

(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2014-519972  
(P2014-519972A)

(43) 公表日 平成26年8月21日(2014.8.21)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B01J 23/30 (2006.01)</b>	B01J 23/30 A	4D048
<b>B01D 53/94 (2006.01)</b>	B01D 53/36 I02D	4G169
<b>B01J 37/08 (2006.01)</b>	B01J 37/08 ZAB	
<b>B01J 23/34 (2006.01)</b>	B01J 23/34 A	
<b>B01J 37/02 (2006.01)</b>	B01J 37/02 I01D	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-513021 (P2014-513021)  
 (86) (22) 出願日 平成23年9月23日 (2011. 9. 23)  
 (85) 翻訳文提出日 平成26年1月30日 (2014. 1. 30)  
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2011/001617  
 (87) 国際公開番号 WO2012/162864  
 (87) 国際公開日 平成24年12月6日 (2012. 12. 6)  
 (31) 優先権主張番号 201110149575.6  
 (32) 優先日 平成23年6月3日 (2011. 6. 3)  
 (33) 優先権主張国 中国 (CN)

(71) 出願人 513304127  
 インスティテュート オブ プロセス エンジニアリング, チャイニーズ アカデミー オブ サイエンス  
 INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES  
 中華人民共和国、北京市 100190、ハイデン ディストリクト、チュンカンクン、ペイ エアー チャオ ナンバー1  
 (74) 代理人 100129425  
 弁理士 小川 護晃  
 (74) 代理人 100099623  
 弁理士 奥山 尚一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面堆積型ハニカム状排煙脱硝触媒及びその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、石炭焼きボイラー排煙処理の環境保護分野に関し、具体的には、表面堆積型ハニカム状排煙脱硝触媒及びその製造方法に関する。前記触媒は、粘土、石炭灰又はスラグを基質とするハニカム状骨格を備え、TiO<sub>2</sub>を活性担体とし、WO<sub>3</sub>及びV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は活性成分としてTiO<sub>2</sub>活性担体に担持されて前記ハニカム状骨格に均一に分布され、重量%で、60~80%の粘土、石炭灰又はスラグと、13~33%のTiO<sub>2</sub>と、1~5%のWO<sub>3</sub>と、0.1~2%のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とを含む。燃烧型遷移担体の転移方式により触媒ナノ粒子が成形触媒の細孔及び外表面での十分な分散化を実現し、活性成分の利用率と触媒活性を大幅に向上させる。

【選択図】 図1

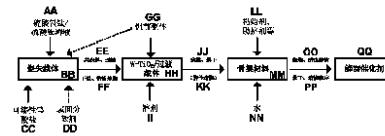


図1 / Fig. 1

- AA Titanium oxy-sulfate solution
- BB Burn-loss type carrier
- CC Soluble tungstate
- DD Surface dispersant
- EE Co-hydrolysis, filtration
- FF Drying, inert calcination
- GG Vanadium precursor
- HH W-TiO<sub>2</sub> transition carrier
- II Solvent
- JJ Loading, drying
- KK (Inert calcination)
- LL Binding agent, extrusion aid, etc.
- MM Aggregate material
- NN Water
- OO Mixing, extruding honeycombs
- PP Drying, calcination procedures
- QQ Honeycomb catalyst

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

表面堆積型八ニカム状排煙脱硝触媒であって、前記触媒は、粘土、石炭灰又はスラグを基質とする八ニカム状骨格を備え、 $TiO_2$ を活性担体とし、 $WO_3$ 及び $V_2O_5$ は活性成分として $TiO_2$ 活性担体に担持されて前記八ニカム状骨格に均一に分布され、重量%で、60~80%の粘土、石炭灰又はスラグと、13~33%の $TiO_2$ と、1~5%の $WO_3$ と、0.1~2%の $V_2O_5$ とを含むことを特徴とする表面堆積型八ニカム状排煙脱硝触媒。

## 【請求項 2】

前記触媒は、1~10%のガラス繊維を成形補助剤として備えることを特徴とする請求項 1 に記載の表面堆積型八ニカム状排煙脱硝触媒。

10

## 【請求項 3】

前記粘土はベントナイト、カオリン、活性白土であり、骨格材料におけるアルカリ金属及びアルカリ土類金属酸化物含有量は2%より少なく、粒径網目サイズは10~100nmであることを特徴とする請求項 1 に記載の表面堆積型八ニカム状排煙脱硝触媒。

## 【請求項 4】

表面堆積型八ニカム状排煙脱硝触媒の製造方法であって、

(1)  $V_2O_5$ - $WO_3$ - $TiO_2$ -遷移担体の複合触媒の製造

(1-1) 界面活性剤を含有するチタン源前駆体溶液を製造し、その濃度を0.1~5mol/Lとし、溶液での界面活性剤含有量を1~5wt%とすること、

(1-2) ステップ(1-1)のチタン源前駆体溶液に燃焼型担体を添加し、90~150 で1~2h攪拌し、チタン源前駆体は多孔性担体の表面および内孔に拡散して核生成し、得られた $TiO_2$ と担体の質量比を1:1~10とすること、

20

(1-3) ステップ(1-2)の溶液へタングステン源塩前駆体とバナジウム源前駆体を添加し、90~150 で1~10h攪拌し続け、加水分解を発生させ、 $V_2O_5$ 担持量を $TiO_2$ 質量分の1~5%として、 $WO_3$ 担持量を $TiO_2$ 質量分の1~10%として、固液分離させ、得られたサンプルを乾燥させ、さらに不活性雰囲気中で焼成し、 $V_2O_5$ - $WO_3$ - $TiO_2$ -遷移担体の複合触媒を取得すること、又は、

(1-3) ステップ(1-2)の溶液へタングステン源塩前駆体を添加し90~150 で1~10h攪拌反応させ、加水分解を発生させ、 $WO_3$ 担持量を $TiO_2$ 質量分の1~10%として、固液分離させ、得られたサンプルを乾燥させ、さらに不活性雰囲気中で焼成し、 $WO_3$ - $TiO_2$ -遷移担体の複合担体を取得すること、

30

(1-4) ステップ(1-3)における $WO_3$ - $TiO_2$ -遷移担体の複合担体をバナジウム源前駆体の溶液に添加し、20~100 で1~6h置き、加水分解させ、 $V_2O_5$ 担持量を $TiO_2$ 質量分の1~5%として、固液分離させ、得られたサンプルを乾燥させ、不活性雰囲気中で焼成し、 $V_2O_5$ - $WO_3$ - $TiO_2$ -遷移担体の複合触媒を取得すること、

