

(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
2012 年 6 月 28 日(28.06.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/086413 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 35/10 (2006.01) *B01J 23/30* (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01) *B01J 27/14* (2006.01)
B01J 21/08 (2006.01) *B01J 37/03* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/078265
- (22) 国際出願日: 2011 年 12 月 7 日(07.12.2011)
- (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 2010-283012 2010 年 12 月 20 日(20.12.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 米村 将直 (YONEMURA, Masanao) [JP/JP]; 〒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). 野地 勝己 (NOCHI, Katsumi) [JP/JP]; 〒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). 清澤正志 (KIYOSAWA, Masashi) [JP/JP]; 〒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, 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, 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, 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), ユーロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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: CARRIER FOR NOX REDUCTION CATALYST

(54) 発明の名称: 脱硝触媒用担体

(57) Abstract: Provided is a carrier for NOx reduction catalysts, which is capable of providing a NOx reduction catalyst that has improved tolerance to a poisoning substance such as arsenic. Namely, the present invention relates to a carrier for NOx reduction catalysts, which contains TiO₂ and has a honeycomb structure and a specific surface area of more than 100 m²/g.

(57) 要約: ヒ素などの被毒物質に対する許容量を向上させた脱硝触媒を得ることができる脱硝触媒用担体を提供する。すなわち本発明は、TiO₂を含み、ハニカム構造を有し、比表面積が100m²/gを超える脱硝触媒用担体に関する。



WO 2012/086413 A1

明 細 書

発明の名称：脱硝触媒用担体

技術分野

[0001] 本発明は、各種脱硝装置で使用される脱硝触媒用担体、特に石炭焚ボイラ排ガス用の脱硝装置に好適な脱硝触媒用担体に関する。

背景技術

[0002] 従来火力発電所などの固定発生源からの排ガス中の窒素酸化物の除去方法としては、 TiO_2 系の触媒担体に、活性成分として V_2O_5 、 WO_3 及び MoO_3 を担持させた触媒を用いるアンモニア添加選択的接触還元法が適用されている。この方法は還元剤として NH_3 を添加し、脱硝反応（ $4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ）を行わせるもので、 TiO_2 の固体酸点上に担持されたV、W、Moなどが活性点として働いている。

[0003] 燃料として石炭又は重油を使用した場合の窒素酸化物を含む排ガスの脱硝に $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 系触媒を使用すると、これらの触媒の活性が時間の経過につれて低下する。活性が低下するのは排ガス中のAs、Caなどの微量被毒成分が触媒上に堆積し触媒活性点を被覆するためである。特に排気ガス中のAsは蒸気圧の高い As_2O_3 であり触媒上で酸化されて蒸気圧の低い As_2O_5 に変換される（ $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_5$ ）。この As_2O_5 が固体酸点と反応し、触媒活性が失われる。このため、特に影響の大きい被毒物質であるAs（ヒ素）を多く含む劣質な石炭を燃料として用いる場合、Asにより固体酸点が急速に消失し触媒劣化することが大きな問題となっている。

[0004] 一方、酸化物を複合化すると、元素にもよるが通常は単独の酸化物より高い固体酸量を示すことが知られている。本発明者らは、かかる知見に着目し、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 等の TiO_2 をベースとする2成分系において固体酸量を増加させることで、Asに対する許容量を増大させ、耐性の向上を図っている（例えば、特許文献1等を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平 1 1 - 4 2 4 3 3 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上記現状に鑑み、ヒ素などの被毒物質に対する許容量を更に向上させた脱硝触媒を得ることができる脱硝触媒用担体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

[0007] 本発明者らは、Tiを含む系において、As被毒に対する更なる耐性の向上を図る観点で、上述した固体酸量のほかに、固体酸量とは相関がない比表面積に着目した。

すなわち、本発明にかかる脱硝触媒用担体は、TiO₂を含み、ハニカム構造を有し、比表面積が100m²/gを超えるものである。

発明の効果

[0008] 本発明の脱硝触媒用担体を用いることにより、ヒ素などの被毒物質に対する許容量を更に向上させた脱硝触媒を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]ハニカム構造を有する脱硝触媒用担体の一例を示す図である。

[図2]比較用ハニカム触媒および実施例1～9のハニカム触媒におけるAs含有ガス被毒による劣化度とこれらの触媒に使用した担体の比表面積との相関を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に、本発明を、詳細に説明する。なお、本発明は以下に説明する形態に制限されるものではない。

