

(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
2020年7月2日(02.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/138137 A1

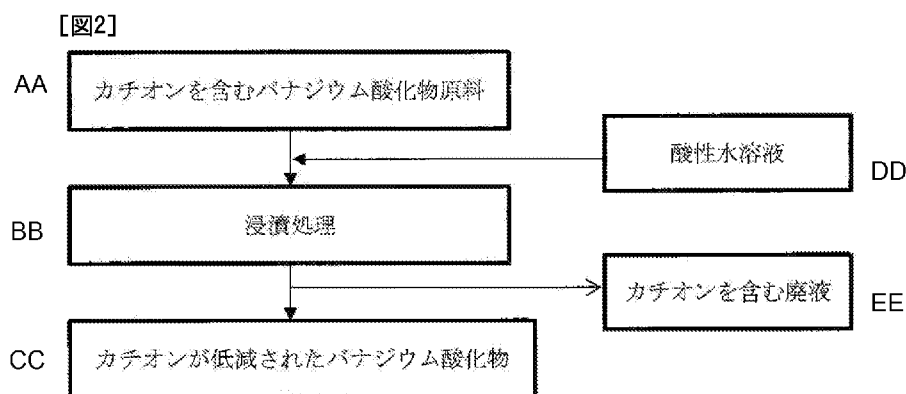
- (51) 国際特許分類:
C01G 31/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/050755
- (22) 国際出願日: 2019年12月25日(25.12.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2018-245542 2018年12月27日(27.12.2018) JP
- (71) 出願人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 織地 学 (ORIJI Gaku); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 横山 義史 (YOKOYAMA Yoshihito); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目

13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). イルワンシャ (Irwansyah); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 渡邊 賢太郎 (WATANABE Kentaro); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 西方 丈智 (NISHIKATA Takenori); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 利根川 翔 (TONEGAWA Sho); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6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,

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING VANADIUM OXIDE

(54) 発明の名称: バナジウム酸化物の精製方法



AA Vanadium oxide raw material including cation
BB Immersion treatment
CC Vanadium oxide having reduced cation content
DD Acidic aqueous solution
EE Waste liquid including cation

(57) Abstract: [Problem] To provide a method for purifying vanadium oxide from a vanadium oxide raw material including a cation component. [Solution] A method for purifying vanadium oxide, having a step for immersing a vanadium oxide raw material including a cation component in an at least 0.9 N acidic aqueous solution having a temperature of 110°C or higher.

(57) 要約: [課題] カチオン成分を含むバナジウム酸化物原料から、バナジウム酸化物を精製する方法を提供する。[解決手段] カチオン成分を含むバナジウム酸化物原料を110°C以上0.9 N以上の酸性水溶液に浸漬する工程を有する、バナジウム酸化物の精製方法。

[続葉有]

WO 2020/138137 A1

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, 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:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： バナジウム酸化物の精製方法

技術分野

[0001] カチオン成分を含むバナジウム酸化物原料から、バナジウム酸化物を精製する方法に関する。

背景技術

[0002] 燃焼飛灰や使用済み水素化脱硫触媒にはバナジウムやニッケルなどの有用な元素が含まれており、バナジウムは可能な限り回収して有効利用することが望まれている。バナジウムの用途はおもに鉄鋼用の添加剤と化成品用の原料とに分けられる。鉄鋼用では工具鋼、高速度鋼、高張力鋼、ステンレス鋼、橋梁の建築用鋼および耐熱鋼などに添加され、化成品では脱硝触媒、硫酸製造触媒、ゴム重合触媒および顔料などの原料に用いられている。最近ではチタン合金、水素吸蔵合金、形状記憶合金および二次電池などの新素材や新材料の重要な構成成分として利用され、その使用量も増大している。

[0003] このようなバナジウムから回収する方法としては、アルカリ性または酸性の水溶液を抽出液として用いて固体物質中のバナジウム分を抽出した後、得られたバナジウムを含む混合溶液に、硫酸アンモニウムや塩化アンモニウムなどのアンモニウム塩を添加して中和させて沈殿・回収する方法が採用されている（例えば、特許文献1～4）。

[0004] バナジウム、モリブデン等の重金属を含む混合溶液に、硫酸アンモニウムや塩化アンモニウムなどのアンモニウム塩を加えると、メタバナジン酸アンモニウムが析出して沈殿する。

[0005] そして、このメタバナジン酸アンモニウムの沈殿に対して種々の処理を行うことによって、バナジウムを五酸化バナジウムの状態で回収する。

この中間生成物であるメタバナジン酸アンモニウムの純度が高くない場合、得られる五酸化バナジウムは不純物であるナトリウム等を含有することが知られている（特許文献5）。

- [0006] 五酸化バナジウムに不純物のナトリウムが含まれていると、特殊鋼などを製造する際に、熔融状態にした時に突沸したり、また、製造された特殊鋼が脆くなったりして、特殊鋼自体の強度に悪影響を及ぼす可能性がある。
- [0007] しかも、固体状になった五酸化バナジウムに混入したナトリウムは除去することが困難であるので、高純度の五酸化バナジウムを得るために、メタバナジン酸アンモニウムの状態で不純物を除去する方法（特許文献5）や、メタバナジン酸アンモニウムの純度を上げるために塩析を繰り返すことが検討されている。
- [0008] また、五酸化バナジウムをいったん硫酸に溶解させて、バナジウムが5価バナジウムイオンとし、塩基性陰イオン交換樹脂と接触させてバナジウムを吸着させたのち、該樹脂から脱着させる方法も提案されている（特許文献6）