(2) 表面堆積型八ニカム状排煙脱硝触媒の製造

ステップ(1)で得られた $V_2O_5$ - $WO_3$ - $TiO_2$ -遷移担体の複合触媒を成形補助剤、低価な骨格材料と乾燥混合させ、水を加えて均一に混合して、混練し、押出して八ニカム体を製造し、得られた八ニカム体を室温で乾燥し、プログラムで昇温して焼成し、重量%で、60~80%の骨格材料、10~50%の $TiO_2$ 、1~5%の $WO_3$ 及び0.1~2%の $V_2O_5$ を含む表面堆積型八ニカム状排煙脱硝触媒を取得すること、

40

を含むことを特徴とする表面堆積型八ニカム状排煙脱硝触媒の製造方法。

## 【請求項 5】

前記チタン源前駆体は、チタニア、硫酸チタン、硫酸チタニル、チタン酸エステル及びメタチタン酸のうち一種以上を含み、

タングステン源前駆体は、タングステン(V)エトキシド、パラタングステン酸、メタタングステン酸アンモニウム及びパラタングステン酸アンモニウムのうち一種以上を含み、

バナジウム源は、五酸化バナジウム、バナジウム(IV)アセチルアセトナート、メタバジン酸アンモニウム、シュウ酸バナジウム及び硫酸バナジルのうち一種又は二種を含み、

前記成形補助剤はガラス繊維であることを特徴とする請求項 4 に記載の表面堆積型八ニ

50

カム状排煙脱硝触媒の製造方法。

【請求項 6】

前記チタン源前駆体は、硫酸チタニル、硫酸チタン及びチタン酸エステルのうち的一种以上であり、

タングステン源前駆体は、メタタングステン酸アンモニウム、タングステン(V)エトキシド及びタングステン酸ナトリウムのうち的一种以上であり、

前記ステップ(1-3)において、タングステン源前駆体を添加し、タングステンとTiO<sub>2</sub>の質量比は、0.01~0.1であることを特徴とする請求項5に記載の表面堆積型八ニカム状排煙脱硝触媒の製造方法。

【請求項 7】

前記ステップ(1-2)において、燃焼型多孔性材料は、活性炭、カーボンブラック、砂糖、澱粉、泥炭、セミコークス、多孔性高分子樹脂又はミクロスフェアであることを特徴とする請求項4に記載の表面堆積型八ニカム状排煙脱硝触媒の製造方法。

【請求項 8】

チタン源前駆体溶液、タングステン源前駆体溶液、タングステン源前駆体溶液の溶剤は、水、エタノール、石油エーテル及びトルエンのうち的一种以上であることを特徴とする請求項4に記載の表面堆積型八ニカム状排煙脱硝触媒の製造方法。

【請求項 9】

前記ステップ(2)において、添加した水分の含有量は20~60wt%であり、

前記ステップ(2)において、乾燥過程は、50~150 で乾燥した後、空気雰囲気を、1~60 /minで500~700 までプログラム昇温し、1~10時間焼成することを特徴とする請求項4に記載の表面堆積型八ニカム状排煙脱硝触媒の製造方法。

【請求項 10】

前記ステップ(1-3)において、タングステン源前駆体を添加し、タングステンとTiO<sub>2</sub>の質量比は0.01~0.1であることを特徴とする請求項4に記載の表面堆積型八ニカム状排煙脱硝触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、石炭焚きボイラー排煙処理の環境保護分野に関し、具体的には、本発明は表面堆積型八ニカム状排煙脱硝触媒及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

窒素酸化物は、酸性雨、光化学スモッグなどの地球環境を破壊するなどの一連の問題を引き起こす主要な大気汚染物質の一つであり、現在の大気環境保護での重点及び難点である。我が国の大気汚染物質における90%以上の窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)は化石燃料(例えば石炭、石油、天然ガス等)の燃焼過程からのものであり、そのうち70%が石炭の燃焼からのものであり、火力発電及び各種の工業用ボイラー、キルン用石炭は全国の燃料用石炭の70%以上を占めており、このため、人為的なNO<sub>x</sub>排出の主要な由来は火力発電所及び各種の石炭工業用ボイラー、キルンである。石炭工業用ボイラー、キルンに対する排煙NO<sub>x</sub>排出抑制技術はまだ未成熟であるので、2004年1月から実施した単台65t/h以上の発電用ボイラーに適用する『火力発電所の大気汚染物質の排出標準』(GB13223-2003)により、火力発電所NO<sub>x</sub>の最大許容排出濃度に対して厳しい標準規定が設けられた。2011年の全国両会で通過した「十二五」計画概説において、窒素酸化物の排出削減は拘束力のある目標に含まれる。燃料用石炭排煙の脱硝は、「十二五」期間に国家の火力発電所の汚染物排出を抑制する重点分野である。

【0003】

アンモニアガスの窒素酸化物に対する選択接触還元(SCR)は、現在の最も重要な排煙脱硝方法の一つである。95%の排煙脱硝は該方法を採用し、その主要な反応方程式は、

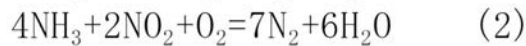
10

20

30

40

【数 1】



であり、該技術の核心は効率的な脱硝触媒の開発にある。現在、我が国は技術の導入と自身の革新により、基本的な中温バナジウムタングステンチタン配合物触媒の製造方法をすでに習得し、その産量はすでに、我が国の現段階での重点領域である発電所ボイラー排煙脱硝の需求を満足することができる。このような触媒はバナジウムタングステンチタン酸化物からなり、その質量分は約80%以上を占めて、触媒のコストが高い。

10

【0004】

また、中国には石炭発電所のボイラーの他、大量の工業燃焼デバイスがあり、50万台以上の工業用ボイラーと、18万台の各種の焼成キルンと、年間1.6億トンの石炭を消費するセメントロータリーキルンと、年7000万トンの石炭を消費する焼結機などの工業用石炭デバイスが含まれる。工業燃焼デバイスは石炭発電所ボイラーと異なり、1)ボイラー容量は常に100MWよりも小さく、SCR脱硝工程と触媒を実装するコストが高く、NO<sub>x</sub>を50mg以下に抑制し、75MWの給熱ボイラーのSCR脱硝触媒の消費は200元/hほど(触媒の使用寿命を3年として計算する)であり、2)空気予熱器とエコノマイザの間での排煙温度が石炭発電所ボイラーの排煙温度(300~400)よりも低く、常に250~350の間であり、従来の中温脱硝触媒を採用して脱硝を行うことに適合しておらず、3)工業用ボイラーは常に固定床、移動床又はチェーン炉を採用し、その塵粒子が小さくて且つ含有量が低い(<10g/m<sup>3</sup>)という特徴を有する。環境保護意識が高まるに従って、工業用ボイラー燃焼排煙のNO<sub>x</sub>の排出に対する抑制標準は次第に確立され、且つ厳しくなっている。

