

(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 6 月 4 日(04.06.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/079721 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 53/94 (2006.01) *B01J 23/889* (2006.01)
B01J 23/847 (2006.01) *B01J 29/76* (2006.01)
B01J 23/86 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/060381
- (22) 国際出願日: 2014 年 4 月 10 日(10.04.2014)
- (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 2013-243962 2013 年 11 月 26 日(26.11.2013) 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 6 番 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 増田 具承 (MASUDA, Tomotsugu); 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 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 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 勝木 将利 (KATSUKI, Masatoshi); 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 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 1 3 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, IR, IS, KE, KG, 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, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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))

(54) Title: EXHAUST GAS TREATMENT CATALYST

(54) 発明の名称: 排ガス処理触媒

(57) Abstract: This exhaust gas treatment catalyst comprises a titanium oxide, a tungsten oxide, a vanadium oxide, a copper oxide, and/or a Cu/zeolite coat catalyst and is provided with a nitrogen oxide removal function for reducing nitrogen oxide within exhaust gas via contact under the presence of ammonia and a CO/VOC removal function.

(57) 要約: チタン酸化物、タングステン酸化物及びバナジウム酸化物、並びに銅酸化物及び／又は Cu／ゼオライトコート触媒を含み、排ガス中の窒素酸化物をアンモニアの存在下で接触的に還元処理する窒素酸化物除去能及び CO・VOC 除去能を備えることとした。



WO 2015/079721 A1

明 細 書

発明の名称：排ガス処理触媒

技術分野

[0001] 本発明は、排ガス処理触媒に関する。

背景技術

[0002] 各種産業機器、例えば、自動車用エンジン、ガスエンジン、航空機用、発電用ガスタービン、化学プラント、各種工場等から排出される排ガス中には、 NO_x 、一酸化炭素〔 CO 〕、メタン、エタンを除いた飽和炭化水素及びエチレン等の不飽和炭化水素等の揮発性有機化合物〔 VOC 〕が含まれている。

[0003] NO_x 低減に加え、 $\text{CO} \cdot \text{VOC}$ を除去するためには、排ガス処理設備として、白金〔 Pt 〕を用いた高価な酸化触媒が使用されている。

[0004] 例えば、特許文献1（特許第4939082号）では、排ガス処理設備における CO 排出量低減を目的として、前段の脱硝触媒に貴金属を含め、脱硝及び VOC の部分酸化を行い、後段の貴金属系触媒にて、 CO を酸化分解させる排ガス処理システムが提案されている。

このような排ガス処理システムは、脱硝触媒及び酸化触媒の両方に、実際上白金〔 Pt 〕を用いた貴金属触媒を適用するため、前記したように、触媒コストが高いとの課題があった。

[0005] なお、脱硝触媒については、特許文献2（特開平7-213908）、特許文献3（特開2000-130216）、特許文献4（特開2009-202107）、特許文献6（特許第4801461号）等幾多の先行技術がある。しかし、いずれも触媒コストの低減といった観点で、十分な対応をしているものではなかった。特許文献5（特開2012-245444）では、脱硝後の CO 酸化反応で、白金〔 Pt 〕を採用していないものの、脱硝反応自体に関しては、コスト上の改善を提案するものではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第4 9 3 9 0 8 2号公報

特許文献2：特開平7－2 1 3 9 0 8号公報

特許文献3：特開2 0 0 0－1 3 0 2 1 6号公報

特許文献4：特開2 0 0 9－2 0 2 1 0 7号公報

特許文献5：特開2 0 1 2－2 4 5 4 4 4号公報

特許文献6：特許第4 8 0 1 4 6 1号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 前記事情に対して、本発明は、触媒コストの増大を招くことなく、 NO_x 低減に加え、 $\text{CO} \cdot \text{VOC}$ を除去することを可能とする排ガス処理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] 本発明者らは、脱硝性能に加え、 $\text{CO} \cdot \text{VOC}$ を除去することを可能とする二元触媒（多元触媒）について鋭意検討を重ね、本発明に想到したものである。

[0009] すなわち、前記目的を達成するため、本発明に係る排ガス処理触媒は、チタン酸化物、タングステン酸化物及びバナジウム酸化物、並びに銅酸化物及び／又は Cu ／ゼオライトコート触媒を含み、排ガス中の窒素酸化物をアンモニアの存在下で接触的に還元処理する窒素酸化物除去能及び $\text{CO} \cdot \text{VOC}$ 除去能を備えている。

[0010] また、本発明に係る排ガス処理触媒は、その一実施の形態で、銅酸化物を0.2～0.75wt%含む。なお、この排ガス処理触媒では、前記銅酸化物と共に、又は前記銅酸化物に代えて Cu ／ゼオライト触媒を含むことができる。 Cu ／ゼオライトコート触媒は、基材に対する触媒コート量として、50g～200g/m²含むことが好適である。すなわち、 Cu ／ゼオライトコート触媒は、 Cu ／ゼオライトを触媒基材にコートして調製す

ることができる。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、触媒コストの増大を招くことなく、 NO_x 低減に加え、 $\text{CO} \cdot \text{VOC}$ を除去することを可能とする排ガス処理触媒が提供される。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明に係る排ガス処理触媒の実施例について、 NO_x 低減率を示すグラフである。

[図2]本発明に係る排ガス処理触媒の実施例について、 CO 低減率を示すグラフである。

[図3]本発明に係る排ガス処理触媒の実施例について、 C_2H_4 低減率を示すグラフである。

[図4]本発明に係る排ガス処理触媒の実施例について、 C_3H_8 低減率を示すグラフである。

[図5]本発明に係る排ガス処理触媒の実施例について、 HCHO 低減率を示すグラフである。

[図6]本発明に係る排ガス処理触媒を用いて構築される排ガス処理システムで採用される CO 酸化触媒の実施例について、 CO 低減率を示すグラフである。

[図7]本発明に係る排ガス処理触媒を用いて構築される排ガス処理システムで採用される CO 酸化触媒の実施例について、 C_2H_4 低減率を示すグラフである。

[図8]本発明に係る排ガス処理触媒を用いて構築される排ガス処理システムの実施例について、 CO 除去率を示すグラフである。

[図9]本発明に係る排ガス処理触媒を用いて構築される排ガス処理システムの実施例について、 HCHO 除去率を示すグラフである。

[図10]本発明に係る排ガス処理触媒を用いて構築される排ガス処理システムの実施例について、 C_2H_4 除去率を示すグラフである。

[図11]本発明に係る排ガス処理触媒を用いて構築される排ガス処理システム

の実施例について、 C_3H_8 除去率を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明に係る排ガス処理触媒についてさらに詳細に説明する。