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2000-247644号公報
特許文献2：特開2005-298925号公報
特許文献3：特開平10-114525号公報
特許文献4：特開昭63-100019号公報
特許文献5：特開2012-036024号公報
特許文献6：特開2002-193620号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 燃焼灰や廃触媒のような、不純物を多く含む原料からバナジウムを回収する場合、最終的にカチオン成分を含むバナジウム酸化物が得られてしまい、特殊鋼製造工程や得られる特殊鋼自体の強度に悪影響を及ぼす可能性がある等の問題がある。従来検討されていた精製方法ではバナジウムの回収量が少なくなったり、処理効率が低くカチオンの除去が不十分になることがあった

。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、カチオン成分を含むバナジウム酸化物原料に所定の浸漬工程を行うことで、バナジウムの回収率を高く、かつカチオン成分を低減した精製バナジウム酸化物が製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] 本発明の構成は以下の通りである。

[1] カチオン成分を含むバナジウム酸化物原料を 110°C 以上 0.9N 以上の酸性水溶液に浸漬する工程を有する、バナジウム酸化物の精製方法。

[2] 前記工程では、前記バナジウム酸化物原料を、前記バナジウム酸化物原料中のバナジウム量が前記酸性水溶液の容量に対して 0.02g/mL 以上 0.7g/mL 以下となるように浸漬させる [1] のバナジウム酸化物の精製方法。

[3] 前記工程では前記酸性水溶液の水素イオンの量 $n(\text{H}^+)$ と、前記バナジウム酸化物原料中のカチオン成分を構成するカチオンの総量 $n(\text{C}^{z+})$ と、カチオンの電荷 z との間に、

$$\text{関係式 } n(\text{H}^+) / \{n(\text{C}^{z+}) \times z\} \geq 1$$

を満足する、[1] または [2] のバナジウム酸化物の精製方法。

[4] 前記カチオンが、ナトリウムイオン、アンモニウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、バリウムイオンからなる群から選ばれる1つ以上を含む、[1] ～ [3] のバナジウム酸化物の精製方法。

[5] 前記酸性水溶液が、硫酸、塩酸、リン酸、硝酸、酢酸のいずれか1つ以上を含む水溶液である、[1] ～ [4] のバナジウム酸化物の精製方法。

[6] 前記バナジウム酸化物原料中のカチオン成分が、 $2 \sim 20$ 質量%の範囲にある、[1] ～ [5] のバナジウム酸化物の精製方法。

[7] 前記工程において、前記バナジウム酸化物原料を $110 \sim 300^{\circ}\text{C}$ の水溶液に、 $0.1 \sim 100\text{MPa}$ の加圧下でバナジウム酸化物原料を浸漬す

る、[1]～[6]のバナジウム酸化物の精製方法。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、バナジウム酸化物の回収率を高く、かつカチオンの含量を低減した精製バナジウム酸化物を得ることができる。このような精製方法を用いて、燃焼灰や廃触媒からのバナジウムの回収と組み合わせると、回収率が高くなるばかりか、バナジウムの利用性も著しく向上する。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]5価のバナジウムイオンの溶解度とpHの関係を示した相図である。

[図2]本発明の精製方法の概略を示すフロー図を示す。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施形態について説明するが、本発明はこれらの記載に何ら限定されるものではない。

(原料)

本発明のバナジウム化合物の精製方法において使用される精製前のバナジウム酸化物原料は、燃焼灰や使用済み廃触媒を酸またはアルカリ性溶液に浸出させ、その浸出液であるバナジウム含有液を硫酸等の酸やアルカリでpH調整して得られる。

[0016] たとえば、本出願人による国際公開2017/208471号明細書にあるように、アルカリ浸出工程と、ろ過工程と、pH調整工程と、熟成工程と、分離工程とを有する製造方法で調製される。

[0017] アルカリ浸出工程では、アルカリ性溶液に燃焼灰または廃触媒を浸漬する。アルカリ性溶液に浸漬することで、燃焼灰や廃触媒中のバナジウムイオンがアルカリ性溶液中に浸出する。「アルカリ性溶液」とは、pHが8以上の溶液を意味する。以下、pHが6より大きく8より小さいpH領域を中性、pHが6以下のpH領域を酸性とする。なお、本発明でのpHは、各工程を実施する際の温度でのpHであり、特に温度の記載がない場合は室温での値である。

[0018] アルカリ性溶液を構成する材料は特に問わない。例えば、水酸化ナトリウ

ム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム等を用いることができる。これらアルカリの濃度は、特に限定されず、例えば、 $0.007 \sim 16 \text{ mol/L}$ 、より好ましくは $0.007 \sim 5 \text{ mol/L}$ である。

[0019] 燃焼灰は、火力発電所等におけるボイラー等で燃料を燃やした際に生じる燃焼残渣である。燃焼残渣は、大きく分けて飛灰と炉内灰に分けられる。飛灰は、電気集塵機で集められることが多く、EP灰とも呼ばれる。一般に燃料として用いられる化石燃料には、バナジウムが含まれる。そのため、燃焼後の飛灰および炉内灰にもバナジウムは含まれる。燃焼灰には、飛灰および炉内灰のいずれも含まれる。また、脱硫反応塔から排出された使用済み水素化脱硫触媒も本発明のバナジウム酸化物原料を得るために使用される。

[0020] たとえば、飛灰は、60～95質量%の未燃のカーボンと、0～20質量%の硫酸アンモニウムと、その他の金属とを含む。その他の金属としては、アルミニウムが0～5質量%、バリウムが0～1質量%、カルシウムが0～5質量%、コバルトが0～0.5質量%、クロムが0～3質量%、鉄が0～20質量%、マグネシウムが0～3質量%、マンガンが0～1質量%、ナトリウムが0～3質量%、ニッケルが0～20質量%、チタンが0～3質量%、バナジウムが0.01～30質量%、シリコンが0～20質量%、さらにその他の微量元素が0～0.1質量%含まれる。これらの比率は、燃料を燃焼する際の炉内の温度、投入物質の違いによって異なる。