20

【0005】

このため、以上の状況に鑑みて、我が国は、低価であると同時に、石炭発電所ボイラー排煙と中小型工業燃焼デバイス排煙の脱硝に適用するSCR触媒を開発することを緊急に必要とする。

【0006】

前世紀の90年代以来、国内外の学者は貴金属、金属酸化物、ゼオライト及び炭素ベース材料のSCR触媒に対して大量の研究を行い、次第にバナジウムとマンガンを活性金属とする脱硝SCR触媒システムを形成し、例えば、中国特許出願第200910077934.4号、200910087773.7号及び200810020426.8号に開示した触媒は、いずれも良好な低温活性を有するが、SO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oが同時に存在する際(燃料用石炭排煙環境)、容易に不活性化する。人々も低価な材料を採用して脱硝触媒の基体とし、例えば、中国特許出願第201010100867.6号、201010523591.2号及び200810112624.7号には、スラグに接着剤を添加して押出することを採用して八ニカム触媒を製造し、脱硝処理を行うことが提出されている。Yang R. T.などは、ベントナイトに対してチタン支柱化をした後に脱硝触媒を製造する方法を提出しており、7重量%(wt%)のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>担持量のうえに、より良い中温活性を取得した。しかし、これらの特許の製造方法はいずれも触媒活性成分と活性担体の間の結合を保証することができず、このため、触媒活性が低くなり、且つ価格が高いことになる。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の一つの目的は、表面堆積型八ニカム状排煙脱硝触媒を提供することである。

本発明のもう一つの目的は、表面堆積型八ニカム状排煙脱硝触媒の製造方法である。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の表面堆積型八ニカム状排煙脱硝触媒によれば、前記触媒は粘土、石炭灰又はスラグを基質とする八ニカム状骨格を備え、TiO<sub>2</sub>を活性担体とし、WO<sub>3</sub>とV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は活性成分としてTiO<sub>2</sub>活性担体に担持されて均一に前記八ニカム状骨格に分布され、それは、重量含有

50

量で、60～80%の粘土、石炭灰又はスラグ、13～33%の $\text{TiO}_2$ 、1～5%の $\text{WO}_3$ 及び0.1～2%の $\text{V}_2\text{O}_5$ を含む。

【0009】

本発明の触媒は、遷移金属の酸化物をさらに含んでもよく、マンガン、鉄、コバルト、ニオブ、セリウムなどを含み、活性成分の分散と安定を促進する機能を奏することができ、良好な効果を有する。

【0010】

本発明の表面堆積型ハニカム状排煙脱硝触媒によれば、前記触媒は、成形補助剤として1～10%のガラス繊維を含む。

【0011】

本発明の表面堆積型ハニカム状排煙脱硝触媒によれば、前記粘土はベントナイト、カオリン、活性白土であり、粘土中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属酸化物の含有量は2%より少なく、粒径網目サイズは10～100nmである。

【0012】

本発明の表面堆積型ハニカム状排煙脱硝触媒の製造方法によれば、前記方法は、以下のステップを含む。

(1)  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3$ - $\text{TiO}_2$ -遷移担体の複合触媒の製造

(1-1) 界面活性剤を含有するチタン源前駆体溶液を製造し、その濃度を0.1～5mol/Lとし、溶液での界面活性剤の含有量を1～5wt%とすること。

(1-2) ステップ(1-1)のチタン源前駆体溶液に燃焼型担体を添加し、90～150℃で1～2時間(h)攪拌反応させ、チタン源前駆体は、多孔性担体の表面および内孔に拡散して核生成し、得られた $\text{TiO}_2$ と担体の質量比を1:1～10とすること。

(1-3) ステップ(1-2)の溶液にタングステン源塩前駆体とバナジウム源前駆体を添加し、90～150℃で1～10h攪拌反応させ、加水分解を発生させ、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 担持量を $\text{TiO}_2$ 質量分の1～5%とし、 $\text{WO}_3$ 担持量を $\text{TiO}_2$ 質量分の1～10%として、固液分離させ、得られたサンプルを乾燥させて不活性雰囲気中で焼成し、 $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3$ - $\text{TiO}_2$ -遷移担体の複合触媒を取得すること、又は、

(1-3) ステップ(1-2)の溶液中にタングステン源塩前駆体を添加し、タングステンと $\text{TiO}_2$ の質量比を0.01～0.1とし、90～150℃で1～10h攪拌反応させ、加水分解を発生させ、 $\text{WO}_3$ 担持量を $\text{TiO}_2$ 質量分の1～10%とし、固液分離させ、得られたサンプルを乾燥させ、さらに不活性雰囲気中で焼成し、 $\text{WO}_3$ - $\text{TiO}_2$ -遷移担体の複合担体を取得すること。

(1-4) ステップ(1-3)での $\text{WO}_3$ - $\text{TiO}_2$ -遷移担体の複合担体をバナジウム源前駆体の溶液に添加し、20～100℃で1～6h攪拌反応させ、加水分解させ、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 担持量を $\text{TiO}_2$ 質量分の1～5%として、固液分離させ、得られたサンプルを乾燥させ、不活性雰囲気中で焼成し、 $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3$ - $\text{TiO}_2$ -遷移担体の複合触媒を取得すること。

(2) 表面堆積型ハニカム状排煙脱硝触媒の製造

ステップ(1)で得られた $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3$ - $\text{TiO}_2$ -遷移担体の複合触媒を成形補助剤、低価な媒体と乾燥混合し、水を加えて均一に混合して、混練し、押出してハニカム体を製造し、得られたハニカム体を室温に乾燥させ、プログラムで昇温して焼成し、重量%で、60～80%の低価な媒体、13～33%の $\text{TiO}_2$ 、1～5%の $\text{WO}_3$ 及び0.1～2%の $\text{V}_2\text{O}_5$ を含む表面堆積型ハニカム状排煙脱硝触媒を取得すること。