本発明の脱硝触媒用担体は、TiO₂を含み、ハニカム構造を有し、更に、ハニカム構造を有するように成形された脱硝触媒用担体について測定した比表面積が100m²/gを超えるものである。比表面積を大きくすることによ

り、As 吸着許容量の増大が図られ、As 被毒耐性が向上し、脱硝触媒の後流側へのAs の流入を抑制することができる。比表面積は大きい程好ましく、特に $100 \sim 160 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましい。

比表面積は、窒素ガス吸着法により測定し得られた値である。

本明細書において「 TiO_2 を含」むとは、 TiO_2 を単独で含有する場合と、Ti が他の元素とともに複合酸化物を形成している場合と、 TiO_2 を混合物として含有する場合のいずれをも含む概念である。

本発明の脱硝触媒用担体はハニカム構造を有しており、中でも、反応流路として複数の貫通孔を有するハニカム構造体であることが好ましい。このような脱硝触媒用担体として、例えば図1に示されるような担体が挙げられるが、これに限定されるものではない。ハニカム構造は、断面が矩形のものに限定されず、例えば、円状、楕円状、三角形、五角形、六角形等の断面を有していてもよい。

[0011] 本発明の担体は、Ti のほかに、Si, B, P, Zr 及びWからなる群より選択される1種または2種以上の元素（以下、元素Mという）を含有する複合酸化物であることが好ましい。Ti と複合化させる上記元素Mはいずれも排ガス中のAs によって被毒を受けにくい元素であるため、脱硝触媒に好適である。

Ti のほかに2種以上の元素Mを含む複合酸化物とする場合、Ti とSi とをベースとしてその他の元素を加えることが好ましい。2種以上の元素Mを含有する場合も、その比表面積に応じて1種の元素を組み合わせたときと同等かさらにAs 被毒耐性を向上させた担体を得ることができる。

[0012] 2成分の場合、担体中の TiO_2 と元素Mの酸化物（以下、M酸化物という）との比率は、重量比で50 : 50～99 : 1の範囲であることが好ましい。M酸化物の比率がこの範囲よりも少ないと複合化の効果が無くなる場合があり、また、この範囲を超えるとTi とMが酸素を介して隣り合って（—Ti—O—M—）結合し、固体表面の電荷の偏りによって酸性を示す点である酸性点を形成する効果が促進されない上、 TiO_2 の比率が低いため満足する

脱硝性能を持つ触媒が得られない場合がある。それぞれの酸化物の好ましい範囲は $\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2 = 80 : 20 \sim 99 : 1$ 、 $\text{TiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 50 : 50 \sim 99 : 1$ 、 $\text{TiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 = 50 : 50 \sim 99 : 1$ 、 $\text{TiO}_2 : \text{ZrO}_2 = 50 : 50 \sim 99 : 1$ 、 $\text{TiO}_2 : \text{WO}_3 = 50 : 50 \sim 99 : 1$ である。

[0013] 本発明の担体は次のようなプロセスにより製造することができる。まず、担体元素源となる元素のアルコキシド化合物、塩化物、硫酸塩または酢酸塩を混合し、さらに水と混合して水溶液又はゾルの状態でかきまぜて加水分解する。原料として反応性が高いアルコキシド等を用いて複合化させることにより溶液中でより金属が分散した状態を形成させ、均一な複合酸化物を得ることができ、複合酸化物中の固体酸量を増加させることができる。

[0014] Ti アルコキシドは、一般式 $\text{Ti}(\text{OR}^1)_4$ (R^1 は炭素数 1～20、好ましくは 2～5 のアルキル基) で表される化合物であり、例えば、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O-isoc}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O-nC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}\{\text{O-CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9\}_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O-C}_{17}\text{H}_{35})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O-isoc}_3\text{H}_7)_4$ 等があげられる。また TiOSO_4 、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 等の Ti 硫酸塩や $\text{Ti}(\text{OCOCH}_3)_4$ 、 $\text{TiO}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Ti}_2(\text{OCOCH}_3)_6$ 等の Ti 酢酸塩も使用できる。

Si アルコキシドは、一般式 $\text{Si}(\text{OR}^2)_4$ (R^2 は炭素数 1～20、好ましくは 1～5 のアルキル基) で表され、例えば、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{O-isoc}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{O-tertC}_4\text{H}_9)_4$ 等があげられる。