[0021] 準備したアルカリ性溶液に燃焼灰または廃触媒を浸漬する。これらからバナジウムイオンが浸出することで、浸出液が得られる。以下、燃焼灰または廃触媒を添加した後のアルカリ性溶液スラリーを「浸出液スラリー」といい、その溶液部を「浸出液」という。

[0022] 燃焼灰を添加するアルカリ性溶液は、燃焼灰を添加する前の状態で、pHは10以上であることが好ましい。

pHが3以下の強酸性の水溶液中に燃焼灰や廃触媒を浸漬すると、バナジウムイオンとともに鉄イオンが浸出して、用途によっては悪影響することがある。ただし、鉄などの影響が少ない場合、酸性水溶液に燃焼灰または廃触

媒を浸漬して浸出液を調製することが可能である。

[0023] 燃焼灰や廃触媒に含まれるバナジウムは5価のものばかりではなく、4価または3価のバナジウムも含まれている。5価のバナジウムは溶液中に浸出しやすいが、4価または3価のバナジウムは溶液中に浸出しにくい。酸化剤を用いて、4価または3価のバナジウムを酸化処理して5価の状態にすることで、浸出液中へのバナジウムイオンの浸出量を増やすことができる。

[0024] 酸化剤としては 次亜ハロゲン酸およびその塩、亜ハロゲン酸およびその塩、ハロゲン酸およびその塩、過ハロゲン酸およびその塩、過マンガン酸およびその塩、クロム酸およびその塩、過酸化水素などを好適に用いることができる。

[0025] 必要に応じて、アルカリ浸出工程で得られた浸出液スラリーをろ過する。浸出液スラリーをろ過することにより、バナジウムイオンが浸出した浸出液と、不溶分の鉄等が含まれる燃焼灰とを分離することができる。

[0026] pH調整工程では、ろ過後の浸出液に酸を添加し、浸出液を酸性にする。用いる酸は、特に限定されない。例えば、塩酸、硫酸、リン酸などの無機酸や、高次カルボン酸やフェノールなどの有機酸も用いることができる。

[0027] 図1は、5価のバナジウムイオンの溶解度とpHの関係を示した相図である。図1に示す V_2O_5 の領域が固体の領域であり、 V_2O_5 の領域では固体が析出する。すなわち、溶液のpHを4未満にすることで、バナジウム化合物が析出する。

[0028] pH調整後のpHは、1.3～2.9であることが好ましい。相図によると、pH=0～4未満の領域に、固体が析出する V_2O_5 の領域を有するが、pH調整後のpHを上記範囲にすると、バナジウム化合物の析出が生じやすい。

[0029] 熟成工程では、pH調整後の浸出液に析出物が析出するまで、一定条件下に放置する。相図によると、 V_2O_5 の領域では固体が析出する。しかしながら、実際には浸出液が、 V_2O_5 の領域内の条件を満たしたからと言って、すぐに析出物が析出する訳ではない。

[0030] pHを1.3～2.9にした段階では5価のバナジウムイオンは、バナディックイオン (VO_2^+) およびデカバナジン酸イオン ($\text{V}_{10}\text{O}_{26}(\text{OH})_{24}^-$) などの形態で、過飽和状態で存在していると考えられる。時間の経過とともに、水和イオンなどから脱水縮重合が起こり、5価バナジウム酸化物の骨格ができ、結晶が生成すると理解される。酸化剤を酸性条件下で使用しても、バナジウム酸化物を固形分として析出させることができる。

[0031] 熟成工程では、pH調整後の浸出液を所定の温度条件下で所定時間保持する。pH調整後の浸出液のpHは、pH調整直後のpHと同等であり、1.3～2.9であることが好ましい。

[0032] また熟成工程における温度は、20℃以上200℃以下であることが好ましく、20℃以上100℃未満であることがより好ましい。温度が低いと析出に要する時間が長くなる。一方で、温度が高いと析出は早く起こる。

[0033] 本発明で使用するバナジウム酸化物原料は燃焼灰や廃触媒をアルカリまたは酸に浸出したバナジウム含有液を、必要に応じてpH調整し、酸化剤で酸化処理されたもので、バナジウム酸化物は通常、固体として析出している。通常、本発明では、スラリーとして使用するが、濾過によって得られたケーキであっても、また、その乾燥粉体であってもよい。

[0034] このバナジウム酸化物原料には、浸出液の成分として、またpH調整の際に、アルカリが使用されるため、主にカチオン成分が、取り込まれる。カチオン成分には、アルカリ成分の他に、処理に使用される鉱石等に含まれるカルシウムやマグネシウムなどの成分も包含されるが、特に限定されない。

[0035] 前記バナジウム酸化物原料中のカチオン成分は、通常、2～20質量%、好ましくは3～7質量%の範囲にある。この範囲にあれば、後述する酸性水溶液での溶解を調整しやすくできる。

[0036] カチオン成分

原料のバナジウム酸化物に含まれるカチオン成分は、水溶液中でナトリウムイオン、アンモニウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、バリウムイオンからなる群から選ばれる

1つ以上を含むものである。通常は、上述した浸出工程の浸出液や、pH調整工程で使用される、ナトリウムイオンやアンモニウムイオンが含まれる。

[0037] 本発明によれば、従来、低減させることが非常に困難であった、ナトリウム等のカチオン成分を低減できる方法が提供される。

(酸性水溶液)

