

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02008/102708

発行日 平成22年5月27日 (2010.5.27)

(43) 国際公開日 平成20年8月28日 (2008.8.28)

| | | |
|--------------------------------|-----------------------|-------------|
| (51) Int. Cl. | F 1 | テーマコード (参考) |
| B 0 1 D 53/56 (2006.01) | B 0 1 D 53/34 1 2 9 B | 4 D 0 0 2 |
| B 0 1 D 53/34 (2006.01) | B 0 1 D 53/34 Z A B | |

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 19 頁)

| | | | |
|--------------|------------------------------|----------|--|
| 出願番号 | 特願2009-500163 (P2009-500163) | (71) 出願人 | 505127721 公立大学法人大阪府立大学 大阪府堺市中区学園町1番1号 |
| (21) 国際出願番号 | PCT/JP2008/052558 | (71) 出願人 | 503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町四丁目1番8号 |
| (22) 国際出願日 | 平成20年2月15日 (2008.2.15) | (71) 出願人 | 000143477 株式会社高尾鉄工所 大阪府豊中市島江町1丁目3番29号 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2007-41449 (P2007-41449) | (74) 代理人 | 100065248 弁理士 野河 信太郎 |
| (32) 優先日 | 平成19年2月21日 (2007.2.21) | (72) 発明者 | 黒木 智之 大阪府堺市中区学園町1-1 公立大学法 人大阪府立大学内 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国 (JP) | | |

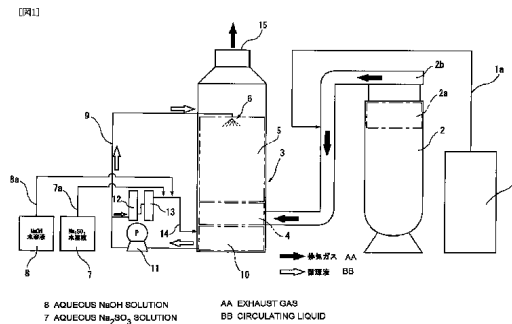
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガスの処理方法および処理装置

(57) 【要約】

還元反応領域および酸化反応領域を備えた湿式反応器内を循環する還元剤水溶液とアルカリ水溶液との混液のpHの低下とORPの上昇を抑制し、該混合水溶液の劣化を防止でき、長時間にわたり連続運転可能な排気ガスの処理方法および処理装置を提供する。

湿式反応器内を循環すべき還元剤水溶液とアルカリ水溶液との混合水溶液のORPおよびpHを測定し、該混合水溶液のORPおよびpHを所定の範囲に保つように、新鮮な還元剤水溶液およびアルカリ水溶液を、湿式反応器の下部に設けられた貯留部へ必要に応じて補充することにより、上記の課題を解決する。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

酸化反応領域および還元反応領域を備えた湿式反応器の酸化反応領域に、大気圧低温非平衡放電プラズマ反応により空気から生成したラジカルガス、および窒素酸化物を含む排気ガスを供給し、排気ガス中の窒素酸化物とラジカルガスとを反応させて窒素酸化物を NO_2 に酸化し、この NO_2 を含む酸化ガスを還元反応領域に導入された還元剤水溶液およびアルカリ水溶液からなる混合水溶液と接触させて前記酸化ガス中の NO_2 を窒素ガス(N_2)に還元し、該窒素ガスを大気中に放出する工程、

還元反応領域に導入される前記の混合水溶液のpHおよび酸化還元電位(ORP)を所定の範囲に保つように、該混合水溶液のpHおよびORPを測定し、その結果に基づいて、湿式反応器の下部に設けられた混合水溶液貯留部に還元剤水溶液およびアルカリ水溶液を補充する工程、ならびに

前記の混合水溶液貯留部から還元反応領域に前記の混合水溶液を循環させる工程を含むことを特徴とする排気ガスの処理方法。

【請求項 2】

前記のラジカルガスおよび前記の排気ガスがそれぞれ酸化反応領域に供給される、請求項 1 に記載の処理方法。

【請求項 3】

前記のラジカルガスおよび前記の排気ガスが合わさって酸化反応領域に供給される、請求項 1 に記載の処理方法。

【請求項 4】

大気圧低温非平衡放電プラズマ反応が、無声放電方式のオゾナイザーを用い、印加電圧が実質的に10kV、周波数が0.42~6.82kHzの範囲で行なわれる、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の処理方法。

【請求項 5】

還元剤水溶液が亜硫酸ナトリウム、硫化ナトリウムおよびチオ硫酸ナトリウムから選ばれる無機含硫黄還元剤を含み、アルカリ水溶液が水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムおよび水酸化カリウムから選ばれるアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の処理方法。

【請求項 6】

還元反応領域に導入される前記の混合水溶液のpHが6~10、ORPが-50~100mVである、請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の処理方法。

【請求項 7】

還元反応領域に導入される前記の混合水溶液のpHが8~9、ORPが-50~0mVである、請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の処理方法。

【請求項 8】

湿式反応器が塔式反応器またはカラム式反応器である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の処理方法。

【請求項 9】

前記の排気ガスが、炉筒煙管式ボイラーから排出された排気ガス、またはディーゼルエンジンから排出された排気ガスである、請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の処理方法。