P アルコキシドとしては、例えば、 $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ 等が挙げられる。

B アルコキシドとしては、例えば、 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 等が挙げられる。

Zr アルコキシドとしては、例えば、 $\text{Zr}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{O-nC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{O-isoc}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{O-n}$

$C_4H_9)_4$ 等が挙げられる。

Wアルコキシドは、一般式 $W(OR)_6$ (Rは炭素数1~20、好ましくは1~5のアルキル基)で表され、例えば、 $W(OC_2H_5)_4$ 、 $W(OC_3H_7)_4$ 、 $W(O-i-C_3H_7)_4$ 、 $W(O-t-C_4H_9)_4$ 等があげられる。

[0015] 加水分解反応に関与する水の量はアルコキシド等のモル数の4倍であるが、反応を円滑に進行させて均質な担体を得るためには反応混合物中に存在させる水の量はアルコキシド等に対し10モル比以上とするのが好ましく、40モル比以上が特に好ましい。水の量の上限は特に制限はないが、必要以上に増加させても特に効果は増大せず、装置が大型化するので通常は300モル比程度で十分である。

[0016] 加水分解は50℃以上で行うのが望ましい。加水分解時の温度は高い方が、生成する結晶が微細化し比表面積が増大するため好ましい。より好ましい範囲は80~100℃である。

混合液を所望により中和し沈殿物を得た後、さらに5分以上、望ましくは2時間以上攪拌して熟成させる。熟成は加水分解と同程度の温度で行うことが望ましい。すなわち、熟成温度は50℃以上が好ましく、80~100℃がより好ましい。熟成により、新たに酸素原子を介した異種の担体元素同士の結合及び比表面積が増加する。

[0017] 加水分解、次いで熟成して得られたゾルをろ過しゲル化物を得、このゲル化物を洗浄後焼成して TiO_2 担体または TiO_2 とM酸化物との複合酸化物からなる担体を得ることができる。この複合酸化物はアモルファス及び／又はアナターゼ TiO_2 型の結晶構造を有している。焼成温度は、複合酸化物の組成比等によって異なるが、好ましくは300~1000℃、より好ましくは400~550℃の範囲とする。300℃未満では焼成が不十分となる場合があり、また、1000℃を超えると比表面積が低下しAs被毒耐性が低下する場合があるので好ましくない。焼成時間は複合酸化物の組成比、焼成温度等によって異なるが、好ましくは5分~24時間、より好ましくは4~5時間の範囲である。上記焼成時間の範囲未満では焼成が不十分となる場合

があり、また、上記範囲を超えると比表面積が低下しA s被毒耐性が低下する場合があるので好ましくない。

本発明の担体は、上述したゾルゲル法以外に、従来公知の共沈法により製造されたものであってもよい。

[0018] このようにして得られた担体に V_2O_5 、 WO_3 及び MoO_3 のうち少なくとも1種以上の脱硝活性金属を担持させることによって、 NO 、 NO_2 等の NO_x 含有ガスを酸素の存在下にアンモニアにより効率よく脱硝し、排ガス中のA s等の触媒被毒物質に対して強い耐久性を有する脱硝触媒を得ることができる。これらの触媒は粉体状又は粒状、ペレット状、ハニカム状等に成形して使用することができる。また、適当な担体を上記のような適当な形状に成形して、成形担体上に上記活性金属酸化物を担持して脱硝触媒を得ることもできる。活性金属の担持量としては、触媒中の活性金属含有率（活性金属／（活性金属＋担体）×100）が0.1～30重量%である。具体的には、好ましい範囲は、活性金属がVの場合には0.2～5重量%、Moの場合には0.1～20重量%、Wの場合には5～20重量%である。これらの活性金属の担持のさせ方等には特に限定はなく従来の方法で製造することができる。このようにして得られた脱硝触媒は、ボイラ排ガス等の燃焼排ガスに使用することができる。特に本発明の脱硝触媒は、使用時間にもよるが、例えば1万時間程度以上の使用時間では、排ガス中のA s等の触媒被毒物質濃度が1ppm以下、好ましくは100ppb以下の燃焼排ガスに使用できる。使用時間がこれより短ければ100ppm程度の燃焼排ガスにも使用できる。