本発明では、前記原料のバナジウム酸化物を、酸性水溶液に溶解させる。詳しい方法は後述するので、ここでは、酸性水溶液の組成について説明する。

水性水溶液は、水素イオン H^+ を解離するものであればどのような水溶液でもよい。一般的には硫酸や硝酸が用いられるが、塩酸やリン酸、酢酸でも用いることができる。

[0038] 酸性水溶液の濃度

カチオンを含むバナジウム酸化物は、酸には非常に溶けにくいことが知られている。酸性水溶液の酸の当量濃度としては、0.9 N以上が好ましく、2 N以上がより好ましく、5 N以上がさらに好ましい。0.9 N未満では、バナジウム化合物の溶解度が低い、あるいは溶解速度が非常に遅くカチオンを溶出させることが難しいため、原料からカチオンを低減させることが難しくなる。

[0039] 酸性水溶液と前記カチオンを含むバナジウム酸化物との混合は、バナジウム酸化物原料中のバナジウム換算の含有量が前記酸性水溶液の容量に対して0.02 g/mL以上0.7 g/mL以下となるようにすることが好ましく、0.05 g/mL以上0.12 g/mL以下がより好ましい。酸性水溶液はカチオンを溶出させるとともに、バナジウム酸化物を溶解させる役割を持つ。

[0040] また、本発明では、水素イオンの量と、バナジウム酸化物原料中のカチオンの量が所定の関係を満たすことが好ましい。

すなわち酸性水溶液の水素イオンの量 $n(H^+)$ (mol)と前記カチオンを含むバナジウム酸化物に含まれるカチオンの総量 $n(C^{z+})$ (mol)とカ

チオンの電荷 z との間に、

$$\text{関係式、 } n(\text{H}^+) / \{n(\text{C}^{z+}) \times z\} \geq 1$$

を満足することが好ましい。

なお、ここでカチオンの総量とは、ナトリウムイオン、アンモニウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、バリウムイオンの合計量である。

[0041] $n(\text{H}^+) / \{n(\text{C}^{z+}) \times z\}$ を A とすると、 A は 1 以上であり、好ましくは 5 以上、より好ましくは 10 以上、さらに好ましくは 15 以上が好ましい。 A が大きくなるほど十分にカチオンを除去することができる。アンモニウムイオン以外のカチオンは、ICP 発光分光分析法（ICP 法）を用いて測定する。なおアンモニウムイオンについては、イオンクロマトグラフ（IC）法によって分析し、カチオンの総量は、前記の ICP 発光分光分析法で得られた値とアンモニウムイオンの量を加算することによって求められる。

[0042] カチオンを溶出させるためには酸性水溶液がカチオン含有したバナジウム酸化物原料に対して多量にあったほうが良い。一方、溶出後にバナジウム酸化物として再沈殿させるには酸性水溶液が少量の方が好ましい。バナジウム酸化物（ V_2O_5 ）は、一般的に図 1 で示す通り、 pH が 2 より低くなると溶解度が高くなることが知られている。しかし、本発明では、上記関係式および、所定の混合量とすることで、 pH を低くしてもバナジウム酸化物を固体として回収でき、さらに原料のカチオンを低減できる。

[0043] （バナジウム酸化物の精製方法）

次に、本発明のバナジウム化合物の精製方法を説明する。図 2 は本発明の精製方法を概略フロー図で示す。

本発明のバナジウム化合物の精製方法（以下、単に本発明の方法という）は、バナジウム酸化物原料である、ナトリウムなどのカチオンを含むバナジウム酸化物に酸性水溶液を作用させて、バナジウム酸化物をいったん溶解させる。このとき、同時に不純物のカチオンも水溶液中に溶解する。

[0044] 次に本発明ではカチオンが低減されたバナジウム酸化物として析出させて

、回収することにより、精製されたバナジウム酸化物を得る。

本発明の方法では、バナジウム酸化物原料である、カチオンを含むバナジウム酸化物を酸性水溶液とともにオートクレーブ等の密封容器に入れ、所定の時間、高温の条件にする。このとき、一旦カチオンを含むバナジウム酸化物が酸性水溶液に溶解する。その際の温度は110℃以上が好ましく、140℃以上、さらに180℃以上がより好ましい。110℃より下では、溶解速度が遅くなり実用的ではない。攪拌しながら溶解させると、より反応が進みやすいという利点がある。また、圧力は、特に限定されないが、水の蒸気圧以上の加圧下で行われるのが好ましい。すなわち0.1～100MPaの加圧下で行うことが好ましい。

[0045] 温度の上限は、生産効率や、反応器の耐久性などを鑑み、300℃が好ましい。

加熱する時間は特に限定されず、酸性水溶液の温度、酸の濃度、酸性水溶液の液量によって変化する。加熱する時間は、目安として、1時間以上、より好ましくは3時間以上が望ましい。3時間以上であれば反応が進み、カチオンを含むバナジウム酸化物がほぼ溶解していると考えられる。特に溶解が遅い場合は、攪拌すると溶解が早くなり、好ましい。

[0046] なお、温度が低めでも、攪拌等の条件や加熱条件によって、バナジウム酸化物は溶解しやすくなるため、加熱処理の際の温度、時間、攪拌などは、バナジウム酸化物の溶解状態によって適宜選択される。

[0047] 加熱処理をした後、室温に冷却することで固体を得ることができる。この固体がバナジウム酸化物である。カチオンが低減され五酸化バナジウムになるときれいな黄色を呈する。なお、得られた固体を、例えばフィルタープレスを用いた濾過等により回収し、その後回収した固体を五酸化バナジウムが溶解しにくい水や酸等で洗浄しても良い。

[0048] また、回収した五酸化バナジウム固体は適宜乾燥してもよく、さらに、必要に応じて、粉碎や分級等の処理が行われてもよい。

上記のように、燃焼灰や使用済み廃触媒を酸またはアルカリ性溶液に浸出

させたバナジウム含有液を硫酸等の酸やアルカリでpH調整して得られる粗バナジウム酸化物を原料として、前述の精製方法を行うことにより、燃焼灰や使用済み廃触媒から精製バナジウム酸化物を回収する方法を提供できる。