【0013】

本発明の表面堆積型ハニカム状排煙脱硝触媒の製造方法によれば、

前記チタン源前駆体は、チタニア、硫酸チタン、硫酸チタニル、チタン酸エステル及びメタチタン酸の中の一つ又は数種を含み、好ましくは硫酸チタニル、硫酸チタン及びチタン酸エステルのうち一種以上を含み、

タングステン源前駆体は、タングステン(V)エトキシド、パラタングステン酸、メタタングステン酸アンモニウム及びパラタングステン酸アンモニウムの中の一つ又は数種を含み、好ましくはメタタングステン酸アンモニウム、タングステン(V)エトキシド及びタングステン酸ナトリウムのうち一種以上を含み、

10

20

30

40

50

バナジウム源は五酸化バナジウム、バナジウム(IV)アセチルアセトナート、メタバナジン酸アンモニウム、シュウ酸バナジウム及び硫酸バナジルのうち一種又は二種を含む。

【0014】

本発明の表面堆積型ハニカム状排煙脱硝触媒の製造方法によれば、前記ステップ(1-2)において、燃焼型多孔性材料は、活性炭、砂糖、澱粉、泥炭、セミコークス又は多孔性高分子樹脂又はマイクロスフェアである。

【0015】

本発明の表面堆積型ハニカム状排煙脱硝触媒の製造方法によれば、チタン源前駆体溶液、タングステン源前駆体溶液、タングステン源前駆体溶液の溶剤は水、エタノール、石油エーテル及びトルエンのうち一種以上である。

【0016】

本発明の表面堆積型ハニカム状排煙脱硝触媒の製造方法によれば、前記ステップ(2)において、乾燥過程は、50~150 で乾燥させた後、空気雰囲気において1~60 /minで500~700 までプログラムで昇温し、1~10時間焼成する。

【0017】

本発明の石炭発電所ボイラーと工業石炭排煙の脱硝に適用する低価な脱硝触媒は、燃焼型遷移担体を選択して、ナノ触媒と、造孔剤である遷移担体の複合材料を製造し、骨格材料に添加して混練、成形、焼成して低価なハニカム脱硝触媒を製造する。該触媒の製造過程は、好ましくは、バナジウムバナジウムタングステン前駆体を採用することにより、移植(グラフト)反応を採用して触媒活性成分がTiO<sub>2</sub>表面での方向選択性担持を実現し、活性成分と触媒担体の間の相互作用を最大化し、且つ触媒ナノ粒子が成形触媒の細孔及び外表面での十分な分散性を実現し、活性成分の利用率と触媒活性が高くなる。該考え方を採用して開発した触媒は現在の商業触媒のコストを低減して、且つ触媒の使用温度と応用範囲を広くすることができる。

【0018】

本発明の一実施例により、該方法の具体的な製造過程は以下のステップを含む。

一、WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/遷移担体複合材料の製造：

(1) チタン源前駆体を溶解して、1~5%の表面分散剤を添加し、20~40 の条件で水溶液を形成する。

(2) チタン前駆体溶液に多孔性の燃焼型担体を添加し、1~2h温度を保持し、チタン前駆体を多孔性担体の表面および内孔に拡散して一回核生成し、理論生成したTiO<sub>2</sub>と担体の質量比は1:1~10:1である。

(3) 温度を90~150 まで昇温し、同時にタングステン酸塩前駆体を滴下し、チタン塩とタングステン酸塩を該温度で共に加水分解させ、多孔性担体の表面にメタチタン酸とWO<sub>3</sub>の混合物を形成する。

(4) ステップ(3)で得られたサンプルを濾過した後、50~110 で5~10h乾燥させ、300~500 の不活性雰囲気中で2~5h焼成してナノチタンタングステン粉末を含有する複合担体を取得する。

(5) 複合担体はタングステン酸塩焼成とチタン塩に等体積浸漬する方法で製造することもできる。

二、複合触媒V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/遷移担体の製造：

(1) 上記ステップで製造された複合担体をメタバナジン酸アンモニウム溶液に浸漬し、メタバナジン酸アンモニウム溶液のpH値を1~12に調整し、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>担持量はTiO<sub>2</sub>質量分の1~5%とする。

(2) 複合触媒は上記ステップで製造された複合担体を、有機バナジウム前駆体を選択使用して、異なる極性の溶剤を用いて、温度30~150 の条件で、3~10h移植反応してV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を担持する。

(3) 該ステップ二中のサブステップ(1)又は(2)で得られた複合触媒を50~100 で5~10h乾燥させ、200~400 の不活性雰囲気中で5~10h焼成して複合触媒を製造する。

三、ハニカム触媒の製造：

10

20

30

40

50

(1) 上記ステップ二で製造された複合触媒を成形補助剤、骨格材料と十分に乾燥混合した後、水分を含有量20～60wt%に添加して、均一に混合する。

(2) 該ステップ三のサブステップ(1)で得られたスラリーを混練、押出して八ニカム体を製造し、混練押出の圧力は5～20Mpaであり、八ニカム体の規格は75×75mm又は150×150mmである。

(3) 該ステップ三のサブステップ(2)で製造された八ニカム体を空気室温で10h乾燥させ、50～100 ℃の熱風で5～10h乾燥させ、電子レンジで80～150 ℃に1～5h乾燥させた後、プログラムで400～700 ℃まで昇温した後、3～10h焼成し、昇温速度は1～10 ℃/minであり、八ニカム触媒を製造する。

#### 【0019】

また、本発明の方法で製造して得られた触媒は、SO<sub>2</sub>と水が存在する場合に、従来の触媒が容易に不活性化する問題を見事に解決するが、従来の商業触媒で製造された触媒は常に、バナジウム前駆体、チタングステン粉末、成形補助剤を直接混練して押出成形する方式で製造され、活性成分バナジウムの成形触媒での十分な分散化を確保し難く、触媒の活性が低下し、同時にバナジウムの触媒での存在形態の多くは、バナジウム酸化物の形態で存在し、触媒の酸化性を増加させてしまう。このため、排煙脱硝過程中に排煙中のSO<sub>2</sub>の酸化率の上昇を容易に引き起こして煙灰中の金属酸化物は金属硫酸塩を形成し、触媒の不活性化を引き起こす。従来の方法で製造された商業触媒の比表面積と細孔容積は小さく、低温条件での硫酸アンモニウム類物質に対する堆積容量は有限で、SO<sub>2</sub>と水が存在する場合に容易に不活性化する。本発明は、遷移担体の表面にナノ触媒を直接製造し、活性成分を最大限に分散させることを確保し、低い酸化性と高い単位触媒活性を有し、同時に遷移担体は骨格材料成形八ニカム体の細孔構造と表面積を導入して増加させたので、その低温での中毒物質である硫酸アンモニウムに対する容量を大幅に増加させ、触媒の活性と安定性を向上させる。