実施例

[0019] 〔一体型ハニカム成型担体及びハニカム触媒の作製〕

（比較用担体1の調製）

337.6gのTi源である $Ti(O-iC_3H_7)_4$ に80℃の水4.4リットルを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。生成したゾルをろ過し、生成したアルコールを十分に洗浄し乾燥さ

せた後、500℃で5時間加熱して焼成した。

100重量部の TiO_2 に対して、メタバナジン酸アンモニウム (NH_4VO_3) とパラタングステン酸アンモニウム $\{(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O\}$ を V_2O_5 は5重量部、 WO_3 は8重量部となるように10wt%メチルアミン水溶液に溶解し、 TiO_2 粉末に含浸させて乾燥後、500℃で5時間焼成し触媒粉末を得た。

この触媒粉末100重量部に対して、バインダとしてグラスファイバを3重量部、カオリンを3重量部、さらに有機可塑剤として酢酸セルロースを3重量部とアンモニア水溶液を添加して混練した。この混練物を押出成型し、乾燥後500℃で5時間焼成することにより、格子間隔(S) 7.5mm、壁厚(T) 1.0mmの比較用ハニカム成型担体を得た(図1参照)。

(一体型ハニカム成型担体1～9の調製)

Ti源である $Ti(O-iC_3H_7)_4$ とSi源である $Si(OC_2H_5)_3$ 、P源である $P(OC_2H_5)_3$ 、B源である $B(OC_2H_5)_3$ 、Zr源である $Zr(OC_2H_5)_4$ 、および／または、W源であるパラタングステン酸アンモニウム $\{(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O\}$ とを、各元素の酸化物の配合比に換算して表3に示す配合比となるように所定量混合し80℃の水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。生成したゾルをろ過し、生成したアルコールを十分に洗浄し乾燥させた後、500℃で5時間加熱して焼成し二成分系または三成分系の各複合酸化物1～9を得た。

100重量部の複合酸化物1～9に対して、メタバナジン酸アンモニウム (NH_4VO_3) とパラタングステン酸アンモニウム $\{(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O\}$ を V_2O_5 は5重量部、 WO_3 は8重量部となるように10wt%メチルアミン水溶液に溶解し、複合酸化物粉末に含浸させて乾燥後、500℃で5時間焼成し触媒粉末を得た。

この触媒粉末100重量部に対して、バインダとしてグラスファイバを3重量部、カオリンを3重量部、さらに有機可塑剤として酢酸セルロースを3重量部とアンモニア水溶液を添加して混練した。この混練物を押出成型し、

乾燥後 500℃で5時間焼成することにより、格子間隔（S）7.5 mm、壁厚（T）1.0 mmの一体型ハニカム成型担体 1～9 を得た（図 1 参照）。

[0020] （比較用ハニカム触媒およびハニカム触媒 1～9 の作製）

メタバナジン酸アンモニウム（ NH_4VO_3 ）3.9 g とパラタングステン酸アンモニウム { $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ } 9.0 g を 10 wt % メチルアミン水溶液 55 ミリリットルに溶解し、前述の TiO_2 、または、複合酸化物 1～9 の粉末それぞれ 89.0 g に含浸させて乾燥後、500℃で5時間焼成し、前記担体に 3 wt % の V_2O_5 及び 8 wt % の WO_3 を担持させた触媒粉を得た。得られた V_2O_5 及び WO_3 を含有する触媒 20 重量部に対して水 80 重量部を加え、ボールミルで充分攪拌し、ウォッシュコート用スラリーとした。該ウォッシュコート用スラリーに前述の一体型ハニカム成型担体を浸漬し、取り出した後、余分なスラリーを吹きはらい 200℃で乾燥させた、コート量は基材 1 リットル（見かけ容量）あたり 50 g とし、このコート物を比較用ハニカム触媒およびハニカム触媒 1～9 とした。

[0021] （比表面積測定について）

比較用ハニカム成型担体および一体型ハニカム成型担体 1～9 について、BET 1 点吸着法（窒素ガス吸着法）により比表面積測定を行った。測定条件を以下に記す。

[表1]

