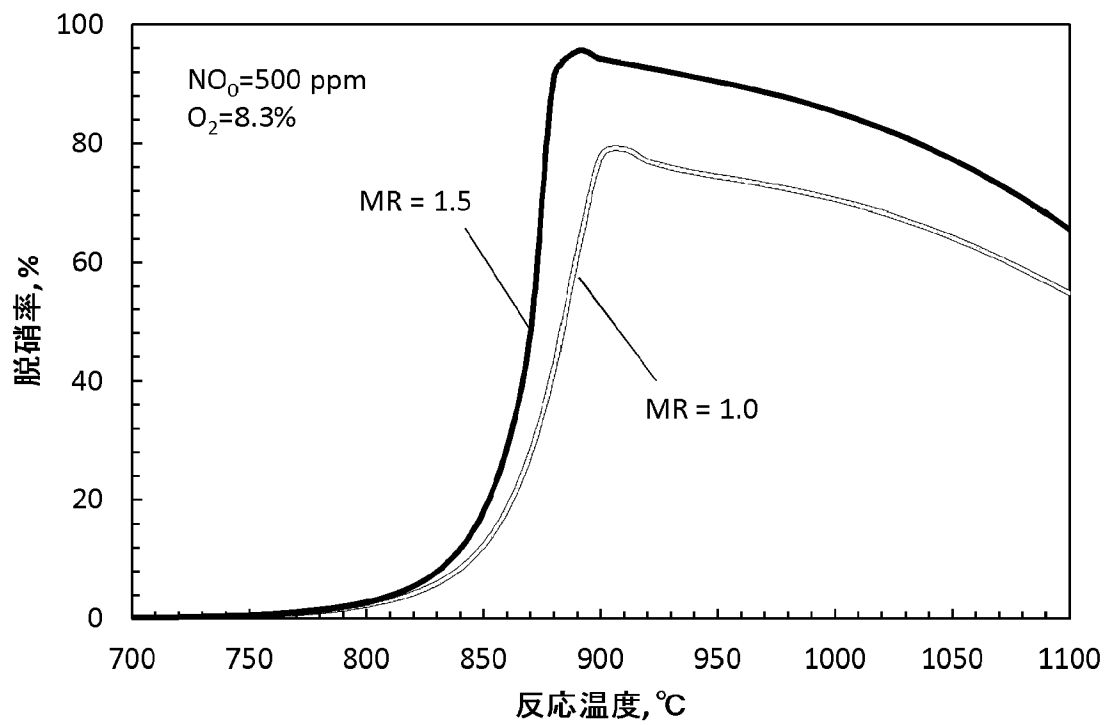
[図9]



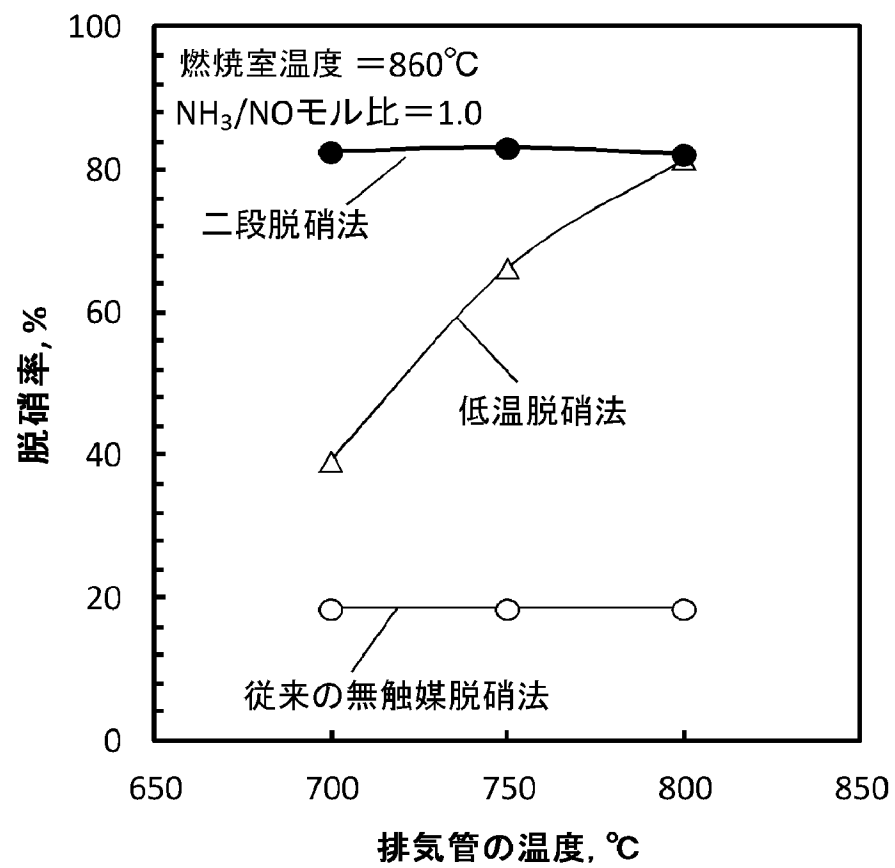
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/078877