実施例

[0049] 以下、本発明を実施例により、具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例になんら限定されるものではない。

[実施例1]

ナトリウムを含むバナジウム酸化物原料として、 $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を用意した。これを2.778g (0.0042mol) 秤量し、テフロン（登録商標）内筒をもつステンレス製オートクレーブに投入した。また4.5mol/L硫酸を1.87mL (9N) 加えた。このとき、硫酸がもつ H^+ とバナジウム酸化物中の Na^+ のモル比 (H^+/C^{2+}) は計算値で2であった。オートクレーブの蓋を閉め、2時間で200℃まで昇温し、8時間、200℃のオーブンで保持した。降温は12時間程度かけて自然放冷した（このとき『8時間反応させた』、あるいは『反応時間は8時間であった』と呼ぶことにする）。もともとの5価バナジウム酸化物の色は赤色だったが、反応後にオートクレーブ内にあった固体は黄色であった。これをろ過し、水で洗浄して、固体を回収した。

[0050] [実施例2～21、比較例1～2]

実施例2～21及び比較例1～2は、表1に示すカチオンを含むバナジウム酸化物原料を用い、表1の条件で実施例1と同様に処理を行い、バナジウム酸化物を得た。

なお、攪拌を行う実施例・比較例では、加熱している間（昇温時及び保持している間）、攪拌子を入れて約200rpmで攪拌を行なった。

[0051] 結果を、表1にまとめて示す。原料及び回収した固体は各々乾燥して、バナジウム含有量をICP-AES（型番Vista-Pro 日立ハイテクサイエンス製）により測定した。

また実施例1～21及び比較例1～2のカチオン総量は、表1に示したカ

チオン種が他のカチオンを無視できる含有量であることを確認し、 $n(H^+)/[n(C^{2+}) \times z]$ は表1記載のカチオン種について算出した。各カチオン種の含有量は、原料を硝酸に溶解させ、アンモニウムイオンはイオンクロマトグラフ（型番D I O N E X I N T E G R I O N、T h e r m o S c i e n t i f i c 製）を用いて測定し、アンモニウムイオン以外はI C P - A E S（型番V i s t a - P r o 日立ハイテクサイエンス製）を用いて測定した。

[0052] バナジウムの回収率（質量％）は、原料に含まれるバナジウムの質量に対する、回収したバナジウム酸化物に含まれるバナジウムの質量の比を百分率にしたものである。またカチオン除去率は、原料に含まれるバナジウムに対するカチオンの質量に対する、回収したバナジウム酸化物に含まれるバナジウムに対するカチオンの質量比を百分率にしたものを残存率（質量％）とし、100％からこの残存率を引いた差をカチオン除去率とした。

[0053] 実施例1～21はいずれもバナジウムの回収率は50質量％以上であった。また、カチオン除去率は、比較例では40質量％以下であったのに対し、実施例はいずれも50質量％以上であった。

[0054] [表1]

	原料	カチオンの種類	酸	攪拌	酸規定度 (N)	$n(H^+)/[n(C^{2+}) \times z]$	温度 (°C)	反応時間 (時間)	バナジウム回収率 (質量%)	カチオン除去率 (質量%)
実施例1	$Na_2V_6O_{16} \cdot 3H_2O$	Na	硫酸	なし	9	2	200	8	66	98
実施例2	$(NH_4)_2V_6O_{16} \cdot 4H_2O$	NH ₄	硫酸	なし	9	2	200	8	65	97
実施例3	$K_2V_6O_{16} \cdot 3H_2O$	K	硫酸	なし	9	2	200	8	66	98
実施例4	$Li_2V_6O_{16} \cdot 3H_2O$	Li	硫酸	なし	9	2	200	8	65	98
実施例5	$CaV_6O_{16} \cdot 3H_2O$	Ca	硫酸	なし	9	4	200	8	67	98
実施例6	$MgV_6O_{16} \cdot 3H_2O$	Mg	硫酸	なし	9	4	200	8	68	98
実施例7	$BaV_6O_{16} \cdot 3H_2O$	Ba	硫酸	なし	9	4	200	8	66	98
実施例8	$Na_2V_6O_{16} \cdot 3H_2O$	Na	塩酸	なし	9	2	200	8	65	97
実施例9	$Na_2V_6O_{16} \cdot 3H_2O$	Na	硝酸	なし	9	2	200	8	64	98
実施例10	$Na_2V_6O_{16} \cdot 3H_2O$	Na	リン酸	なし	9	2	200	8	67	98
実施例11	$Na_2V_6O_{16} \cdot 3H_2O$	Na	酢酸	なし	9	2	200	8	60	97
実施例12	$Na_2V_6O_{16} \cdot 3H_2O$	Na	硫酸	あり	9	2	200	5	66	68
実施例13	$Na_2V_6O_{16} \cdot 3H_2O$	Na	硫酸	なし	9	2	200	24	90	98
実施例14	$Na_2V_6O_{16} \cdot 3H_2O$	Na	硫酸	なし	1.8	2	200	8	75	87
実施例15	$Na_2V_6O_{16} \cdot 3H_2O$	Na	硫酸	なし	36	2	200	8	82	93
実施例16	$Na_2V_6O_{16} \cdot 3H_2O$	Na	硫酸	なし	8	1	200	8	92	99
実施例17	$Na_2V_6O_{16} \cdot 3H_2O$	Na	硫酸	なし	5	50	200	8	98	98
実施例18	$Na_2V_6O_{16} \cdot 3H_2O$	Na	硫酸	なし	5	2	180	8	86	98
実施例19	$Na_2V_6O_{16} \cdot 3H_2O$	Na	硫酸	なし	9	2	250	8	88	98
実施例20	$Na_2V_6O_{16} \cdot 3H_2O$	Na	硫酸	あり	0.9	2	200	6	89	76
実施例21	$Na_2V_6O_{16} \cdot 3H_2O$	Na	硫酸	あり	9	2	200	1	86	83
比較例1	$Na_2V_6O_{16} \cdot 3H_2O$	Na	硫酸	あり	0.45	2	200	144	87	35
比較例2	$Na_2V_6O_{16} \cdot 3H_2O$	Na	硫酸	あり	9	2	95	144	88	33