#### 【発明の効果】

#### 【0020】

本発明で製造された表面堆積型八ニカム状排煙脱硝触媒は、以下のメリットを有する。

1) 該触媒の製造過程は触媒活性成分の方向選択性担持を実現することができ、活性成分と触媒担体の間の相互作用を最大化させ、触媒が広い活性温度範囲を有する。

2) 燃焼型遷移担体の転移方式により触媒ナノ粒子が成形触媒の細孔及び外表面での十分な分散化を実現し、活性成分の利用率と触媒活性を大幅に向上させる。

3) 触媒は従来の商業触媒のコストを大幅に低減することができ、触媒の使用温度と応用範囲が広がる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0021】

【図1】本発明で製造された表面堆積型八ニカム状排煙脱硝触媒のプロセス図である。

【図2】本発明による実施例1の触媒活性とアンモニアスリップの効果図である。

【図3】本発明による実施例1の触媒耐硫耐水安定性の試験結果である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【実施例1】

#### 【0022】

#### 1、複合担体の製造

100gの硫酸チタニルを150mlの水に溶解し、その濃度を4.1mol/Lとし、Tween20界面活性剤5gを添加し、その質量濃度を2%とし、尿素25gと、50gの活性炭(表面積:450m<sup>2</sup>/g、粒度50～100μm)を添加し、50 ℃で2h攪拌して、メタチタン酸は活性炭の細孔及び表面に一回核生成し、得られたチタニアと担体の質量比を1:1とし、90 ℃に昇温し、1h攪拌反応させ続け、1h以内に次第に7.5gのタングステン酸アンモニウムを含む水溶液を滴下し、反応スラリーを中性になるまで濾過、洗浄して、100 ℃で8h乾燥させ、N<sub>2</sub>雰囲気において5 ℃/minの昇温速度で500 ℃まで昇温し、5h焼成して、100gのナノチタングステン粉末を含有する複合担体を取得する。XRDは、複合担体におけるTiO<sub>2</sub>はアナターゼ型であり、26°

10

20

30

40

50

位置の回折ピーク強度は、1600であることを示し、TEMはTiO<sub>2</sub>の粒径が15~20nmであることを示す。XRFは、複合担体におけるTiO<sub>2</sub>含有量が48wt%、炭素が47wt%、WO<sub>3</sub>が5wt%であることを示す。

#### 【0023】

##### 2、複合触媒の製造

ステップ1で製造された複合担体100gと、バナジウム(IV)オキシアセチルアセトナート1.4gと、脱水トルエン100mlとを加圧反応炉に添加し、150℃で10h攪拌反応させた後、溶剤を蒸発させて固体物質を取得し、80℃で乾燥した後、N<sub>2</sub>ガス中において400℃で乾燥させて複合触媒を取得する。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の担持量は、TiO<sub>2</sub>の2wt%であり、WO<sub>3</sub>の担持量は、TiO<sub>2</sub>の1wt%であり、複合触媒成分は、TiO<sub>2</sub>含有量が47wt%で、炭素が47wt%で、WO<sub>3</sub>が5wt%で、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が1wt%であることになる。

#### 【0024】

##### 3、ハニカム触媒の製造

ステップ2で製造された複合触媒20kgと、カオリン20kgと、20%のアルミナゾル3kgと、ガラス繊維1kgとを混合した後、数回に分けて水15kgを添加し、ミキサー内で十分に攪拌し、スパイラル混合機に送入して3~4回混練し、ハニカム圧力機で押出成形し、空気中で10h乾燥させ、そしてオープンにより80℃で8h乾燥させ、500℃で4h焼成した後、冷却してハニカム触媒を取得し、断面サイズは75×75mmであり、10×10の穴がある。触媒の成分は60%のカオリンと、33%のTiO<sub>2</sub>と、2.3%のWO<sub>3</sub>と、0.1%のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>であり、そして、触媒評価を行う。触媒活性は、図1における曲線Aに示すように、異なる温度でのアンモニアスリップ曲線は、図1におけるBに示すように、温度を300℃より高くする際、アンモニアスリップ量は3ppmよりも小さくなる。300℃よりも高い条件の下で、20h以内での触媒の触媒活性は安定しており、図2に示すように、300℃（曲線C）、350℃（曲線D）、400℃（曲線E）での実際の脱硝率は、それぞれ70%、75%、80%である。

#### 【実施例2】

#### 【0025】

##### 1、複合担体の製造

16gの硫酸チタニルを1000mlの水に溶解し、その濃度を0.1mol/Lとし、ポリエチレングリコール2000界面活性剤10gを添加し、その質量濃度を1%とし、尿素50gを添加し、50℃で攪拌溶解した後、80gの活性炭を添加して、1h反応（ナノカーボンブラック：200m<sup>2</sup>/g、平均粒径2μm）させ、メタチタン酸は、活性炭の細孔及び表面で一回核生成し、得られたチタニアと担体の質量比は1:10であり、150℃まで昇温し、且つ次第に1.5gのタングステン酸ナトリウムを含有する水溶液を滴下し、10h攪拌反応させ続け、スラリーを濾過した後の処理ステップは、実施例1のステップ1のものと同じである。XRDは、複合担体におけるTiO<sub>2</sub>がアナターゼ型であり、26°位置の回折ピーク強度が1600であることを示し、TEMは、TiO<sub>2</sub>の粒径が5~10nmであることを示す。XRFは、複合担体におけるTiO<sub>2</sub>含有量が10wt%であり、炭素が89wt%であり、WO<sub>3</sub>が1wt%であることを示す。

#### 【0026】

##### 2、複合触媒製造

ステップ1の方法で製造された複合担体100gと、メタバナジン酸アンモニウム0.5gとにシュウ酸水溶液を添加して等体積浸漬した後、乾燥させ、固体物質を取得して80℃で乾燥した後、N<sub>2</sub>ガス中において400℃で乾燥させて複合触媒を取得する。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の担持量は、TiO<sub>2</sub>の5wt%であり、WO<sub>3</sub>の担持量は、TiO<sub>2</sub>の10wt%であり、複合触媒成分は、TiO<sub>2</sub>含有量が10wt%で、炭素が88.5wt%で、WO<sub>3</sub>が1wt%で、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が0.5wt%であることになる。