【請求項 10】

酸化反応領域および還元反応領域を備えた湿式反応器と、この湿式反応器の下部に設けられた混合水溶液貯留部と、空気からラジカルガスを生成する大気圧低温非平衡放電プラズマ反応部と、生成したラジカルガスを酸化反応領域に供給するラジカルガス供給ラインと、窒素酸化物を含む排気ガスを酸化反応領域に供給する排気ガス供給ラインと、還元剤水溶液およびアルカリ水溶液からなる混合水溶液を循環させて還元反応領域に導入する混合水溶液循環ラインと、混合水溶液循環ラインから分岐して混合水溶液貯留部に到る経路に設けられたpH計およびORP計と、pH計およびORP計の下流側の前記経路にそれぞれ接続された、還元剤水溶液タンクからの還元剤水溶液補充ラインおよびアルカリ水溶液

10

20

30

40

50

タンクからのアルカリ水溶液補充ラインとを備え、還元反応領域に導入される還元剤水溶液およびアルカリ水溶液からなる混合水溶液のpHおよびORPが所定の範囲となるように、還元剤水溶液およびアルカリ水溶液が水溶液補充ラインから混合水溶液貯留部へ補充されることを特徴とする排気ガスの処理装置。

【請求項11】

大気圧低温非平衡放電プラズマ反応部が無声放電方式のオゾナイザーである、請求項10に記載の処理装置。

【請求項12】

湿式反応器が塔式反応器またはカラム式反応器である、請求項10または11に記載の処理装置。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、排気ガスの処理方法およびその方法で用いられる処理装置に関し、排気ガス中に含まれる窒素酸化物を効率よく浄化するとともに、排気ガスの処理時に副生する例えば N_2O 、 HNO_2 、 HNO_3 、 NO_3^- 、 CO などの生成を抑制できる処理方法およびその方法に用いられる処理装置に関する。

【背景技術】

【0002】

発電所、ディーゼルエンジンおよびボイラーなどに代表されるエネルギーの供給および消費に伴って、一酸化窒素(NO)や二酸化窒素(NO_2)などの窒素酸化物が排出される。

20

環境中に排出された窒素酸化物は、光化学スモッグ等の原因となり、大都市での環境問題の重要課題としてその対策が検討されており、近年特に問題となっている地球温暖化の原因としても注目されている。

【0003】

窒素酸化物を低減させる方法として、燃焼方式、触媒方式、選択触媒還元方式(SCR)、アンモニア噴射方式などが知られており、また近年においては、前記触媒方式や非熱プラズマ、電子ビームなどの技術を結合して窒素酸化物を低減させる方法や、その他プラズマ、電子ビーム方式とアンモニア、過酸化水素および塩化カルシウムなどの化学物質や触媒などを用いた方法との組合せにより、窒素酸化物を低減する方法が知られている。

30

【0004】

そのような方法の中で注目を集めているのが、プラズマ・ケミカルハイブリッド法である。この方法は、窒素酸化物を含む排気ガスを浄化する方法であって、空気を放電プラズマ反応器に供給してラジカルガスを生成させ、このラジカルガスを酸化反応領域に供給し、前記排気ガスを前記ラジカルガス生成ラインとは別のラインから前記酸化反応領域に供給することにより、前記排気ガス中の窒素酸化物を前記ラジカルガスにより NO_2 を含む酸化ガスに酸化し、次いで前記酸化ガスを Na_2SO_3 、 Na_2S および $Na_2S_2O_3$ などの化合物を含む還元剤水溶液と還元反応領域で接触させることにより、 NO_2 を窒素ガスに還元して、浄化する方法である(例えば、特許文献1~4参照)。

40

【0005】

プラズマ・ケミカルハイブリッド法を実用化するにあたっては、連続処理条件下でも窒素酸化物の除去性能を維持するために、ケミカルスクラバーに薬液を継続して補充する必要がある。例えば、pHを11に維持し、酸化還元電位(ORP)を $-50 \sim -250$ mVに制御し、還元反応領域内へ導入直前の循環処理液に追加の還元剤水溶液およびアルカリ水溶液を補充する方法が提案されている(非特許文献1)。

【0006】

ORPは、水溶液が酸化雰囲気であるか還元雰囲気であるかを示す指標であり、この値が低いほど(0 mV以下)強い還元雰囲気であり、値が大きくなるにつれて還元雰囲気から酸化雰囲気に移行し、100 mV以上ではほとんど還元反応が起こらなくなる。

50

また、pH 6 以下の酸性雰囲気では還元剤としての Na_2SO_3 が酸と反応して浪費され、しかも有害な SO_2 を生成するため、pH 6 以上に維持する必要がある。

【0007】

【特許文献1】国際公開第05/065805号パンフレット

【特許文献2】特開2004-068684号公報

【特許文献3】特開2000-117049号公報

【特許文献4】特開2000-051653号公報

【非特許文献1】Luke Chen, Jin-Wei Lin, and Chen-Lu Yang, "Absorption of NO_2 in a Packed Tower with Na_2SO_3 Aqueous Solution," Environmental Progress, vol.21, No.4, pp.225-230 (2002)

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

非特許文献1の方法は、優れてはいるが、実験室内で行われた方法であり、この実験では二酸化炭素 (CO_2) をほとんど含まない排気ガスが用いられている。すなわち、この方法では、燃焼ガス中に数%の濃度で必ず含まれる CO_2 の存在が考慮されていない。