[0014] 本発明に係る排ガス処理触媒

本発明に係る排ガス処理触媒は、チタン酸化物、タングステン酸化物及びバナジウム酸化物、並びに銅酸化物及び／又はCu／ゼオライトコート触媒を含み、排ガス中の窒素酸化物をアンモニアの存在下で接触的に還元処理する窒素酸化物除去能及びCO・VOC除去能を備える。

[0015] すなわち、本発明に係る排ガス処理触媒は、チタン酸化物、タングステン酸化物及びバナジウム酸化物（第1の成分）、並びに銅酸化物及び／又はCu／ゼオライトコート触媒（第2の成分）を含むこととしている。これらの成分からなることにより、排ガス中の窒素酸化物をアンモニアの存在下で接触的に還元処理する窒素酸化物除去能に加え、CO酸化能及びVOC除去能を獲得している。また、このような成分からなる触媒であることにより、負荷変動が大きいガスタービン、ディーゼルエンジン、ガスエンジン、又は硝酸プラント等の化学プラントから排出される排ガスにアンモニア $[NH_3]$ を添加して当該触媒に接触させることで、窒素酸化物を還元して無害な窒素及び水に分解することができる。とりわけ、第2の成分を有することで、ガスタービンコンバインドサイクル発電[GTC]における低負荷時のように、排ガス中の窒素酸化物に対する二酸化窒素の割合が大きい場合でも、排ガス中の窒素酸化物をアンモニア存在下で還元して無害な窒素及び水に分解することができる。

[0016] このような排ガス処理触媒は、第1の成分からなる基材に、第2の成分を含浸させ、乾燥後に焼成して得ることができる。また、窒素酸化物・VOC除去用の触媒は、第1の成分及び第2の成分に溶媒を加えて混練し、押し出し成型し、乾燥後に焼成して得ることもできる。

[0017] 前記第1の成分については、チタン酸化物100重量部に対して、タングステン酸化物及びバナジウム酸化物をそれぞれ3重量部以上25重量部以下

及び0.1重量部以上6重量部以下とする。このような重量比とすることで、排ガス中の一酸化窒素を十分に脱硝することができる。

[0018] 第1の成分と第2の成分の合計量に対して、第2の成分を構成する成分の合計量を、1.0wt%以上1.5以下とする。また、第2成分は、銅酸化物を用いる場合、これを0.2～0.75wt%含み、これに加えて、マンガン酸化物を0.25～1.3wt%、クロム酸化物を0.25～1.3wt%含有することができる。なお、銅酸化物と共に、又は銅酸化物に代え、Cu/ゼオライト触媒を用いることもできる。Cu/ゼオライトコート触媒は、基材に対する触媒コート量として、50g～200g/m²含むことが好適である。すなわち、この形態では、Cu/ゼオライトコート触媒を触媒基材にコートした触媒の形態として実施することができる。

[0019] さらに、本発明に係る排ガス処理触媒を用いて、排ガス処理システムを構築することができる。このような排ガス処理システムは、例えば、本発明に係る排ガス処理触媒を前流に設置し、CO酸化触媒能を有するCO酸化触媒を後流に設置することで構築することができる。

[0020] 本発明に係る排ガス処理触媒を用いて構築される排ガス処理システムでは、CO酸化触媒能を有するCO酸化触媒として、例えば、銀を複酸化物に担持したものを用いることができる。

[0021] 複酸化物としては、公知の複酸化物である、例えば、マンガン酸イットリウム[YMnO₃]を好適に用いることができる。

マンガン酸イットリウムは、例えば、硝酸イットリウムと硝酸マンガんとクエン酸とからなる混合物を焼成して製造することができる。この場合、YMn₂O₅、Y₂Mn₂O₇、Y₂O₃、Mn₂O₃等の副生物が混在することもある。しかし、そのような副生物が担体として含まれていても支障はない。

[0022] また、マンガン酸イットリウムは、原料としてY₂O₃、MnO₂を粉碎・混合し、焼成することによっても製造することができる。

[0023] CO酸化触媒は、以上のようにして得られたマンガン酸イットリウム単独又はアルミナ等の公知の担体と混合し、Agを担持することによって得るこ

とができる。例えば、可溶性銀化合物の溶液中に、マンガン酸イットリウムを含む担体粉末を導入して、得られるスラリーを焼成することにより製造することができる。また、CO酸化触媒は、Ag粉末又はAg化合物粉末と担体粉末とを混合し、焼成しても得ることができる。その他、CO酸化触媒は、ハニカム形状に成形する等、公知の触媒成形方法を適用して製造することができる。

[0024] なお、Ag粒子は、10nm～20nmの大きさとするのが好適である。

実施例 1

[0025] 本発明に係る排ガス処理触媒を調整した。これを実施例1として説明する。

[0026] 周知の製法により、100重量部のチタン酸化物(TiO_2)当たり、10重量部の酸化タングステン(WO_3)、4重量部の酸化バナジウム(V_2O_5)を含有するハニカム触媒(3.3mmピッチ、壁厚0.5mm)を調製した。

[0027] 硝酸銅三水和物152gを1Lの水に溶かし、調整した溶液に上述したチタン酸化物－酸化タングステン－酸化バナジウム触媒を1分間含浸させることにより、焼成後の含有増加量として、酸化銅が1.5wt%含まれるように、含浸した。続いて、硝酸銅を担持したチタン酸化物－酸化タングステン－酸化バナジウム触媒を乾燥した後、500℃で5時間焼成した。得られた触媒を1.5%CuO含浸ハニカム触媒とした。

[0028] 硝酸銅三水和物152g及び硝酸クロム九水和物66gを1Lの水に溶かし、調整した溶液に上述したチタン酸化物－酸化タングステン－酸化バナジウム触媒を1分間含浸させることにより、焼成後の内割の含有量として、酸化銅が0.75wt%、酸化クロムが0.75wt%含まれるように、含浸した。続いて、硝酸銅及び硝酸クロムを担持したチタン酸化物－酸化タングステン－酸化バナジウム触媒を乾燥した後、500℃で5時間焼成した。得られた触媒を1.5%CuO+Cr₂O₃含浸ハニカム触媒とした。