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D53/56(2006.01)i, F23G7/06(2006.01)i, F23J7/00(2006.01)i, F23J15/00(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)

B01D53/34

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

JSTPlus/JST7580 (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 A	JP 53-83971 A (Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), 24 July 1978 (24.07.1978), page 2, lower left column to page 7, upper left column; drawings (Family: none)	1-4, 6, 8 5 7
X A	JP 52-130473 A (Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), 01 November 1977 (01.11.1977), fig. 1; page 2, upper right column to page 4, upper right column (Family: none)	1-3, 6, 8 4, 5, 7

☒ 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
03 February 2015 (03.02.15)Date of mailing of the international search report
17 February 2015 (17.02.15)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/JP2014/078877

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 1-127028 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 19 May 1989 (19.05.1989), fig. 1; table 1; page 3 (Family: none)	1, 3, 8 2, 4, 5-7
X	JP 53-146968 A (Hitachi, Ltd.), 21 December 1978 (21.12.1978), entire text; all drawings (Family: none)	1, 2, 6, 8
X	JP 53-146262 A (Hitachi, Ltd.), 20 December 1978 (20.12.1978), entire text; all drawings (Family: none)	1, 8
X	JP 53-144457 A (Hitachi, Ltd.), 15 December 1978 (15.12.1978), entire text; all drawings (Family: none)	1, 8
X	JP 54-56976 A (Hitachi, Ltd.), 08 May 1979 (08.05.1979), entire text; all drawings (Family: none)	1, 8
X	JP 63-28430 A (Hitachi, Ltd.), 06 February 1988 (06.02.1988), entire text; all drawings & GB 2192624 A	1, 8
Y	Shinji KANBARA et al., "Pulse Plasma ni yoru Suiso Carrier kara no Mushokubai Suiso Seizo", The Japan Society of Mechanical Engineers, Proceedings of Thermal Engineering Conference, 16 November 2012 (16.11.2012), vol.2012, pages 439 to 440	5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D53/56(2006.01)i, F23G7/06(2006.01)i, F23J7/00(2006.01)i, F23J15/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D53/34

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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(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 A	JP 53-83971 A（三菱化成工業株式会社）1978.07.24, 第2頁左下欄-第7頁左上欄, 図面（ファミリーなし）	1-4, 6, 8 5 7
X A	JP 52-130473 A（三菱化成工業株式会社）1977.11.01, 第1図, 第2頁右上欄-第4頁右上欄（ファミリーなし）	1-3, 6, 8 4, 5, 7
X A	JP 1-127028 A（三菱重工業株式会社）1989.05.19, 第1図, 第1表, 第3頁（ファミリーなし）	1, 3, 8 2, 4, 5-7

☒ 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

0 3 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

山本 吾一

4 Q

3 1 2 8

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 53-146968 A (株式会社日立製作所) 1978. 12. 21, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1, 2, 6, 8
X	JP 53-146262 A (株式会社日立製作所) 1978. 12. 20, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1, 8
X	JP 53-144457 A (株式会社日立製作所) 1978. 12. 15, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1, 8
X	JP 54-56976 A (株式会社日立製作所) 1979. 05. 08, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1, 8
X	JP 63-28430 A (株式会社日立製作所) 1988. 02. 06, 全文, 全図 & GB 2192624 A	1, 8
Y	神原信志他, パルスプラズマによる水素キャリアからの無触媒水素 製造, 日本機械学会熱工学コンファレンス講演論文集, 2012. 11. 16, Vol. 2012, p. 439-440	5