【0009】

本発明者らは、ボイラー燃焼器を用い、還元反応領域へ導入直前の循環処理液に追加の還元剤水溶液およびアルカリ水溶液を補充する非特許文献1の方法について試験を行ったが、この試験では排気ガス中に数%の CO_2 が含まれていたため、水溶液のpHは直ちに低下してしまい、非特許文献1に記載のようなpH = 11の条件を維持することが困難であった。その上、ORPも増加していくため、非特許文献1に記載のように -50mV以下で運転することが困難であった。

20

【0010】

これは、追加的に補充された還元剤水溶液とアルカリ水溶液が CO_2 を含んだ排気ガスと接触して、還元剤水溶液の酸化反応およびアルカリ水溶液と CO_2 との反応が生じ、これらの水溶液が短時間で劣化してしまうため、追加的に補充された水溶液が、循環している混合水溶液の活性回復に寄与しなかったためと思われる。

【0011】

このため、窒素酸化物の除去性能を維持した状態で、排気ガスを連続的に長時間処理することは困難であった。

30

それゆえ、循環使用される混合水溶液のpHの低下およびORPの上昇を抑制し得るような、還元剤水溶液およびアルカリ水溶液の供給方法の確立が求められていた。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、このような事情を考慮してなされたものであり、排気ガスの連続処理時に循環させる還元剤水溶液およびアルカリ水溶液（以下、これらの水溶液を合わせて単に「混合水溶液」ともいう）のpHの低下およびORPの上昇を抑制し、混合水溶液の劣化を防止できる還元剤水溶液およびアルカリ水溶液の補充方法を採用した処理方法（以下、単に「処理方法」ともいう）、およびその処理方法に用いられる排気ガスの処理装置（以下、単に「処理装置」ともいう）を提供するものである。

40

【0013】

すなわち、本発明の処理方法は、酸化反応領域および還元反応領域を備えた湿式反応器の酸化反応領域に、大気圧低温非平衡放電プラズマ（以下、「低温非平衡プラズマ」という）反応により空気から生成したラジカルガス、および窒素酸化物を含む排気ガスを供給し、排気ガス中の窒素酸化物とラジカルガスとを反応させて窒素酸化物を NO_2 に酸化し、この NO_2 を含む酸化ガスを還元反応領域に導入された混合水溶液と接触させて酸化ガス中の NO_2 を窒素ガス (N_2) に還元し、該窒素ガスを大気中に放出する工程、還元反応領域に導入される前記の混合水溶液のpHおよびORPを所定の範囲に保つように、該混合水溶液のpHおよびORPを測定し、その結果に基づいて、湿式反応器の下部

50

に設けられた混合水溶液貯留部に還元剤水溶液およびアルカリ水溶液を補充する工程、ならびに

前記の貯留部から還元反応領域に混合水溶液を循環させる工程を含む。

【発明の効果】

【0014】

本発明の処理方法によれば、酸化反応および還元反応が行われる湿式反応器の下部に混合水溶液の貯留部が設けられ、該貯留部に還元剤水溶液およびアルカリ水溶液が補充されるので、追加的に補充された前記水溶液が CO_2 を含んだ排気ガスと接触して直ちに劣化することを防止できる。

【0015】

したがって、追加補充された前記水溶液が循環使用される混合水溶液の活性回復に寄与し、連続処理時に循環使用される混合水溶液のpHの低下とORPの上昇が抑制される。

よって、窒素酸化物の除去性能を維持しつつ、排気ガスの処理を連続して長時間、効率よく行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の処理装置の一つの実施形態の全体構成を示す説明図である。

【図2】本発明の処理装置のもう一つの実施形態の全体構成を示す説明図である。

【図3】従来の処理装置の全体構成を示す説明図である。

【図4】試験例1で本発明の処理装置を用いたときの混合水溶液のORPの推移を示すグラフである。

【図5】試験例1で本発明の処理装置を用いたときの窒素酸化物の除去率の推移を示すグラフである。

【図6】試験例2で、本発明の処理装置を用いたときの混合水溶液のORPおよびpHの推移を示すグラフであり、 \square はORPの推移を示し、 \triangle はpHの推移を示す。

【図7】試験例2における窒素酸化物の除去量の推移を示すグラフであり、 \square は本発明の処理装置による除去量を示し、 \triangle は比較対象の従来の処理装置による除去量を示す。

【図8】試験例3における窒素酸化物の除去率の推移を示すグラフであり、 \square は排気ガスの流量が $1100\text{Nm}^3/\text{時}$ のときの除去率を示し、 \triangle は排気ガスの流量が $1590\text{Nm}^3/\text{時}$ のときの除去率を示す。

【図9】試験例4および5における窒素酸化物の除去率の推移を示すグラフであり、 \square は排気ガスの流量が $1020\text{Nm}^3/\text{時}$ （試験例4）のときの除去率を示し、 \triangle は排気ガスの流量が $1430\text{Nm}^3/\text{時}$ （試験例5）のときの除去率を示す。

【符号の説明】

【0017】

- 1 オゾナイザー
- 1 a オゾン供給ライン
- 2 ボイラー
- 2 a 排熱回収装置
- 2 b 排気ガス供給ライン
- 3 湿式反応器
- 4 酸化反応領域
- 5 還元反応領域
- 6 スプレイ
- 7 還元剤水溶液タンク
- 7 a 還元剤水溶液補充ライン
- 8 アルカリ水溶液タンク
- 8 a アルカリ水溶液補充ライン
- 9 混合水溶液循環ライン
- 10 混合水溶液貯留部