[0029] 硝酸マンガン六水和物46g及び硝酸銅三水和物152gを1Lの水に溶

かし、調整した溶液に上述したチタン酸化物－酸化タングステン－酸化バナジウム触媒を1分間含浸させることにより、焼成後の含有増加量として、酸化マンガンが0.75wt%、酸化銅が0.75wt%含まれるように、含浸した。続いて、硝酸銅及び硝酸クロムを担持したチタン酸化物－酸化タングステン－酸化バナジウム触媒を乾燥した後、500℃で5時間焼成した。得られた触媒を1.5%Mn₂O₃+CuO含浸ハニカム触媒とした。

[0030] 硝酸マンガン六水和物137g及び硝酸銅三水和物229gを1Lの水に溶かし、調整した溶液に上述したチタン酸化物－酸化タングステン－酸化バナジウム触媒を1分間含浸させることにより、焼成後の含有増加量として、酸化マンガンが2.25wt%、酸化銅が2.25wt%含まれるように、含浸した。続いて、硝酸銅及び硝酸クロムを担持したチタン酸化物－酸化タングステン－酸化バナジウム触媒を乾燥した後、500℃で5時間焼成した。得られた触媒を4.5%Mn₂O₃+CuO含浸ハニカム触媒とした。

[0031] Cu／ゼオライトコート触媒は、銅イオン交換したゼオライト触媒粉末を、アルミナゾル、シリカゾルと混合し、スラリー溶液を調製し、第一成分からなる基材（セル数80cps i、ピッチ2.84mm、壁厚0.41mm）に対して触媒コート量100g/m²になるようコートし、熱風乾燥処理後、500℃×5hrにて焼成し、調製し、Cu／ゼオライトコート触媒とした。なお、触媒の圧損及び脱硝反応に使用される還元剤のアンモニア酸化抑制の観点より、コート量は、50～200g/m²が望ましい。

[0032] 性能試験

Cu含浸ハニカム触媒及びCu／ゼオライトコート触媒に関する脱硝性能及びCO・VOC酸化性能を図1～5に示す。表1に試験条件を示す。

[0033]

[表1]

評価条件

組成	単位	濃度
CO	Ppmvd	63
HCHO	Ppmvd	13
C ₂ H ₄	Ppmvd	13
C ₃ H ₈	Ppmvd	13
NO _x	Ppmvd	63
NH ₃ /NO _x	—	1.0
O ₂	%vd	13
CO ₂	%vd	7
N ₂	—	Balance
水分	%vd	9
AV 値	Nm/hr	50
SV 値	l/hr	50,000
温度	°C	250, 300, 350, 400

[0034] なお、図中「ハニカム触媒」の語は省略している。この結果より、Cuの含浸量が、1.5wt%以上では、脱硝性能が低下するものの、0.75wt%以下（1.5wtCu+Cr含浸ハニカム触媒、1.5wtCu+Mn含浸ハニカム触媒）であれば、脱硝性能の低下はなく、CO及びC₂H₄の酸化性能の向上が顕著であることがわかる。

このようにCO及びVOC酸化性能の優れた触媒を用いることにより、後流に設置されるべきCOの酸化を主眼とする白金系酸化触媒量の低減が可能になる。

また、Cu／ゼオライトコート触媒は、低温での脱硝性能向上ができ、かつCO及びC₂H₄の酸化性能に優れているため、温度350℃以下の低温において、脱硝、CO及びVOCの酸化が要求されるプロセスには適していることがわかった。

実施例 2

[0035] 本発明に係る排ガス処理触媒を用いて構築される排ガス処理システムに関

し、窒素酸化物除去能及びCO・VOC除去能を備えた排ガス処理触媒として、CO及びVOCの酸化性能向上効果が実施例1で確認された1.5wt%Cu+Cr含浸ハニカム触媒を適用した場合の効果を推算した。

[0036] なお、CO酸化触媒は、以下のようにして調製し、予めその触媒能について検証した。

硝酸銀水溶液中に、Agの量がYの原子数を基準にして、3原子%となるように、マンガン酸イットリウム[YMnO₃]からなる担体粉末を投入し、30分間攪拌した。得られたスラリーを150mm□×長さ300mmのコージュライト製ハニカム表面にコートさせた。これを120℃で3時間乾燥した後、空气中で1時間焼成した。得られた基材のマンガン酸イットリウムの担持量は40g/Lであり、Agの担持量は、金属換算で0.69g/Lであった。マンガン酸イットリウムに担持されているAg粒子の大きさは、10nm～20nmであった。これをAg系のCO酸化触媒とした。

[0037] 以下の表2に示した試験条件にて、上述のように調製したCO酸化触媒について、性能評価を行った。

[0038] [表2]

CO酸化触媒の評価条件

組成	単位	濃度
CO	Ppmvd	63
HCHO	Ppmvd	13
C ₂ H ₄	Ppmvd	13
C ₃ H ₈	Ppmvd	13
O ₂	%vd	13
CO ₂	%vd	7
N ₂	—	Balance
水分	%vd	9
SV 値	l/hr	120,000
温度	℃	250, 300, 350, 400

[0039] 上述のように調製したCO酸化触媒は、GTCC用酸化触媒として使用さ

れ、低コストでCO酸化性能が期待されているAg系触媒である。このCO酸化触媒の性能評価結果を図6、7に示す。この結果より、このCO酸化触媒は、C₂H₄低減効果において優れており、CO酸化性能においても優れていることが確認された。

なお、比較対象となっているPt系触媒は、市販のPt系酸化触媒であり、1.0wt%白金(Pt)の触媒をメタル担体に100g/m²コートしたものをを用いた。

[0040] 以上の結果をもとに、酸化反応速度を算出し、前流に上述のハニカム触媒(1.5wt%Cu+Cr含浸ハニカム触媒)、後流にCO酸化触媒を設置した形態に係る排ガス処理システムについて、性能を試算(ハニカム触媒AV=12Nm/hr、SV=12,000hr⁻¹、CO酸化触媒SV=120,000hr⁻¹)した。その結果を、図8～図11に示す。