[0055] [実施例 22～37、比較例 3～6]

ナトリウムを含むバナジウム酸化物として、国際公開 2017/208471 号に記載の方法により燃焼灰をアルカリ抽出して得られたバナジウム酸化物（以下、バナジウムケーキと称する）を用いた。なお、実施例 22～30、36 および 37、比較例 4 は同じ燃焼灰をアルカリ抽出したバナジウム酸化物を用いた。また、実施例 31～35、比較例 3、5 および 6 は、それぞれ、実施例 22～30 などの燃焼灰とロットの異なる燃焼灰を用いて、実施例 22 と同様にしてアルカリ抽出を行って得られたバナジウム酸化物（バナジウムケーキ）を使用した。

[0056] これら得られた各々のバナジウムケーキに表 2 に示す条件で処理を行い、その後室温になるまで冷却し、ナトリウムが低減されたバナジウム酸化物固体を回収した。原料のバナジウムケーキおよび回収した固体は各々乾燥して、バナジウムおよびナトリウムの含有量を ICP-AES（型番 Vista-Pro 日立ハイテクサイエンス製）により測定した。なお実施例 22～37 のカチオン総量は、実施例 1 と同様の方法でナトリウム以外のカチオン量を測定した結果、ナトリウムイオンに対して無視できる含有量であることを確認し、 $n(H^+) / [n(C^{2+}) \times z]$ はナトリウムイオンについて算出した。

また、比較例 3～6 は、実施例 22～37 と同様にして、表 2 に示す条件で燃焼灰から得られたバナジウムケーキの溶出を行った。なお比較例 3～6 のカチオン総量は、実施例 1 と同様の方法でナトリウム以外のカチオン量を測定した結果、ナトリウムイオンに対して無視できる含有量であることを確認し、 $n(H^+) / [n(C^{2+}) \times z]$ はナトリウムイオンについて算出した。

これらの測定結果からバナジウムの回収率とナトリウムの除去率を算出した。結果を表 2 に示す。

[0057]

[表2]

	処理前		処理条件							処理後	
	V含量	Na含量	硫酸の 規定度	硫酸量	酸性水 溶液量	バナジウム量/ 酸性水溶液量	$n(H^+)/\{n(C^{2+}) \times z\}$	温度	時間	バナジウム 回収率	ナトリウム 除去率
	質量%	質量%	N	mol	mL	g/mL		°C	hr	質量%	質量%
実施例 2 2	47	4	1.8	0.017	18.7	0.070	6.9	200	12	74	68
実施例 2 3	47	4	1.8	0.045	49.7	0.026	18	200	12	61	77
実施例 2 4	47	4	0.9	0.0084	18.7	0.070	3.5	200	12	89	62
実施例 2 5	47	4	9	0.0084	1.9	0.70	3.5	200	12	92	62
実施例 2 6	47	4	0.9	0.017	38.2	0.034	7.1	200	12	81	75
実施例 2 7	47	4	0.9	0.0028	6.2	0.060	1.0	110	1	90	52
実施例 2 8	47	4	0.9	0.0047	10.3	0.10	2.0	120	1	89	53
実施例 2 9	47	4	0.9	0.014	31.0	0.012	5.0	140	1	83	60
実施例 3 0	47	4	0.9	0.0022	5.0	0.075	0.80	140	1	92	53
実施例 3 1	13	1	14	0.084	11.9	0.11	35	200	12	87	100
実施例 3 2	13	1	6	0.064	21.5	0.092	27	140	8	75	69
実施例 3 3	13	1	6	0.064	21.5	0.092	27	160	8	68	74
実施例 3 4	13	1	6	0.064	21.5	0.092	27	180	8	91	99
実施例 3 5	13	1	6	0.064	21.5	0.092	27	200	3	84	99
実施例 3 6	47	4	0.9	0.008	18.6	0.020	1.0	140	1	98	51
実施例 3 7	47	4	0.9	0.00058	1.3	0.80	1.0	140	1	91	50
比較例 3	11	2	0.5	0.0032	13.9	0.081	0.90	23	24	85	4.2
比較例 4	47	4	0.9	0.0028	6.2	0.060	1.0	90	1	89	28
比較例 5	11	2	0.05	0.025	120	0.0094	0.69	80	3	68	25
比較例 6	11	2	0.5	0.0032	13.9	0.081	0.93	23	24	85	4.2