項目	条件
サンプル量	0.1 g
前処理条件	窒素雰囲気下、200℃、2時間パージ
吸着温度	-196℃
脱着温度	室温
検出器	熱伝導度検出器（TCD）

[0022] （劣化度について）

劣化度は、As を 200 ppm 含むサンプルガスを比較用ハニカム触媒およびハニカム触媒 1～9 に 1 時間導通した前後での脱硝率の低減率を示した

ものであり、下記式（１）および（２）で評価した。

$$\text{劣化度} = (\text{As 導通後脱硝率}) / (\text{初期脱硝率}) \quad \text{式（１）}$$

$$(\text{脱硝率}) = [(\text{入口NOx} - \text{出口NOx}) / \text{入口NO}] \times 100 \quad \text{式（２）}$$

[0023] なお、劣化度試験条件及びサンプルガスの組成は、以下の通りである。

[表2]

項目	条件
温度	150℃
ガス量	152Nm ³ /h
触媒形状	150mm×150mm×750mm
GHSV	4500h ⁻¹
空塔速度	3.3m/s
ガス組成	NO:100ppm, NH ₃ :100ppm, As:200ppm, SO ₂ :50ppm, H ₂ O:20%, O ₂ :10%, N ₂ :バランス

種々の比表面積を有する比較用ハニカム成型担体および一体型ハニカム成型担体１～９から得られる比較用ハニカム触媒およびハニカム触媒１～９について劣化度の評価試験を行った結果を比較例１および実施例１～９として表３に示す。

[0024] [表3]

	担体	配合比	担体 比表面積 (m ² /g)	As負荷 200ppm・H後 の劣化度
比較例1	TiO ₂ 系	100	52	0.39
実施例1	TiO ₂ ・SiO ₂ 系	80:20	130	0.56
実施例2	TiO ₂ ・P ₂ O ₅ 系	60:40	108	0.51
実施例3	TiO ₂ ・B ₂ O ₃ 系	50:50	102	0.49
実施例4	TiO ₂ ・ZrO ₂ 系	50:50	113	0.53
実施例5	TiO ₂ ・SiO ₂ ・ZrO ₂ 系	85:10:5	155	0.58
実施例6	TiO ₂ ・SiO ₂ ・ZrO ₂ 系	90:5:5	147	0.6
実施例7	TiO ₂ ・SiO ₂ ・P ₂ O ₅	57:38:5	146	0.53
実施例8	TiO ₂ ・SiO ₂ ・B ₂ O ₃ 系	47.5:47.5:5	132	0.51
実施例9	TiO ₂ ・SiO ₂ ・WO ₃ 系	47.5:47.5:5	148	0.54

[0025] 表３から、比表面積が100m²/gを超える担体を用いた場合、比表面積の増加に相関してAs負荷前後での脱硝率の低下が抑制されることがわかつ

た。

また、 TiO_2 をベースとする三成分系（実施例5～9）においても比表面積の増大が図られることで二成分系（実施例1～4）と同様にAs負荷後の劣化を抑制できることがわかった。