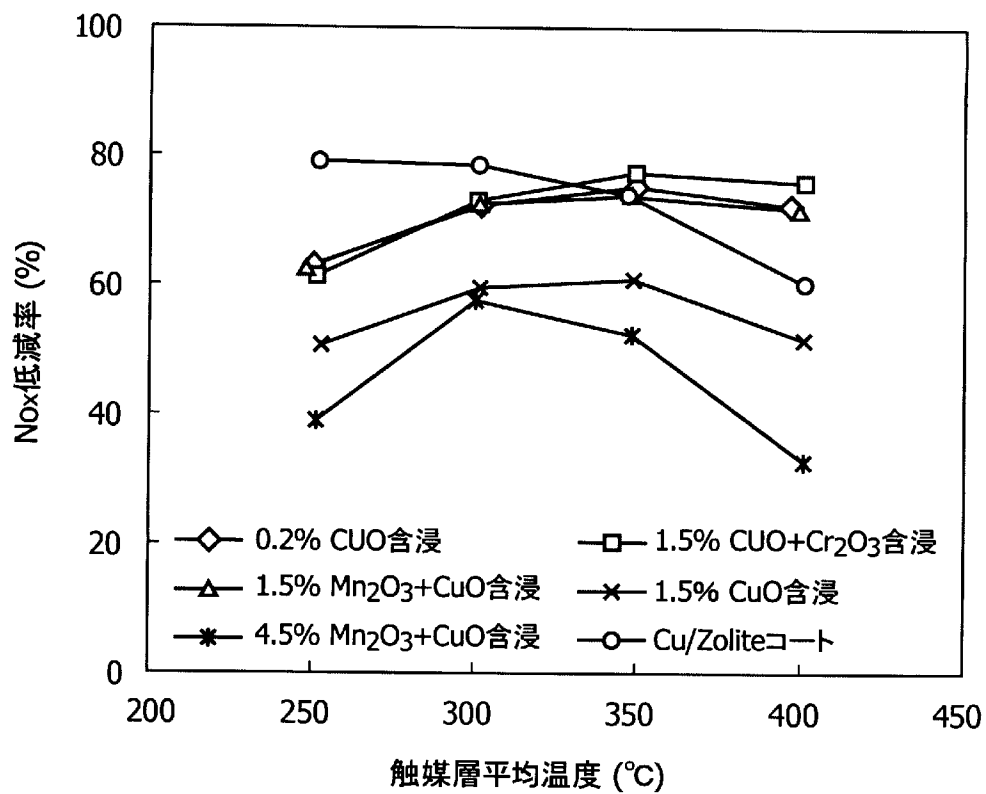
なお、CO酸化触媒として、図6、7について前述したPt系触媒を用いた形態によるものも示している。

[0041] この結果より、1.5wt%Cu+Cr含浸ハニカム触媒を用いて構築される排ガス処理システムは、CO及びVOCの酸化性能が向上した排ガス処理システムであることがわかる。すなわち、CO酸化性能に優れたAg系のCO酸化触媒を適用することにより、白金[Pt]を用いた形態と遜色がなく、排ガス処理システムにおいて、Ptフリー原料となり、触媒コストが大幅に削減することが可能であることがわかった。

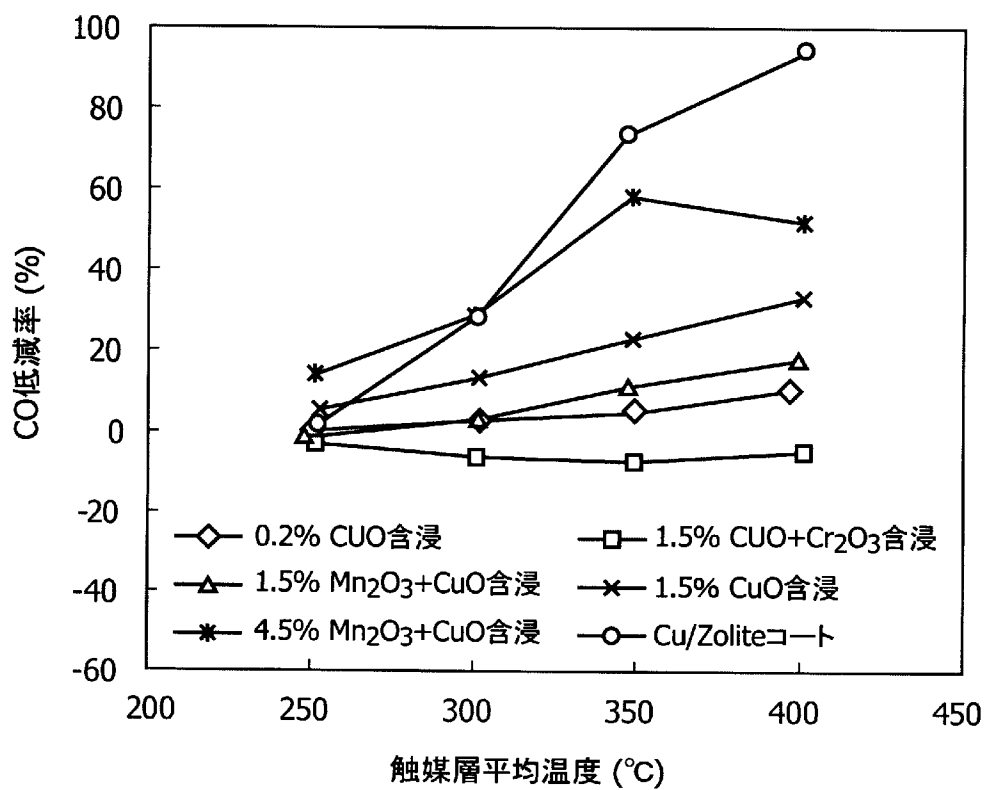
請求の範囲

- [請求項1] チタン酸化物、タングステン酸化物及びバナジウム酸化物、並びに銅酸化物及び／又はCu／ゼオライトコート触媒を含み、排ガス中の窒素酸化物をアンモニアの存在下で接触的に還元処理する窒素酸化物除去能及びCO・VOC除去能を備えた、排ガス処理触媒。
- [請求項2] 銅酸化物を0.2～0.75wt%含む、請求項1記載の排ガス処理触媒。
- [請求項3] Cu／ゼオライトコート触媒を、基材に対する触媒コート量として、50g～200g/m²含む、請求項1記載の排ガス処理触媒。