10

20

30

40

50

- 1 1 循環ポンプ
- 1 2 O R P 計
- 1 3 p H 計
- 1 4 水溶液補充ライン
- 1 5 ガス放出口

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明による処理方法では、低温非平衡プラズマ反応により空気から生成したラジカルガスおよび窒素酸化物含有排気ガスを、酸化反応領域にそれぞれ供給するか、あるいは両方のガスを合わせて酸化反応領域に供給し、排気ガス中の窒素酸化物とラジカルガス中のオゾンとを反応させて窒素酸化物を NO_2 に酸化し、還元反応領域に混合水溶液を導入し、上記の NO_2 を含む酸化ガスと接触させて酸化ガス中の NO_2 を窒素ガスに還元し、得られた窒素ガスを大気中に放出する。

10

【0019】

本発明の処理方法で用いられる低温非平衡プラズマとは、ガス温度が通常の気体の燃焼温度（700～1000程度）より相当低い電離状態のプラズマをいい、通常、300以下のプラズマをいい、下限の温度は約-200である。

【0020】

本発明における低温非平衡プラズマ反応は、無声放電方式のオゾナイザーを用いて行うのが好ましく、その運転条件は例えば次のとおりである。

20

温度は100以下、好ましくは常温（0～40）であり、圧力は大気圧程度であり、相対湿度は50%以下であり、電圧は約10kVであり、周波数は0.42～6.82kHzの範囲である。このような条件の下にオゾナイザーを運転すれば、エネルギー効率の高いNO酸化を行える利点がある。

【0021】

また、低温非平衡プラズマ反応は、空気から安定してオゾンを含むラジカルガスを生成することができるので、定常運転させても効率が低下しない排気ガスの処理方法を実現させる上で好適である。なお、上記のラジカルガス中には、オゾンの他に、O、OH、 HO_2 ラジカルなどが含まれている。

【0022】

30

本発明の処理方法で用いられる還元剤水溶液は、無機含硫黄還元剤から選ばれる少なくとも1つの化合物を含み、アルカリ水溶液はアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物から選ばれる少なくとも1つの化合物を含む。

上記の無機含硫黄還元剤としては、亜硫酸ナトリウム（ Na_2SO_3 ）、硫化ナトリウム（ Na_2S ）およびチオ硫酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ）などが挙げられる。

また、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物としては、水酸化ナトリウム（ NaOH ）、水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）および水酸化カリウム（ KOH ）などが挙げられる。

【0023】

40

本発明の処理方法では、混合水溶液のpHおよびORPが随時測定され、その結果に基づいて還元剤水溶液およびアルカリ水溶液が還元剤水溶液タンクおよびアルカリ水溶液タンクから混合水溶液貯留部に適宜補充される。

還元反応領域に導入される混合水溶液のpHは6～10が好ましく、8～9がより好ましい。また、混合水溶液のORPは-50～100mVが好ましく、-50～0mVがより好ましい。

【0024】

放出前のガスを検査する場合には、放出前のガスについて、例えば NO_x 計による NO_x 濃度測定、オゾンモニタによるオゾン濃度測定などが任意に行なわれ、その結果に基づいて処理方法の操作条件が必要に応じて修正される。

例えば、排出ガス中にオゾンが1ppm以上検出されたときには、プラズマ反応部での

50

オゾン生成量を調整することにより、オゾンの排出が抑制される。

本発明の処理方法は、炉筒煙管式ボイラーから排出された排気ガス、あるいはディーゼルエンジンから排出された排気ガスの処理に適している。

【0025】

この発明は、上記の処理方法に用いられる排気ガスの処理装置を提供するものでもある。

本発明の処理装置は、酸化反応領域および還元反応領域を備えた湿式反応器と、湿式反応器の下部に設けられた貯留部と、空気からラジカルガスを生成する大気圧低温非平衡放電プラズマ反応部と、生成したラジカルガスを酸化反応領域に供給するラジカルガス供給ラインと、窒素酸化物を含む排気ガスを酸化反応領域に供給する排気ガス供給ラインと、混合水溶液を循環させて還元反応領域に導入する混合水溶液循環ラインと、該循環ラインから分岐して貯留部に到る経路に設けられたpH計およびORP計と、pH計およびORP計の下流側の前記経路に接続され、還元剤水溶液タンクからの還元剤水溶液補充ラインおよびアルカリ水溶液タンクからのアルカリ水溶液補充ラインとを備えている。

【0026】

そして、この処理装置によれば、循環する混合水溶液のpHおよびORPを所定の範囲に保つように、新鮮な還元剤水溶液およびアルカリ水溶液を貯留部へ補充することにより、循環使用される混合水溶液の活性を適正な範囲に維持することができる。

【0027】

そのため、排気ガス中の窒素酸化物とオゾンを含むラジカルガスとを酸化反応領域で反応させて前記窒素酸化物をNO₂に酸化し、酸化ガス中のNO₂を混合水溶液と還元反応領域で接触させてNO₂を窒素ガスに還元し、得られた窒素ガスを大気中に放出することからなる、窒素酸化物含有排気ガスの処理方法を長時間にわたって安定して行なうことができる。