#### 【0027】

##### 3、ハニカム触媒の製造

ステップ2で製造された複合触媒30kgと、ペントナイト20kgと、20%のアルミナゾル3kgと、ガラス繊維1kgとを混合した後、数回に分けて水5kgを添加し、ミキサー内で十分に攪拌し、スパイラル混合機に送入して3~4回混練し、ハニカム圧力機で押出成形し、空気中で10h乾燥させ、そして、オープンにより80℃で8h乾燥させ、500℃で4h焼成した後、冷却



してハニカム触媒を取得し、断面サイズは75×75mmで、10×10の穴があり、比表面積が85 m<sup>2</sup>/g、細孔容積が0.39ml/gであり、軸方向耐圧強度が20kg/cm<sup>2</sup>であり、横方向耐圧強度が8kg/cm<sup>2</sup>である。触媒成分は、80.9%のベントナイト、19%のTiO<sub>2</sub>、1.0%のWO<sub>3</sub>及び0.95%のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>である。

【実施例3】

【0028】

1、複合担体の製造

800g硫酸チタニルを1000mlの水に溶解し、その濃度を5mol/Lとし、span80界面活性剤10gを添加し、その質量濃度を5%とし、尿素50g、タンゲステン酸アンモニウム50g、硫酸バナジル7.2gを添加し、30℃で攪拌溶解した後100gポリスチレンマイクロスフェア（表面積：200m<sup>2</sup>/g、粒度2μm）を添加し、150℃で10h反応（加圧）し、スラリーを濾過した後の処理ステップは、実施例1のステップ1のものと同一である。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の担持量はTiO<sub>2</sub>の1wt%であり、WO<sub>3</sub>の担持量はTiO<sub>2</sub>の10wt%であり、XRDは、複合担体におけるTiO<sub>2</sub>がアナターゼ型で、26°位置の回折ピーク強度が1600であることを示し、TEMは、TiO<sub>2</sub>の粒径が5～10nmであることを示す。XRFは、複合担体におけるTiO<sub>2</sub>含有量が80wt%で、炭素が11.2wt%で、WO<sub>3</sub>が8wt%で、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が0.8wt%であることを示す。

10

【0029】

2、ハニカム触媒の製造

ステップ2で製造された複合触媒6.5kg、石炭灰10kg、20%のアルミナゾル3kg、ガラス繊維1kgを混合した後、数回に分けて水5kgを添加し、ミキサー内で十分に攪拌し、スパイラル混合機に送入して3～4回混練し、ハニカム圧力機で押出成形し、空気中で10h乾燥させ、そしてオープンにより80℃で8h乾燥させ、600℃で4h焼成した後、冷却してハニカム触媒を取得し、断面サイズは75×75mmで、10×10の穴がある。触媒成分はV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>：2wt%、WO<sub>3</sub>：5.0wt%、TiO<sub>2</sub>：30wt%、石炭灰63wt%である。

20

【実施例4】

【0030】

その製造方法は、本発明の実施例3と同じであり、ステップ1でタンゲステン源前駆体を添加する温度は90℃であり、攪拌時間は1hであり、バナジウム源前駆体を添加する温度は120℃であり、攪拌時間は1hであり、加水分解を発生させ、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の担持量はTiO<sub>2</sub>の1wt%であり、WO<sub>3</sub>の担持量はTiO<sub>2</sub>の10wt%であり、使用する骨格材料はスラグであり、他の操作過程は実施例3と同じである。製造して得られた触媒成分はV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>：1wt%、WO<sub>3</sub>：3wt%、TiO<sub>2</sub>：20wt%、スラグは75wt%、MnO<sub>2</sub>は1wt%である。

30

【0031】

各応用実施例及び典型的な商業触媒の関連性能パラメータを表1に示し、表から知られるように、同じ操作条件で、本特許出願のハニカム体の耐圧強度、表面積が商業触媒と近づき、ひいてはより優れ、脱硝活性範囲は明らかに従来の商業触媒レベルよりも広くなる。

【0032】

上記触媒性能評価の試験条件：SO<sub>2</sub>=1000ppm、H<sub>2</sub>O=10Vol.%、NO=600ppm、NH<sub>3</sub>=480ppm、O<sub>2</sub>=3Vol.%、CO<sub>2</sub>=10Vol.%、CO=500ppm、N<sub>2</sub>バランスガス、対気速度：3000h<sup>-1</sup>。

40

【0033】

【表 1】

各応用実施例及び典型的な商業触媒の関連性能パラメータ

実施例	触媒成分	触媒比表面積/細孔容積	横方向/ 縦方向の 耐圧強度	250℃脱硝率/ /SO <sub>2</sub> 酸化性/ アンモニア スリップ率	300℃脱硝率/ /SO <sub>2</sub> 酸化性/ アンモニア スリップ率	350℃脱硝率/ /SO <sub>2</sub> 酸化性/ アンモニア スリップ率
実施例 1	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :0.1%, WO <sub>3</sub> :2.3%, TiO <sub>2</sub> :33%, カオリン: 60%	95m <sup>2</sup> /g/0.79mL	8/20kg/cm <sup>2</sup>	55%/0%/1ppm	70%/0.3%/1ppm	75%/0.4%/1ppm
実施例 2	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :0.95%, WO <sub>3</sub> :1.0%, TiO <sub>2</sub> :19%, ベントナイト: 80.9%	105m <sup>2</sup> /g/0.59mL	9/25kg/cm <sup>2</sup>	65%/0%/1ppm	80%/0.2%/1ppm	80%/0.3%/1ppm
実施例 3	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :2%, WO <sub>3</sub> :5.0%, TiO <sub>2</sub> :30%, 石炭灰:63%	85m <sup>2</sup> /g/0.69mL	10/25kg/cm <sup>2</sup>	60%/0%/2ppm	75%/0.3%/1ppm	80%/0.5%/1ppm
実施例 4	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :1.0%, WO <sub>3</sub> :3.0%, TiO <sub>2</sub> :20%, MnO <sub>2</sub> :1%, スラグ:75%	80m <sup>2</sup> /g/0.7mL	12/30kg/cm <sup>2</sup>	78%/0%/2ppm	80%/0.3%/1ppm	80%/0.5%/1ppm
商業触媒	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :1.0%, WO <sub>3</sub> :7.0%, TiO <sub>2</sub> :32%, 其他:60%	69m <sup>2</sup> /g/0.25mL	8/20kg/cm <sup>2</sup>	50%/0%/1ppm	70%/0.5%/2ppm	75%/1%/3ppm