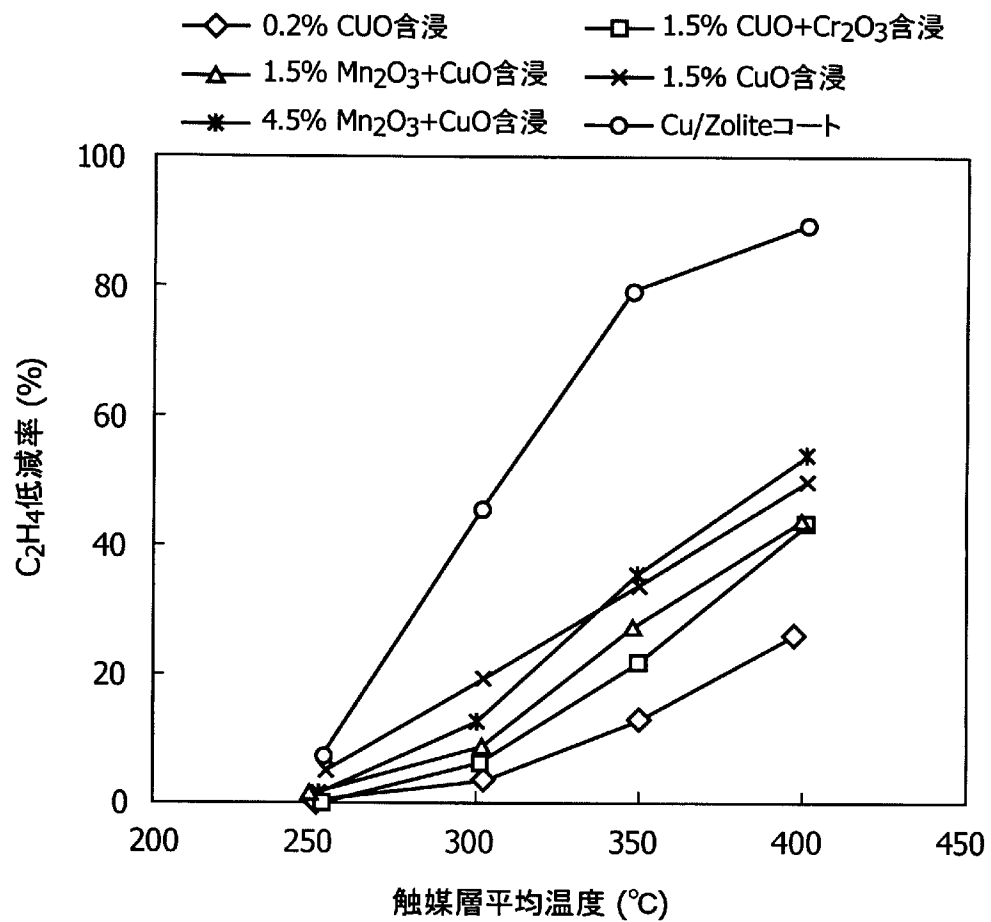
[図1]



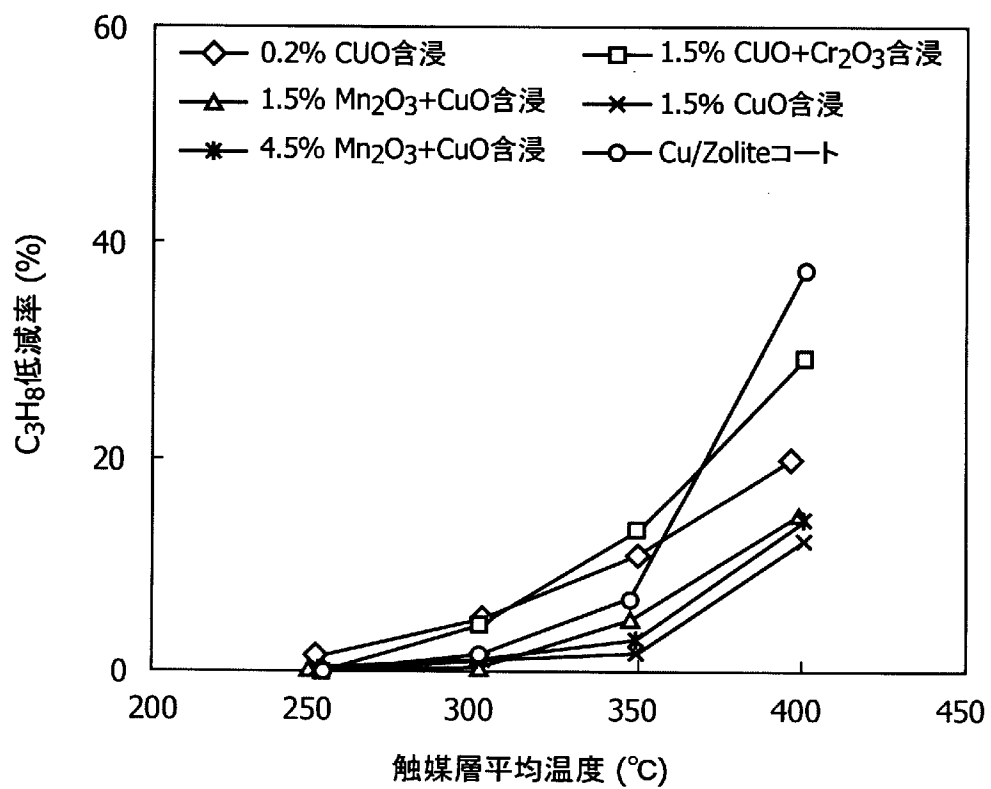
[図2]