【0028】

本発明の処理装置における湿式反応器としては、反応効率の優れた塔式反応器またはカラム式反応器であるのが好ましい。

還元反応領域には反応に与る気体と液体との接触を促進させるため、ポリプロピレン製のテラレットS-(11)(月島環境エンジニアリング株式会社製、商品名)、SUS製のラシヒス-パーリングRSR(ラシヒ社製、商品名)などが充填されている。

【0029】

本発明による排気ガスの処理装置における混合水溶液循環部は、貯留部内の混合水溶液を還元反応領域に循環させる循環ラインおよび循環ポンプから構成されている。

水溶液補充部は、還元剤水溶液タンク、アルカリ水溶液タンク、上記の循環ラインから分岐して貯留部に到る水溶液補充ライン、該水溶液補充ラインの途中に設けられたORP計およびpH計、ならびにORP計およびpH計の下流側にそれぞれ接続された、還元剤水溶液タンクからの還元剤水溶液補充ラインおよびアルカリ水溶液タンクからのアルカリ水溶液補充ラインから構成されている。

【0030】

したがって、追加的に補充された混合水溶液がCO₂を含んだ排気ガスと接触して短時間で劣化することを防止でき、連続処理時に循環する混合水溶液のpHの低下とORPの上昇が抑制され、循環使用される混合水溶液の活性回復に寄与する。

よって、窒素酸化物の除去性能を維持しつつ、排気ガスの処理を連続して長時間にわたり効率よく行うことができる。

【0031】

以下、この発明の処理装置を図面に基づいて詳細に説明する。なお、以下の説明において、本発明の実施形態における同じ部材には、同じ符号を付す。

【0032】

図1は本発明の一つの実施形態に係る処理装置の全体構成を示す説明図であり、図2は本発明のもう一つの実施形態に係る処理装置の全体構成を示す説明図であり、図3は比較

10

20

30

40

50

対象の従来処理装置の全体構成を示す説明図である。

【0033】

まず、図1に示される本発明の一つの実施形態に係る処理装置について説明する。

本発明の処理装置は、低温非平衡放電プラズマ反応部としてのオゾナイザー1、ボイラー2、酸化反応領域4および還元反応領域5を備えた湿式反応器3、還元剤水溶液タンク7、アルカリ水溶液タンク8、湿式反応器3の下部に設けられた混合水溶液貯留部10、ボイラー2と酸化反応領域4とを連結する排気ガス供給ライン2b、排気ガス供給ライン2bを介してオゾナイザー1と酸化反応領域4とを連結するオゾン供給ライン1a、循環ポンプ11を介して貯留部10と還元反応領域5の上部とを連結する混合水溶液循環ライン9、循環ライン9から分岐しORP計12およびpH計13を経由しかつその下流側で還元剤水溶液タンク7からの還元剤水溶液補充ライン7aおよびアルカリ水溶液タンク8からのアルカリ水溶液補充ライン8aと合流して貯留部10に到る水溶液補充ライン14から、主に構成されている。

10

【0034】

さらに詳しく説明すると、オゾナイザー1は、低温非平衡プラズマにより空気を処理してラジカルガスの一種であるオゾンを生成させるものであり、生成したオゾンガスはオゾナイザー1の上部からオゾン供給ライン1aを通過して、ボイラー2からの排気ガス供給ライン2bの途中へ導かれ、ボイラー2からの排気ガスとともに酸化反応領域4へ導かれる。

【0035】

ボイラー2の上部には排熱回収装置2aが設けられており、この排熱回収装置2aで熱が回収された後の窒素酸化物含有排気ガスは、排気ガス供給ライン2bを通過し、その途中で上記のオゾンガスと合わさって、酸化反応領域4へ導かれる。

20

【0036】

湿式反応器3は、下部の酸化反応領域4および上部の還元反応領域5から構成された塔式反応器であり、酸化反応領域4と還元反応領域5は一つの湿式反応器3（スクラバー）内に存在している。湿式反応器3の上端には処理済みのガスの放出口15が設けられ、酸化反応領域4の下には貯留部10が設けられている。

【0037】

還元反応領域5の上部にはスプレイ6が設置され、貯留部10から循環ライン9を通過して循環してきた還元剤（例えば Na_2SO_3 ）水溶液およびアルカリ（例えば NaOH ）水溶液の混合水溶液がスプレイ6から還元反応領域5内に噴霧される。

30

還元反応領域5の内部には、気体と液体との接触度合いを向上させて還元反応を促進するための充填材（図示省略）が充填されている。

【0038】

還元反応領域5と酸化反応領域4の境界は、酸化反応領域4で生じた NO_2 ガスを含む酸化ガスを還元反応領域5へ通過させ、かつ混合水溶液を還元反応領域5から酸化反応領域4へ通過させるための複数の通過孔を有する区画壁が設けられている。

また、酸化反応領域4と貯留部10との境界は、還元反応領域5から酸化反応領域4を通過してきた混合水溶液を通過させるための複数の通過孔を有する区画壁が設けられていてもよい。

40

【0039】

貯留部10の上部には水溶液補充ライン14が接続されるとともに、該貯留部10が混合水溶液で満杯になったときに備えて、オーバーフロー口（図示省略）が設けられている。また、貯留部10の下部には混合水溶液の循環ライン9が接続されている。