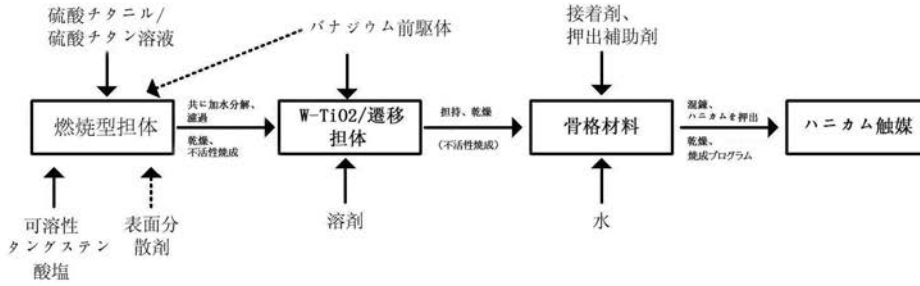
10

20

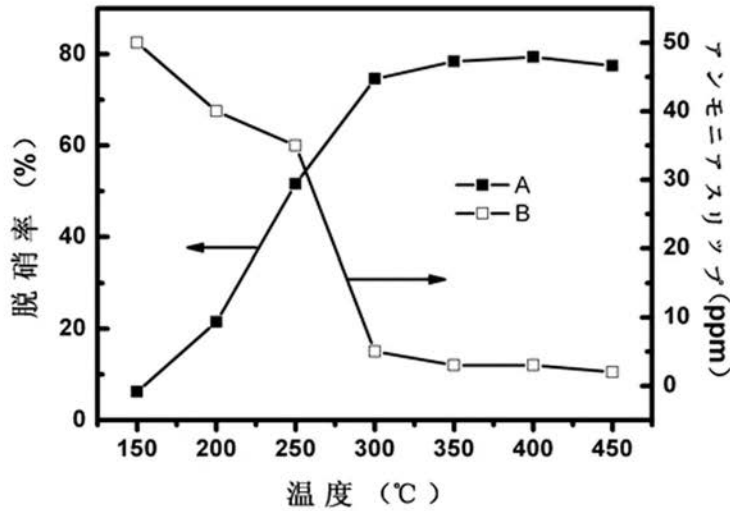
## 【0034】

表 1 から知られるように、同じ操作条件で、本特許出願のハニカム体の耐圧強度、表面積は商業触媒に近づき、ひいてはより優れ、脱硝活性範囲は明らかに従来の商業触媒レベルよりも広がる。

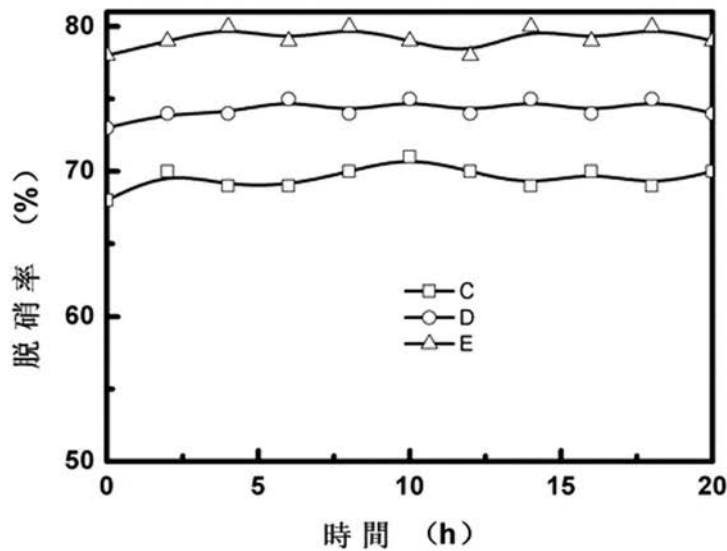
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成26年3月12日 (2014.3.12)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 請求項 3

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 請求項 3 】

前記粘土はベントナイト、カオリン、活性白土であり、骨格材料におけるアルカリ金属

及びアルカリ土類金属酸化物含有量は2%より少なく、粒径は10～100nmであることを特徴とする請求項1に記載の表面堆積型八ニカム状排煙脱硝触媒。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

本発明の表面堆積型八ニカム状排煙脱硝触媒によれば、前記粘土はベントナイト、カオリン、活性白土であり、粘土中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属酸化物の含有量は2%より少なく、粒径は10～100nmである。

## 【 國際調查報告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. PCT/CN2011/001617
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
see the extra sheet		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC: B01J35/-; B01J23/-; B01J32/-		
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 practicable, search terms used)		
WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, cataly+, honeycomb+, denitrogen+, NOx, gas, aggrad+, SCR, TiO <sub>2</sub> , WO <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , nitrogen w oxid+		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN1628906A(HALDOR TOPSOE AS) 22 Jun. 2005(22.06.2005), description, page 3, line 20 to page 5, line 1 and embodiment 1	1-3
A	CN1628906A(HALDOR TOPSOE AS) 22 Jun. 2005(22.06.2005), description, page 3, line 20 to page 5, line 1 and embodiment 1	4-10
A	CN1443595A(SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 24 Sep.2003(24.09.2003), embodiment 1	1-10
A	CN102039205A(SINOPEC CORP. et. al),04 May 2011(04.05.2011), embodiment 1	1-10
A	US5198403A(BRAND R. et. al), 30 Mar. 1993(30.03.1993), embodiment 1	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 07 Feb.2012(07.02.2012)	Date of mailing of the international search report 08 Mar.2012(08.03.2012)	
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10)62019451	Authorized officer DU, Xiaoyong Telephone No. (86-10)82245332	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/CN2011/001617

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date		
CN1628906A	22.06.2005	EP1524024A1	20.04.2005		
		JP2005118775A	12.05.2005		
		US2005085383A1	21.04.2005		
		INDEL200401973A	28.07.2006		
		US7431904B2	07.10.2008		
		RU2358801C2	20.06.2009		
		EP1524024B1	24.02.2010		
		DE602004025657E	08.04.2010		
		CN1443595A	24.09.2003	CN1210092C	13.07.2005
		CN102039205A	04.05.2011	NONE	
US5198403A	30.03.1993	DE3906136C	09.08.1990		
		EP0385164A	05.09.1990		
		AU5002690A	06.09.1990		
		CA2010970A	31.08.1990		
		JP2290250A	30.11.1990		
		BR9000900A	13.02.1991		
		DD296854A5	19.12.1991		
		EP0385164B1	06.10.1993		
		DE59002961G	11.11.1993		
		ES2046549T3	01.02.1994		
		US5300472A	05.04.1994		
		RU2058814C1	27.04.1996		