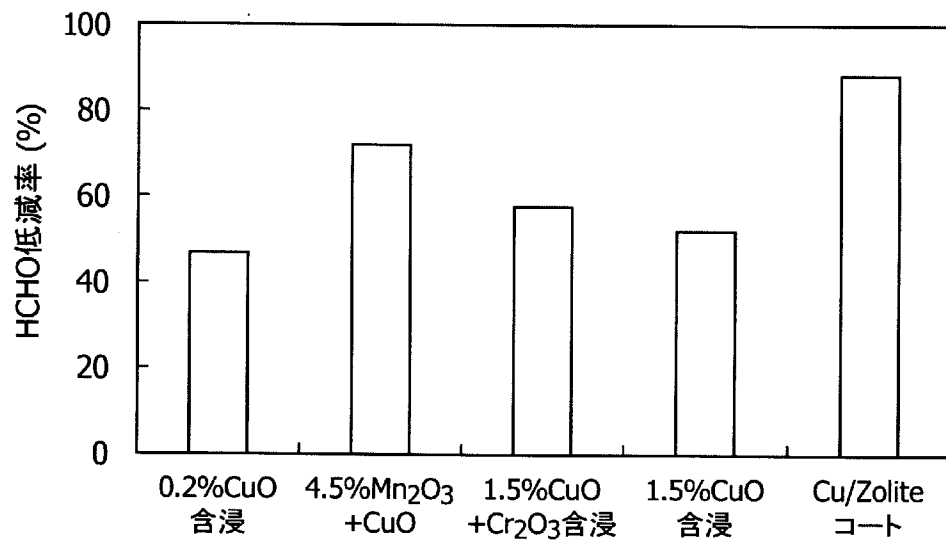
[図3]



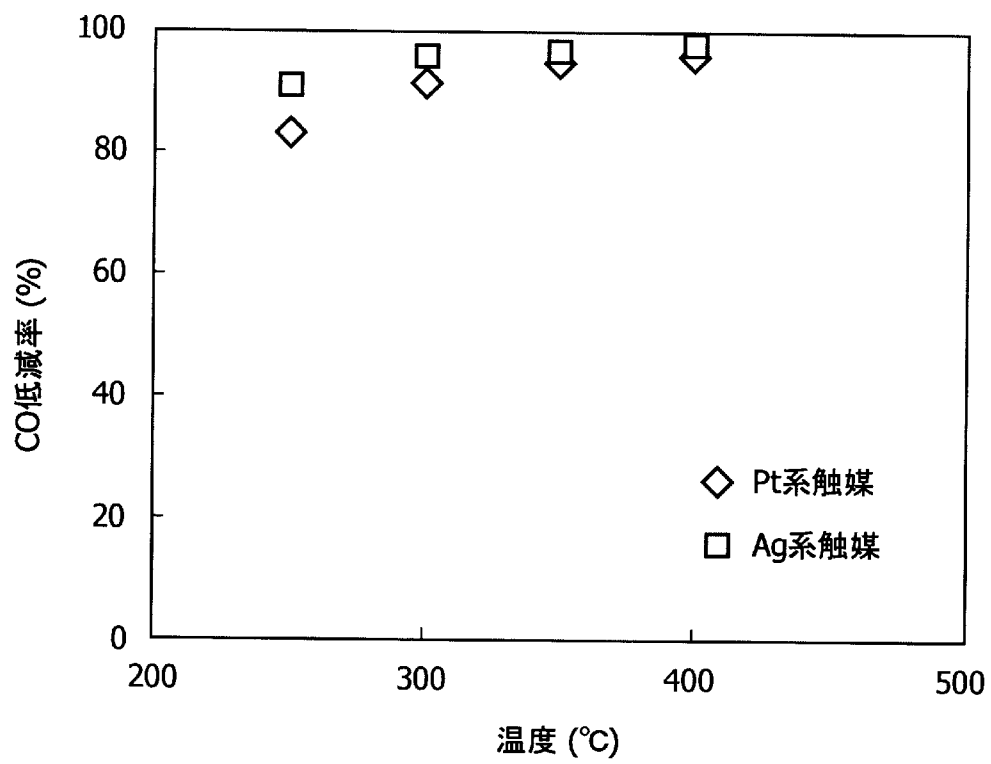
[図4]



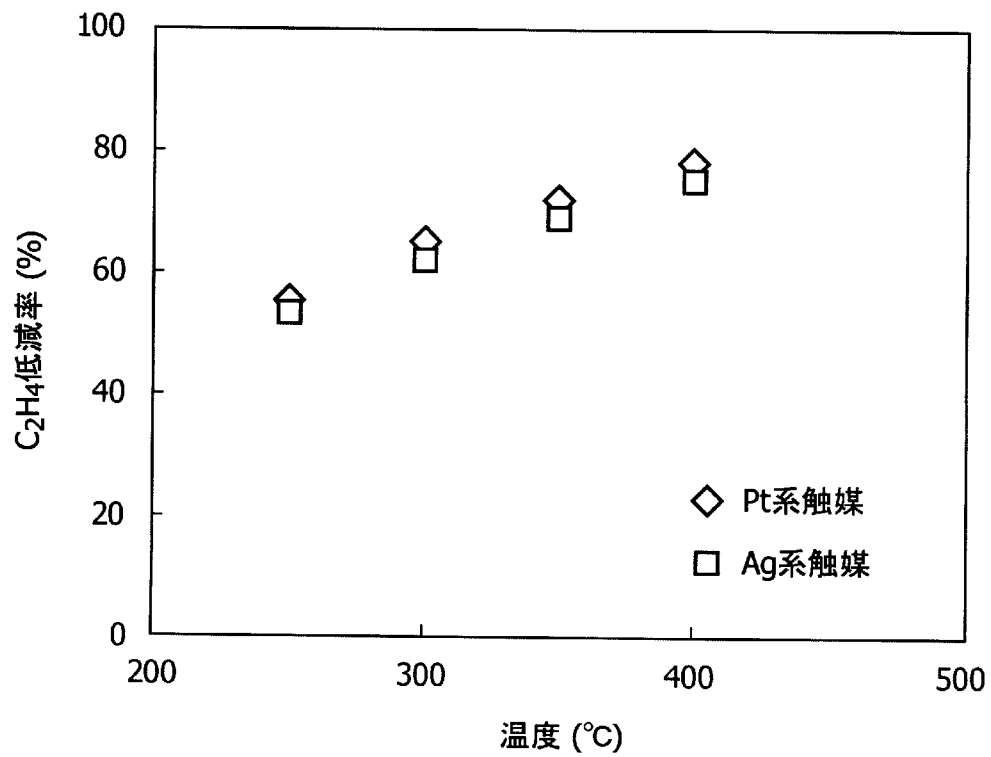
[図5]