【0040】

酸化反応領域4に導入された排気ガス中の窒素酸化物は、同じく酸化反応領域4へ導入されたオゾンにより酸化されて NO_2 となる。

このようにして酸化反応領域で生成した NO_2 を含む酸化ガスは、還元反応領域5へ入り、スプレイ6から噴霧された混合水溶液と接触して還元され、窒素ガスとなり、該窒素

50

ガスはガス放出口 15 から大気中へ放出される。

【0041】

還元反応領域 5 で NO_2 を含む酸化ガスと接触した後の混合水溶液は、還元反応領域 5 から酸化反応領域 4 へ入り、さらに酸化反応領域 4 から貯留部 10 へ入り、次の循環に備えられる。

【0042】

混合水溶液循環部は、循環ライン 9 およびその途中に設けられた循環ポンプ 11 からなっており、前記循環ライン 9 の始端は貯留部 10 の下部に接続され、その終端は前記のスプレイ 6 に接続されている。

【0043】

貯留部 10 に貯留された混合水溶液は、前記の循環ポンプ 11 の駆動により、貯留部 10 から循環ライン 9、還元反応領域 5 および酸化反応領域 4 を経て、貯留部 10 へ戻るようになされている。

【0044】

循環する混合水溶液の一部は循環ライン 9 から分岐した経路に入り、ORP 計 12 および pH 計 13 により ORP および pH がそれぞれ測定された後、水溶液補充ライン 14 を通って再び貯留部 10 へ戻される。なお、この実施形態では ORP 計 12 が上流側に設けられ、pH 計が下流側に設けられているが、これらの順序は任意である。

【0045】

ORP 計 12 および pH 計 13 の下流側の水溶液補充ライン 14 には還元剤水溶液補充ライン 7a およびアルカリ水溶液補充ライン 8a がそれぞれ接続されている。

還元剤水溶液補充ライン 7a の先端は還元剤 (Na_2SO_3) 水溶液タンク 7 に接続され、アルカリ水溶液補充ライン 8a の先端はアルカリ (NaOH) 水溶液タンク 8 に接続されている。

【0046】

測定された混合水溶液の ORP の値が所定値より高いときには、還元剤水溶液補充ライン 7a の途中に設けられた送液ポンプ (図示省略) を ON にすることにより、還元剤水溶液が貯留部 10 に補充される。

【0047】

同様に、測定された混合水溶液の pH が所定値より低いときには、アルカリ水溶液補充ライン 8a の途中に設けられた送液ポンプ (図示省略) を ON にすることにより、アルカリ水溶液が貯留部に補充される。

このように、混合水溶液の ORP および pH を随時測定し、その結果に基づいて還元剤水溶液およびアルカリ水溶液が適宜補充されることにより、貯留部 10 内に貯留される混合水溶液の ORP および pH は、所定の範囲に保たれるようになされている。

【0048】

そのため、湿式反応器 3 を循環してきて活性が低下した混合水溶液が貯留部 10 に戻されるにもかかわらず、貯留部 10 内の混合水溶液の活性は所定の範囲に維持される。

【0049】

この実施形態では、補充される還元剤水溶液およびアルカリ水溶液が貯留部 10 に一旦貯留され、オゾンガスおよび排気ガスと接触しないため、オゾンガスによる還元剤の速やかな酸化、ならびに排気ガス中に含まれる CO_2 によるアルカリ水溶液の速やかな劣化を回避することができる。

【0050】

図 2 に示されるもう一つの実施形態では、図 1 に示されるように、オゾンガス供給ライン 1a が排気ガス供給ライン 2b の途中に接続されないで、オゾンガス供給ライン 1a および排気ガス供給ライン 2b がそれぞれ個別に酸化反応領域 4 へ直接導かれている点で、上記の図 1 の処理装置と異なっている。

【0051】

この処理装置では、オゾンガス供給ライン 1a が酸化反応領域 4 へ直接導かれているた

10

20

30

40

50

め、排気ガスの熱によるオゾンの活性低下を抑制できる点で、図 1 に示される処理装置より好ましい。

上記以外の点は、前記の図 1 の処理装置と同じであるので、詳細な説明を省略する。

【 0 0 5 2 】

図 3 は、非特許文献 1 に記載され、後記の試験例で比較対象として用いられた従来例の処理装置の全体構成を示す説明図である。

この従来例では、混合水溶液の活性を回復するために追加補充される還元剤水溶液およびアルカリ水溶液が循環ライン 9 に直接補充される点で、上記の本発明の処理装置とは異なっている。

【 0 0 5 3 】

この従来例では、還元剤水溶液およびアルカリ水溶液が追加補充された後、直ちにスプレイ 6 から噴霧されて排気ガスと触れ合うために、還元剤の酸化、ならびに CO_2 によるアルカリの劣化が起こってしまう。そのため、追加補充された還元剤水溶液およびアルカリ水溶液は、循環使用される混合水溶液の活性回復に寄与せず、混合水溶液が徐々に劣化し続けることとなる。

【 0 0 5 4 】

このため、従来例では循環使用される水溶液の pH および ORP を、窒素酸化物の除去性能を維持できる所定の範囲に保つことが困難であり、排気ガスを長時間にわたって連続的に処理する上で大きな障害となっていた。