[0058] 比較例 3～6 の試料は、処理後のナトリウム除去率が低くなり、実施例 2～3 7 では、ナトリウム除去率を高くできることが判明した。

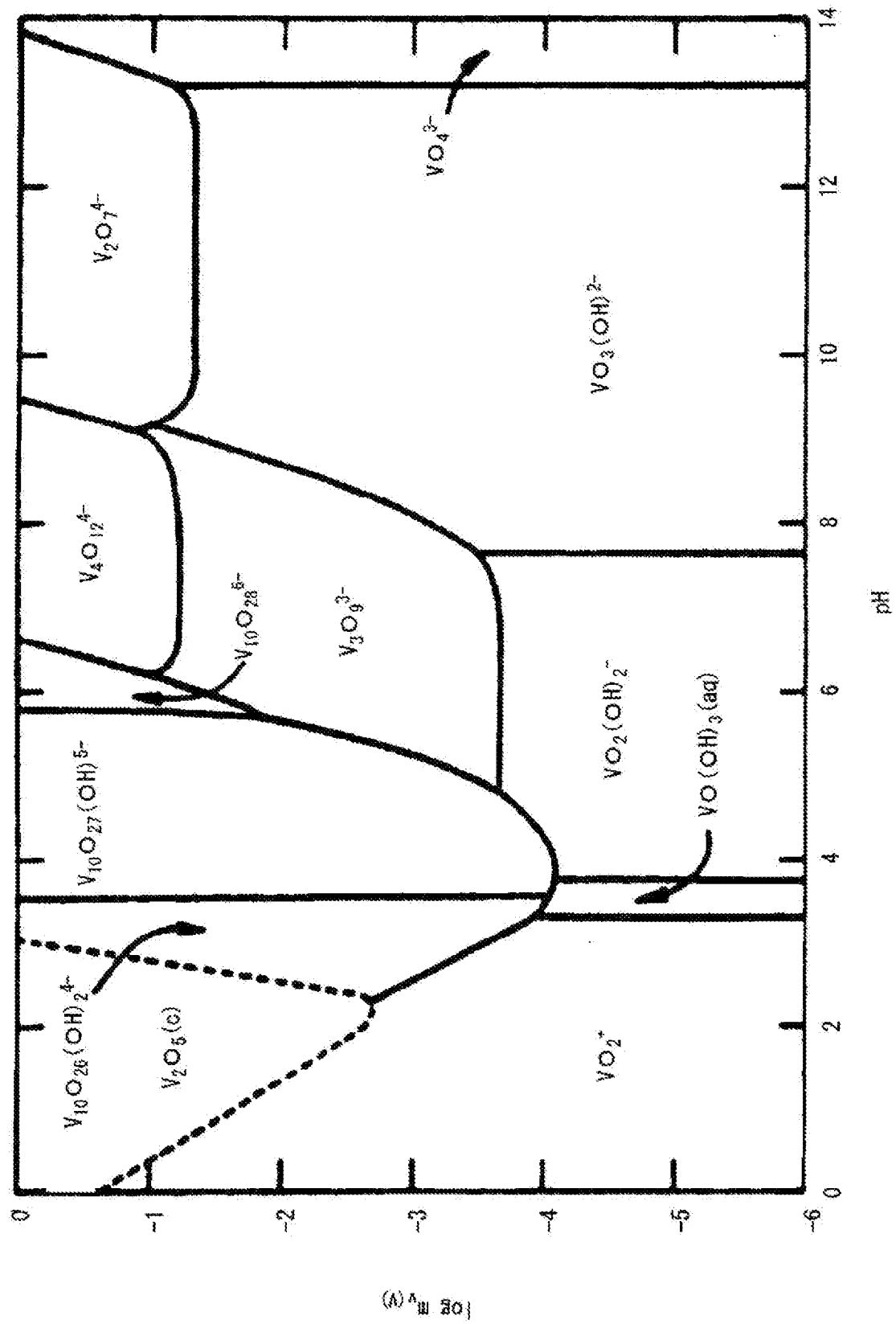
産業上の利用可能性

[0059] 本発明のバナジウム酸化物の精製方法は、ナトリウムなどのカチオンを含んだバナジウム酸化物の状態から、カチオン量を低減したバナジウム酸化物を得たいという場合に最適の方法である。また従来法よりコストが低く抑えられる。