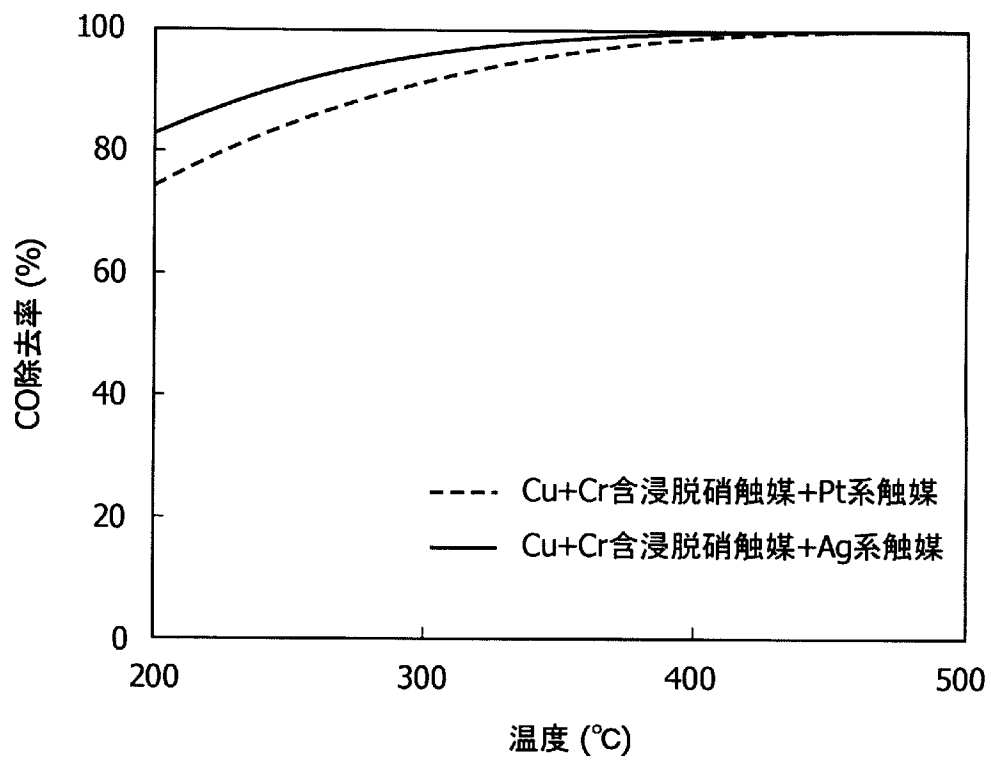
[図6]



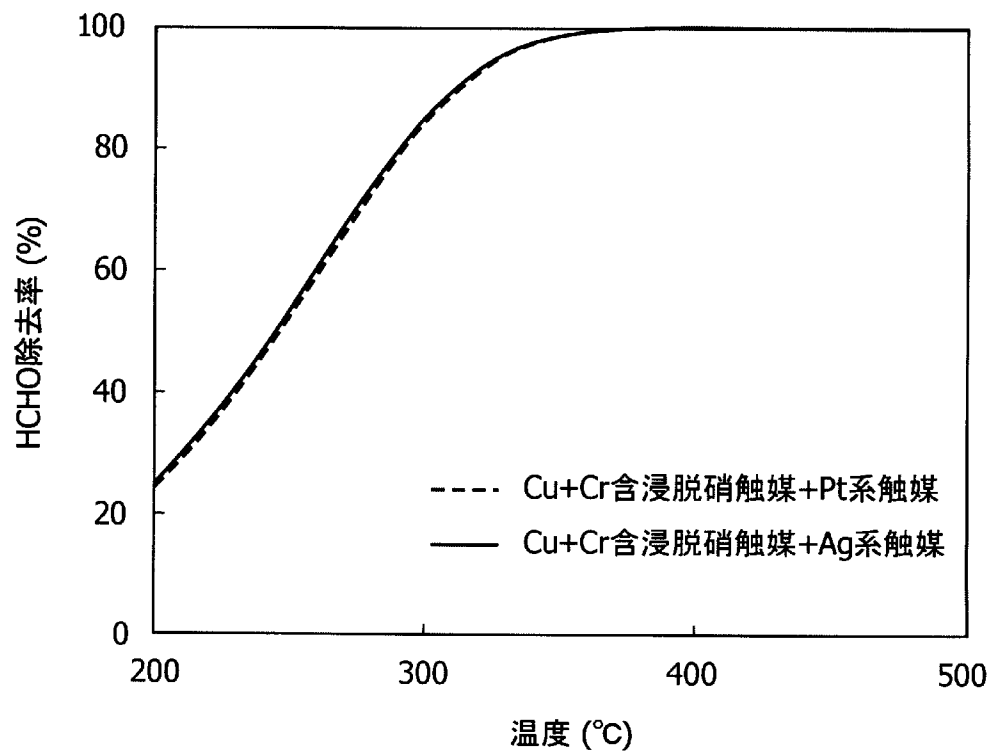
[図7]



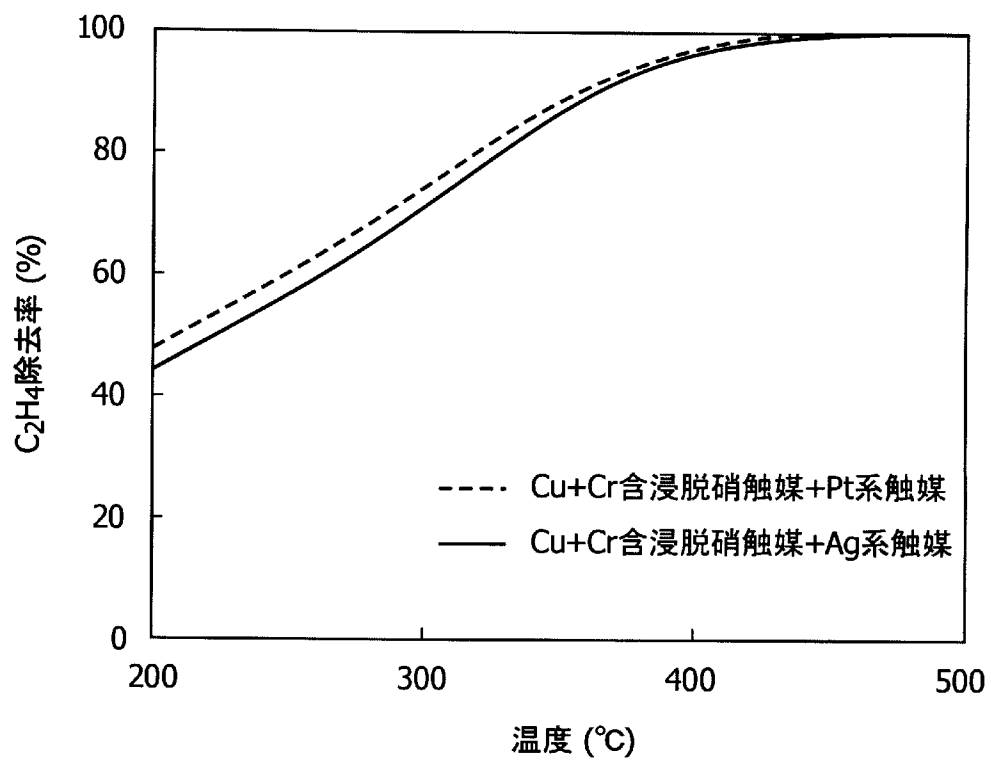
[図8]