【 0 0 5 5 】

これに対し、本発明による処理装置では、還元剤水溶液およびアルカリ水溶液が、上記のように貯留部 10 に補充されるので、補充された水溶液が直ちにスプレイ 6 から噴霧されて排気ガスと接触することがなく、循環使用される混合水溶液の活性回復に寄与することとなる。

【 0 0 5 6 】

したがって、本発明の処理装置によれば、還元剤水溶液およびアルカリ水溶液の pH および ORP を、窒素酸化物の除去性能を維持するために求められる所定の範囲に保ちつつ循環させることができ、窒素酸化物を含む排気ガスの連続処理が可能となる。

【 0 0 5 7 】

試験例 1

図 1 に示される本発明の処理装置および図 3 に示される比較対象の従来例の処理装置を用いて、パイロットプラントボイラーからの排気ガスの処理試験をそれぞれ行った。

ボイラー 2 から排出された窒素酸化物含有排気ガスは、排熱回収装置 2 a を通過後、排気ガス供給ライン 2 b を通り湿式反応器 3 の酸化反応領域 4 に導入された。

一方、オゾナイザー 1 で生成したオゾンを含むラジカルガスは、オゾン供給ライン 1 a から排気ガス供給ライン 2 b に導かれ、排気ガスとともに酸化反応領域 4 内に導入された。

貯留部 10 内の亜硫酸ナトリウムの初期濃度は 15.75 g/L とした。

【 0 0 5 8 】

湿式反応器 3 の還元反応領域 5 内に導入された混合水溶液は、還元反応領域 5 の上部スプレイ 6 から噴霧され、還元反応領域 5 および酸化反応領域 4 を経て、下部の貯留部 10 に戻り、次いで循環ポンプ 11 により循環ライン 9 を経て、再び上部スプレイ 6 へ送られた。

【 0 0 5 9 】

処理装置内を循環する水溶液の pH および ORP は、循環ポンプ 11 の下流側において循環ライン 9 から分岐し貯留部 10 に到る経路上で測定された。

循環する混合水溶液は、 NO_2 を N_2 に還元するための亜硫酸ナトリウム (Na_2SO_3) を含む還元剤水溶液と、pH 調整用の水酸化ナトリウム (NaOH) を含むアルカリ水溶液との混合水溶液であり、この混合水溶液の pH と ORP を制御するため、還元剤水溶液タンク 7 およびアルカリ水溶液タンク 8 から還元剤水溶液 (濃度: 63 g/L) を 1 L /

10

20

30

40

50

分の割合で、またアルカリ水溶液（濃度：10%）を30mL/分（5分間補充、1分間停止の繰り返し）の割合でそれぞれ補充した。

なお、上記の水溶液の補充により貯留部10の液面は上昇するが、該液面は貯留部10の上部に設けられたオーバーフロー口（図示省略）からの排水により、一定に維持された。

【0060】

この試験では、大量に発生する炉筒煙管式ボイラーの排気ガス、すなわちCO₂をも含む排気ガスが処理すべきガスとして用いられた。排気ガスの流量を500Nm³/時に設定し、混合水溶液の流量を4500L/時に設定した。

試験の結果を図4および図5に示す。

10

【0061】

図4は、排気ガス流量が500Nm³/時のときの、混合水溶液のORPの変化を試験開始後の経過時間とともに示すグラフであり、本発明の処理装置ではORPの上昇が抑制されていることが分かる。

【0062】

図5は、窒素酸化物の除去率の変化を試験開始後の経過時間とともに示すグラフであり、本発明の処理装置では除去率の急激な低下はなく、高い除去率で推移する傾向を示している。

これらの結果から、本発明の処理装置では、還元剤水溶液とアルカリ水溶液を貯留部10へ補充することにより、循環する混合水溶液のORPの上昇を抑制でき、窒素酸化物の除去率の低下を防止できることが分かった。

20

【0063】

試験例2

図1に示される本発明の処理装置、および図3に示される比較対象の従来例の処理装置を用い、処理条件を次のとおりに変えた以外は、試験例1を繰り返した。

すなわち、還元剤水溶液（濃度：126g/L）を0.6~0.7L/分の割合で補充し、アルカリ水溶液（濃度：10%）を15mL/分の割合で補充した。

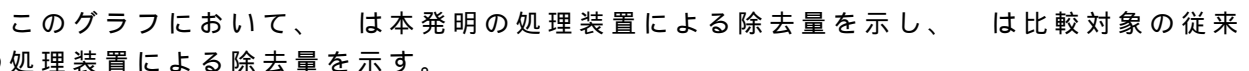
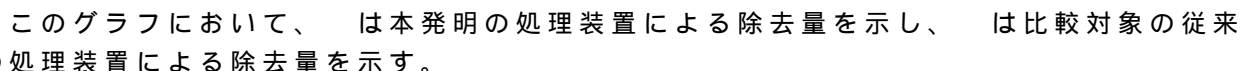
また、排気ガスの流量を940~960Nm³/時に設定し、混合水溶液の流量を3000~4500L/時に設定し、オゾン供給量を73g/時に設定した。

試験の結果を図6および図7に示す。

30

【0064】

図6は、混合水溶液のORPおよびpHの変化を試験開始後の経過時間とともに示すグラフであり、本発明の処理装置ではORPの上昇およびpHの低下が抑制されていることが分かる。

図7は、窒素酸化物の除去量の変化を試験開始後の経過時間とともに示すグラフであり、このグラフにおいて、は本発明の処理装置による除去量を示し、は比較対象の従来例の処理装置による除去量を示す。