さらに図2に示すように、複合酸化物が、二成分系であるか三成分系であるかもしくは複合元素の種類によらず、比表面積と劣化度との間に相関が見られることがわかった。

符号の説明

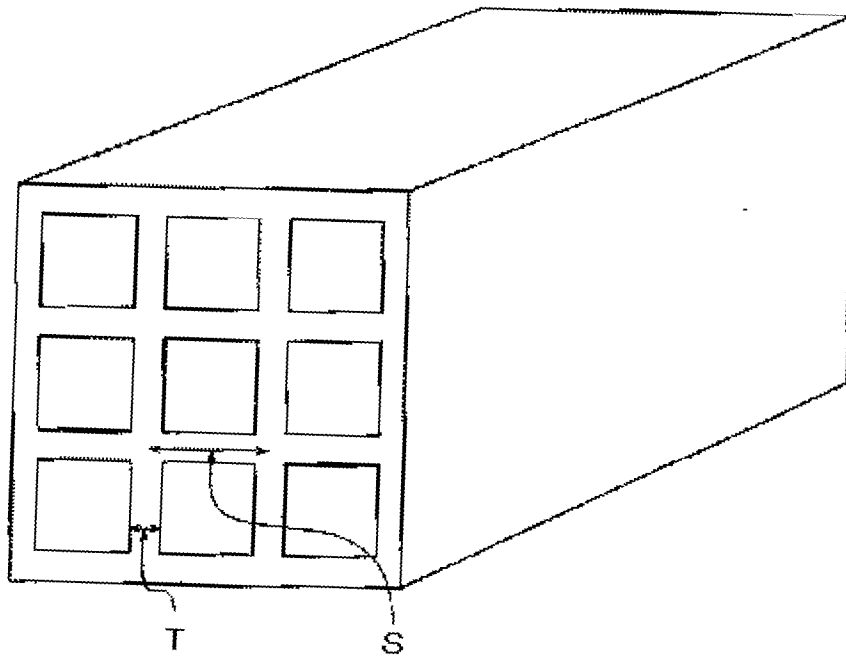
[0026] S 格子間隔

T 壁厚

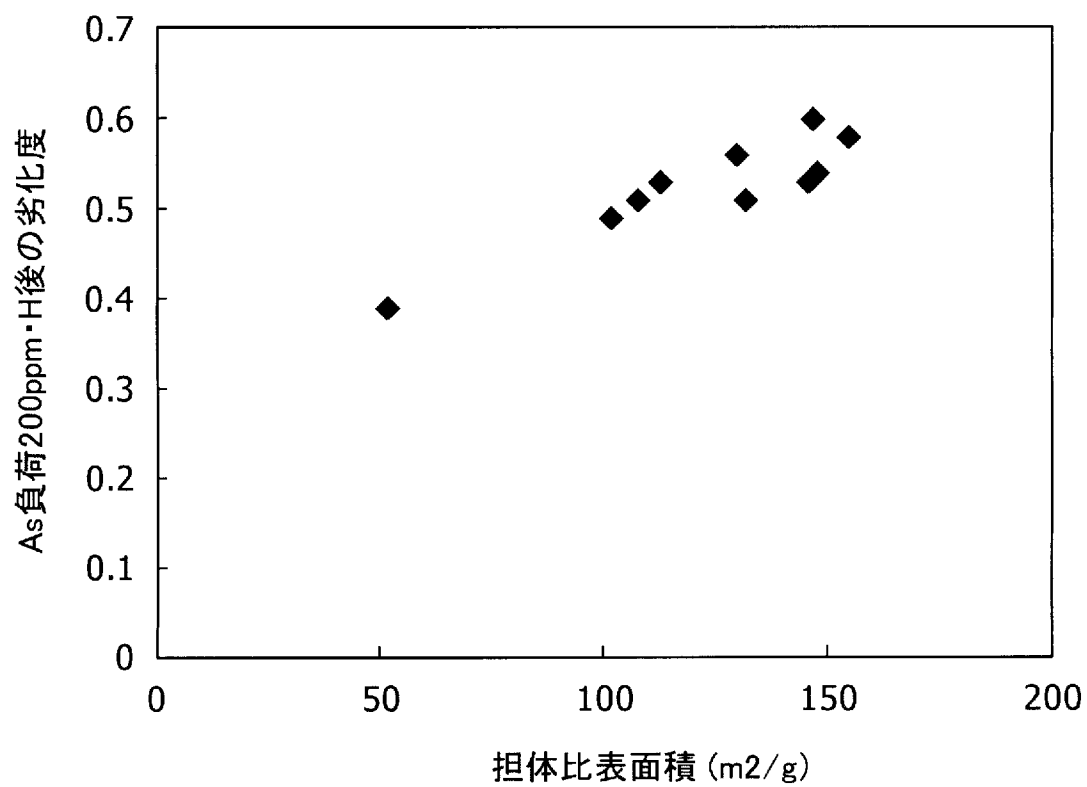
請求の範囲

- [請求項1] TiO_2 を含み、ハニカム構造を有し、比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ を超える脱硝触媒用担体。
- [請求項2] さらにSi, B, P, Zr及びWからなる群より選択される1種または2種以上の元素の酸化物を含有する複合酸化物であることを特徴とする請求項1に記載の脱硝触媒用担体。
- [請求項3] さらにSi, B, P, Zr及びWからなる群より選択される2種以上の元素の酸化物を含有する複合酸化物であることを特徴とする請求項1に記載の脱硝触媒用担体。
- [請求項4] 共沈法またはゾルゲル法により製造されたものであることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の脱硝触媒用担体。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/078265

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J35/10(2006.01)i, B01J21/06(2006.01)i, B01J21/08(2006.01)i, B01J23/30(2006.01)i, B01J27/14(2006.01)i, B01J37/03(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)