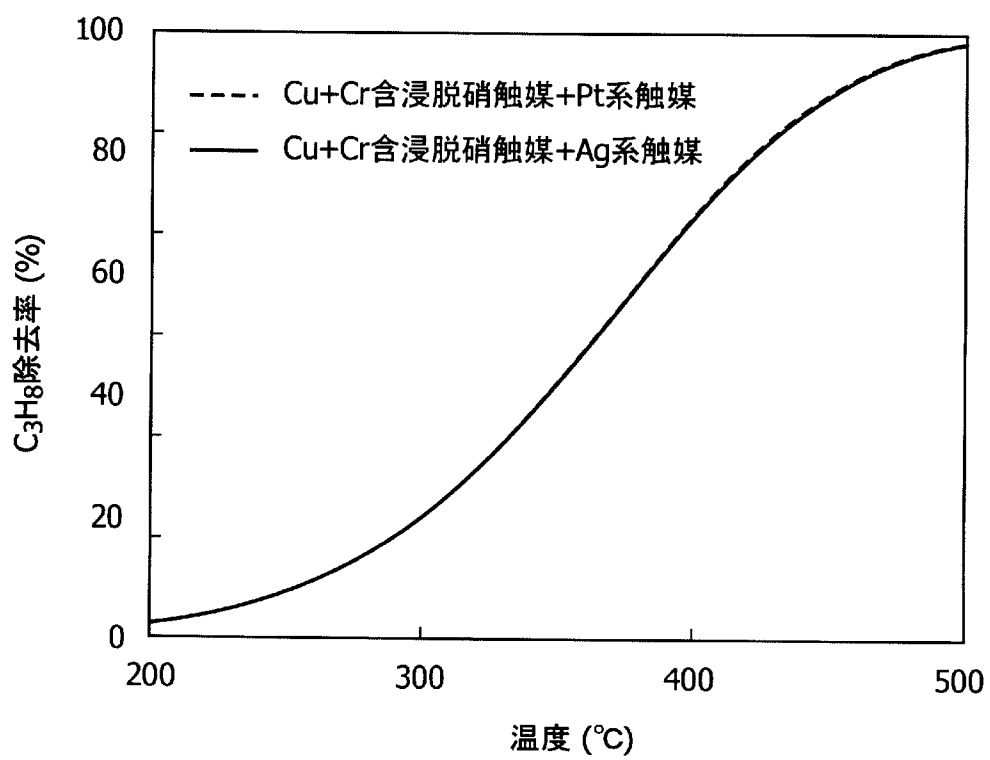
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/060381

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D53/94(2006.01)i, B01J23/847(2006.01)i, B01J23/86(2006.01)i,
B01J23/889(2006.01)i, B01J29/76(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)

B01D53/86, B01J21/00-38/74

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2008-119651 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 29 May 2008 (29.05.2008), claims; paragraphs [0028], [0040] to [0042]; fig. 1 & US 2008/0112871 A1	1, 2 3
X A	JP 63-147546 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 20 June 1988 (20.06.1988), claims; page 5, upper left column, line 8 to upper right column, line 2; page 11, upper right column, line 16 to page 12, lower right column, line 20; examples 22, 26, 30, 31 & US 4855115 A & US 4952545 A & EP 255121 A2	1, 3 2

☒ 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
07 August, 2014 (07.08.14)

Date of mailing of the international search report
19 August, 2014 (19.08.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/060381

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-28842 A (Daimler-Benz AG.), 03 February 1998 (03.02.1998), claims; paragraph [0050] & US 5965098 A & US 6696389 B1 & EP 791390 A1	1-3
A	JP 2008-62235 A (Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus), 21 March 2008 (21.03.2008), claims; paragraphs [0084] to [0086], [0103] & US 2007/0274889 A1 & EP 1685891 A1	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D53/94(2006.01)i, B01J23/847(2006.01)i, B01J23/86(2006.01)i, B01J23/889(2006.01)i, B01J29/76(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. B01D53/86, B01J21/00-38/74

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

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 A	JP 2008-119651 A（三菱重工業株式会社）2008.05.29, 【特許請求の範囲】, 【0028】, 【0040】 - 【0042】, 【図1】 & US 2008/0112871 A1	1, 2 3
X A	JP 63-147546 A（三菱油化株式会社）1988.06.20, 特許請求の範囲, 第5頁左上欄8行 - 右上欄2行, 第11頁右上欄16行 - 第12頁右下欄20行, 実施例22, 26, 30, 31 & US 4855115 A & US 4952545 A & EP 255121 A2	1, 3 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

「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 7 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 8 . 2 0 1 4

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）

岡谷 祐哉

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

4 Q

4 6 7 2

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
A	JP 10-28842 A (ダイムラーベンツ・アクチエンゲゼルシャフト) 1998.02.03, 【特許請求の範囲】, 【0050】 & US 5965098 A & US 6696389 B1 & EP 791390 A1	1-3
A	JP 2008-62235 A (ヴァルティオン テクニールリネン ツツキムスケスクス) 2008.03.21, 【特許請求の範囲】, 【0084】 - 【0086】, 【0103】 & US 2007/0274889 A1 & EP 1685891 A1	1-3