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/CN2011/001617

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

B01J 35/04 (2006.01) i

B01J 23/16 (2006.01) i

B01J 32/00 (2006.01) i

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2011/001617
<b>A. 主题的分类</b>		
参见附加页		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
<b>B. 检索领域</b>		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC: B01J35/-; B01J23/-; B01J32/-		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
WPI、EPODOC、CNPAT、CNKI; 催化, 催化剂, 蜂窝, 脱硝, 氮氧化物, 烟气, 沉积, 选择性还原, TiO <sub>2</sub> , WO <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , cataly+, NOx, nitrogen w oxid+, honeycomb+, gas, aggrad+, SCR		
<b>C. 相关文件</b>		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN1628906A (赫多特普索化工设备公司), 22.6 月 2005(22.06.2005), 说明书第 3 页第 20 行至第 5 页第 1 行, 实施例 1	1-3
A	CN1628906A (赫多特普索化工设备公司), 22.6 月 2005(22.06.2005), 说明书第 3 页第 20 行至第 5 页第 1 行, 实施例 1	4-10
A	CN1443595A (华南理工大学), 24.9 月 2003(24.09.2003), 实施例 1	1-10
A	CN102039205A (中国石油化工股份有限公司等), 04.5 月 2011(04.05.2011), 实施例 1	1-10
A	US5198403A (BRAND R. 等), 30.3 月 1993(30.03.1993), 实施例 1	1-10
<input type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 07.2 月 2012(07.02.2012)		国际检索报告邮寄日期 <b>08.3 月 2012 (08.03.2012)</b>
ISA/CN 的名称和邮寄地址: 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451		受权官员  <b>杜骁勇</b>  电话号码: (86-10) <b>82245332</b>



国际检索报告 关于同族专利的信息		国际申请号 PCT/CN2011/001617	
检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1628906A	22.06.2005	EP1524024A1	20.04.2005
		JP2005118775A	12.05.2005
		US2005085383A1	21.04.2005
		INDEL200401973A	28.07.2006
		US7431904B2	07.10.2008
		RU2358801C2	20.06.2009
		EP1524024B1	24.02.2010
		DE602004025657E	08.04.2010
CN1443595A	24.09.2003	CN1210092C	13.07.2005
CN102039205A	04.05.2011	无	
US5198403A	30.03.1993	DE3906136C	09.08.1990
		EP0385164A	05.09.1990
		AU5002690A	06.09.1990
		CA2010970A	31.08.1990
		JP2290250A	30.11.1990
		BR9000900A	13.02.1991
		DD296854A5	19.12.1991
		EP0385164B1	06.10.1993
		DE59002961G	11.11.1993
		ES2046549T3	01.02.1994
		US5300472A	05.04.1994
		RU2058814C1	27.04.1996

国际检索报告

国际申请号  
PCT/CN2011/001617

续：按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B01J 35/04 (2006.01) i

B01J 23/16 (2006.01) i

B01J 32/00 (2006.01) i

## フロントページの続き

(51) Int. Cl.	F I			テーマコード (参考)
<b>B 0 1 J 35/04 (2006.01)</b>	B 0 1 J	35/04	3 0 1 N	
<b>B 0 1 J 21/16 (2006.01)</b>	B 0 1 J	21/16	A	

(81) 指定国 AP (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, T M), EP (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, R S, SE, SI, SK, SM, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, I D, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO , NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, 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

(74) 代理人 100087505  
弁理士 西山 春之

(74) 代理人 100167025  
弁理士 池本 理絵

(74) 代理人 100168642  
弁理士 関谷 充司

(74) 代理人 100096769  
弁理士 有原 幸一

(74) 代理人 100107319  
弁理士 松島 鉄男

(74) 代理人 100114591  
弁理士 河村 英文

(72) 発明者 ユー, チアン  
中華人民共和国、北京市 1 0 0 1 9 0、ハイデン ディストリクト、チュンカンクン、ベイ エ  
アー チャオ ナンバー 1

(72) 発明者 クオ, フォン  
中華人民共和国、北京市 1 0 0 1 9 0、ハイデン ディストリクト、チュンカンクン、ベイ エ  
アー チャオ ナンバー 1

(72) 発明者 ヤン, ファン  
中華人民共和国、北京市 1 0 0 1 9 0、ハイデン ディストリクト、チュンカンクン、ベイ エ  
アー チャオ ナンバー 1

(72) 発明者 ワン, イン  
中華人民共和国、北京市 1 0 0 1 9 0、ハイデン ディストリクト、チュンカンクン、ベイ エ  
アー チャオ ナンバー 1

(72) 発明者 ドン, リー  
中華人民共和国、北京市 1 0 0 1 9 0、ハイデン ディストリクト、チュンカンクン、ベイ エ  
アー チャオ ナンバー 1

(72) 発明者 ガオ, シチュイ  
中華人民共和国、北京市 1 0 0 1 9 0、ハイデン ディストリクト、チュンカンクン、ベイ エ  
アー チャオ ナンバー 1

(72) 発明者 スー, ガンエン  
中華人民共和国、北京市 1 0 0 1 9 0、ハイデン ディストリクト、チュンカンクン、ベイ エ  
アー チャオ ナンバー 1

F ターム (参考) 4D048 AA06 AB02 AC04 BA07X BA09X BA12X BA23X BA27X BA28X BA41X  
BA42X BB02 BD01 CC49  
4G169 AA01 AA03 AA08 AA09 BA04A BA04B BA08A BA08B BA10A BA10B

BA14C BA22C BA29C BA31A BA41C BB01C BB04A BB06A BB10C BC01A  
BC02C BC08A BC50A BC50B BC54A BC54B BC60A BC60B BC62B BD01C  
BD04B BD06C BE06C BE08C BE11C CA02 CA03 CA08 CA13 EA18  
EB18X EB18Y EC02Y EC03Y EC06Y EC07Y EC22Y EC28 EE06 FA02  
FA03 FB06 FB14 FB19 FB29 FB30 FB31 FB67 FC02 FC04  
FC07 FC08