B01J35/10, B01J21/06, B01J21/08, B01J23/30, B01J27/14, B01J37/03

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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	WO 2008/105469 A1 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 04 September 2008 (04.09.2008), claims 2, 5; paragraphs [0026], [0028], [0061], [0087] to [0090] (Family: none)	1-4
X Y	JP 11-300213 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 02 November 1999 (02.11.1999), claims 1, 2; paragraphs [0008], [0010], [0012] to [0016], [0022], [0025] (Family: none)	1-4 1-4



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
12 January, 2012 (12.01.12)

Date of mailing of the international search report
24 January, 2012 (24.01.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/078265

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-38206 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 13 February 2001 (13.02.2001), claims 1, 2, 4, 6, 11; paragraph [0029] (Family: none)	1, 2, 4
Y	JP 11-114427 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 27 April 1999 (27.04.1999), claims 1, 2; paragraphs [0001], [0015], [0022] to [0024] (Family: none)	1-4
Y	JP 2000-464 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 07 January 2000 (07.01.2000), claims 1 to 4; paragraphs [0017], [0022] to [0024] (Family: none)	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/078265

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:

The search, which has been carried out on the assumption that the inventions of claims 1 and 2, and claim 4 referring to claim 2 are deemed to be "firstly set forth invention (main invention)", revealed that the technical feature of the invention of claim 1 is not novel since the technical feature is disclosed in the document 1 (WO 2008/105469 A1, [claim 2], [claim 5], [0026], [0028], [0061], [0087]-[0090]), the document 2 (JP 11-300213 A, [claim 1], [claim 2], [0008], [0010], [0012]-[0016], [0022], [0025]) and the document 3 (JP 2001-38206 A, [claim 1], [claim 2], [claim 4], [claim 6], [claim 11], [0029]), (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/JP2011/078265

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

and therefore, the afore-said technical feature cannot be considered to be a "special technical feature" within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

Consequently, it is not considered that there is a technical relationship involving one or more of the same or corresponding special technical features between the main invention and the inventions of other claims.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J35/10(2006.01)i, B01J21/06(2006.01)i, B01J21/08(2006.01)i, B01J23/30(2006.01)i,
B01J27/14(2006.01)i, B01J37/03(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. B01J35/10, B01J21/06, B01J21/08, B01J23/30, B01J27/14, B01J37/03

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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	WO 2008/105469 A1 (株式会社日本触媒) 2008.09.04, 【請求項2】、 【請求項5】、【0026】、【0028】、【0061】、【0087】 - 【0090】 (ファミリーなし)	1-4
X	JP 11-300213 A (三菱重工業株式会社) 1999.11.02, 【請求項1】、	1-4
Y	【請求項2】、【0008】、【0010】、【0012】 - 【0016】、 【0022】、【0025】 (ファミリーなし)	1-4

☒ 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

1 2 . 0 1 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 1 . 2 0 1 2

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)

吉田 直裕

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

4 G

5 0 7 7

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 2001-38206 A (三菱重工業株式会社) 2001.02.13, 【請求項1】、 【請求項2】、【請求項4】、【請求項6】、【請求項11】、【0029】 (ファミリーなし)	1, 2, 4
Y	JP 11-114427 A (三菱重工業株式会社) 1999.04.27, 【請求項1】、 【請求項2】、【0001】、【0015】、【0022】－【0024】 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2000-464 A (三菱重工業株式会社) 2000.01.07, 【請求項1】－ 【請求項4】、【0017】、【0022】－【0024】 (ファミリーなし)	1-4

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、2、及び請求項2を引用する請求項4に係る発明を「最初に記載されている発明（主発明）」として調査した結果、請求項1に係る発明の技術的特徴は、文献1（W0 2008/105469 A1、【請求項2】、【請求項5】、【0026】、【0028】、【0061】、【0087】—【0090】）、文献2（JP 11-300213 A、【請求項1】、【請求項2】、【0008】、【0010】、【0012】—【0016】、【0022】、【0025】）、文献3（JP 2001-38206 A、【請求項1】、【請求項2】、【請求項4】、【請求項6】、【請求項11】、【0029】）に開示されているから新規でないことが明らかとなったため、上記技術的特徴は、PCT規則13.2の第2文の意味において「特別な技術的特徴」と認められない。

したがって、これら主発明と、他の請求項に係る発明の間に一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係が存在すると認められない。

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。