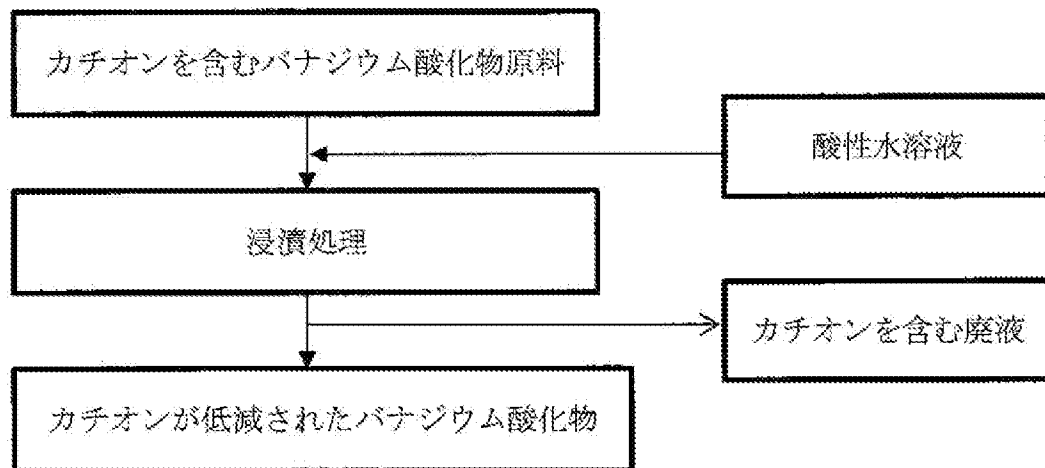
請求の範囲

- [請求項1] カチオン成分を含むバナジウム酸化物原料を 110°C 以上 0.9N 以上の酸性水溶液に浸漬する工程を有する、バナジウム酸化物の精製方法。
- [請求項2] 前記工程では、前記バナジウム酸化物原料を、前記バナジウム酸化物原料中のバナジウム量が前記酸性水溶液の容量に対して 0.02g/mL 以上 0.7g/mL 以下となるように浸漬させる請求項1に記載のバナジウム酸化物の精製方法。
- [請求項3] 前記工程では前記酸性水溶液の水素イオンの量 $n(\text{H}^+)$ と、前記バナジウム酸化物原料中のカチオン成分を構成するカチオンの総量 $n(\text{C}^{z+})$ と、カチオンの電荷 z との間に
関係式 $n(\text{H}^+) / \{n(\text{C}^{z+}) \times z\} \geq 1$
を満足する、請求項1または2に記載のバナジウム酸化物の精製方法。
- [請求項4] 前記カチオンが、ナトリウムイオン、アンモニウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、バリウムイオンからなる群から選ばれる1つ以上を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載のバナジウム酸化物の精製方法。
- [請求項5] 前記酸性水溶液が、硫酸、塩酸、リン酸、硝酸、酢酸のいずれか1つ以上を含む水溶液である、請求項1～4のいずれか1項に記載のバナジウム酸化物の精製方法。
- [請求項6] 前記バナジウム酸化物原料中のカチオン成分が、 $2 \sim 20$ 質量%の範囲にある、請求項1～5のいずれか1項に記載のバナジウム酸化物の精製方法。
- [請求項7] 前記工程において、前記バナジウム酸化物原料を $110 \sim 300^{\circ}\text{C}$ の水溶液に、 $0.1 \sim 100\text{MPa}$ の加圧下で浸漬する、請求項1～6のいずれか1項に記載のバナジウム酸化物の精製方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/050755

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C01L31/02 (2006.01) i

FI: C01G31/02

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)

Int. Cl. G01G31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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	CN 101967563 A (UNIV NORTHEASTERN) 09 February 2011, claims, paragraphs [0024]-[0067], fig. 1-3	1-7
X	CN 1904092 A (UNIV KUNMING TECHNOLOGY) 31 January 2007, claims, page 31, lines 8-14, page 4, line 7, 20-23, examples 1-5	1-7
A	JP 50-97597 A (FUSESOYUZUNUI NAUCHINO ISUREDOWACHIERESUKI I ISPYTATEINY INSUCHITSUTO) 02 August 1975, claims, examples	1-7
A	CN 102121068 A (BEIJING GENERAL RESEARCH INSTITUTE OF MINING) 13 July 2011, claims, examples	1-7



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

04.02.2020

Date of mailing of the international search report

18.02.2020

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/JP2019/050755

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 106006737 A (UNIV NANJING INFORMATION SCIENCE & TECH) 12 October 2016, claims, examples	1-7
A	CN 103420418 A (XIEXIN POWER NEW MATERIAL YANCHENG CO LTD.) 04 December 2013, claims, examples	1-7
A	CN 102826603 A (UNIVERSITY OF ELECTRONIC SCIENCE & TECHNOLOGY) 19 December 2012, claims, examples	1-7
A	WO 2017/069223 A1 (LE SYSTEM CO., LTD.) 27 April 2017, claims, examples	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/050755

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101967563 A	09.02.2011	(Family: none)	
CN 1904092 A	31.01.2007	(Family: none)	
JP 50-97597 A	02.08.1975	(Family: none)	
CN 102121068 A	13.07.2011	(Family: none)	
CN 106006737 A	12.10.2016	(Family: none)	
CN 103420418 A	04.12.2013	(Family: none)	
CN 102826603 A	19.12.2012	(Family: none)	
WO 2017/069223 A1	27.04.2017	US 2018/0237312 A1 claims, examples EP 3324474 A1 CN 108352553 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01G 31/02(2006.01)i FI: C01G31/02														
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C01G31/02 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年													
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	CN 101967563 A (UNIV NORTHEASTERN) 09.02.2011 (2011 - 02 - 09) Claims, [0024]-[0067], Figs.1-3	1-7												
X	CN 1904092 A (UNIV KUNMING TECHNOLOGY) 31.01.2007 (2007 - 01 - 31) Claims, p. 3 lines 8-14, p. 4 lines 7, 20-23, Examples 1-5	1-7												
A	JP 50-97597 A (フセソユーズヌイ・ナウーチノ・イツスレドワチエルスキイ・ イ・プロジェクトヌイ・インスチチュート・アリユミニエボイ・マグニエボイ・イ・エ レクトロドノイ・プロムイシユレンノスチ) 02.08.1975 (1975 - 08 - 02) 特許請求の範囲, 実施例	1-7												
A	CN 102121068 A (BEIJING GEN RES INST MINING) 13.07.2011 (2011 - 07 - 13) Claims, Examples	1-7												
A	CN 106006737 A (UNIV NANJING INFORMATION SCIENCE & TECH) 12.10.2016 (2016 - 10 - 12) Claims, Examples	1-7												
A	CN 103420418 A (XIEXIN POWER NEW MATERIAL YANCHENG CO LTD) 04.12.2013 (2013 - 12 - 04) Claims, Examples	1-7												
☒ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"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	
* 引用文献のカテゴリー	"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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													
"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	"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													
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献													
"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														
国際調査を完了した日 04.02.2020		国際調査報告の発送日 18.02.2020												
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 壺内 信吾 4G 3773 電話番号 03-3581-1101 内線 3416												

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
A	CN 102826603 A (UNIV ELECTRONIC SCIENCE & TECH) 19.12.2012 (2012 - 12 - 19) Claims, Examples	1-7
A	WO 2017/069223 A1 (L E システム株式会社) 27.04.2017 (2017 - 04 - 27) 請求の範囲, 実施例	1-7

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/050755

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN	101967563	A	09.02.2011	(ファミリーなし)	
CN	1904092	A	31.01.2007	(ファミリーなし)	
JP	50-97597	A	02.08.1975	(ファミリーなし)	
CN	102121068	A	13.07.2011	(ファミリーなし)	
CN	106006737	A	12.10.2016	(ファミリーなし)	
CN	103420418	A	04.12.2013	(ファミリーなし)	
CN	102826603	A	19.12.2012	(ファミリーなし)	
WO	2017/069223	A1	27.04.2017	US 2018/0237312	A1
				Claims, Examples	
				EP 3324474	A1
				CN 108352553	A