【0065】

従来例の処理装置では、時間の経過とともに除去量が低下しているが、本発明の処理装置では除去量の急激な低下は見られず、高い除去量で推移していることが分かる。

40

これらの結果から、本発明の処理装置では、還元剤水溶液とアルカリ水溶液を貯留部10へ補充することにより、循環する混合水溶液のORPの上昇およびpHの低下を抑制でき、窒素酸化物の除去量の低下を防止できることが分かった。

【0066】

試験例3

本発明の処理装置を用い、処理条件を次のとおりに変えた以外は、試験例1を繰り返した。

すなわち、排気ガスの流量を1100Nm³または1590Nm³に設定し、混合水溶液の流量を5800L/時に設定した。

結果を図8に示す。

50

図 8 は、本発明の処理装置による窒素酸化物の除去率の変化を試験開始後の経過時間とともに示すグラフである。排気ガスの流量が大きくなっても、試験開始から 20 分経過以後は除去率をほぼ一定に保つことができた。

【0067】

試験例 4

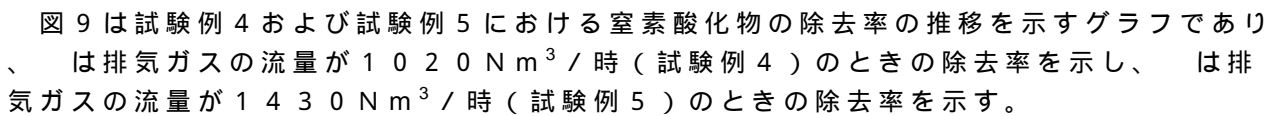
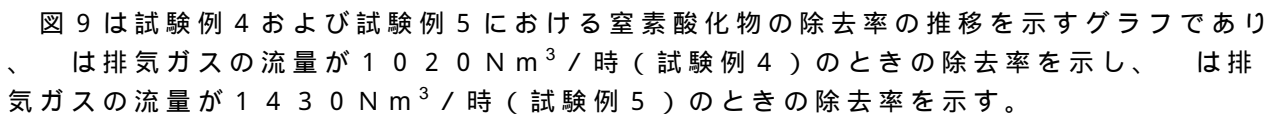
本発明の処理装置を用い、オゾン供給量を 76 g / 時として、流量 1020 Nm³ / 時の排気ガスを 150 分間処理した。混合水溶液の pH を 8 に保ち、ORP を -40 mV に保つため、還元剤水溶液 (Na₂SO₃ 濃度 : 94.5 g / L) を 1.2 L / 分の割合で補充し、アルカリ水溶液 (NaOH 濃度 : 10%) を 15 mL / 分の割合で補充した。循環する混合水溶液の流量を 4500 L / 時に設定した。結果を図 9 に示す。

10

【0068】

試験例 5

排気ガスの流量を 1430 Nm³ / 時とし、オゾン供給量を 110 g / 時に設定し、排気ガスを 180 分間処理した。混合水溶液の pH を 8 に保ち、ORP を -50 mV に保つため、還元剤水溶液 (Na₂SO₃ 濃度 : 94.5 g / L) を 1.2 L / 分の割合で補充し、またアルカリ水溶液 (NaOH 濃度 : 10%) を 15 mL / 分の割合補充した。結果を図 9 に示す。

図 9 は試験例 4 および試験例 5 における窒素酸化物の除去率の推移を示すグラフであり、は排気ガスの流量が 1020 Nm³ / 時 (試験例 4) のときの除去率を示し、は排気ガスの流量が 1430 Nm³ / 時 (試験例 5) のときの除去率を示す。

20

【0069】

本発明の処理装置を用いることにより、排気ガスの流量が 1020 Nm³ / 時のときも、1430 Nm³ / 時のときも、ともにおよそ 80% の窒素酸化物の除去率を維持できることが、図 9 より分かる。

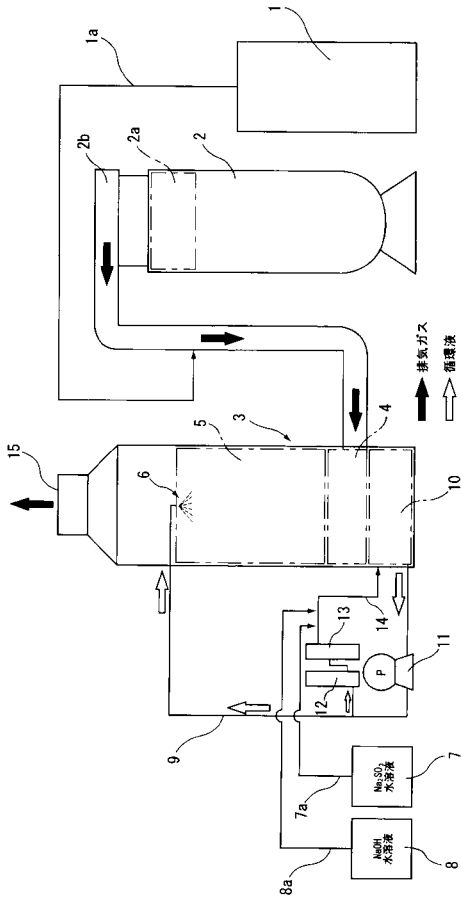
【産業上の利用可能性】

【0070】

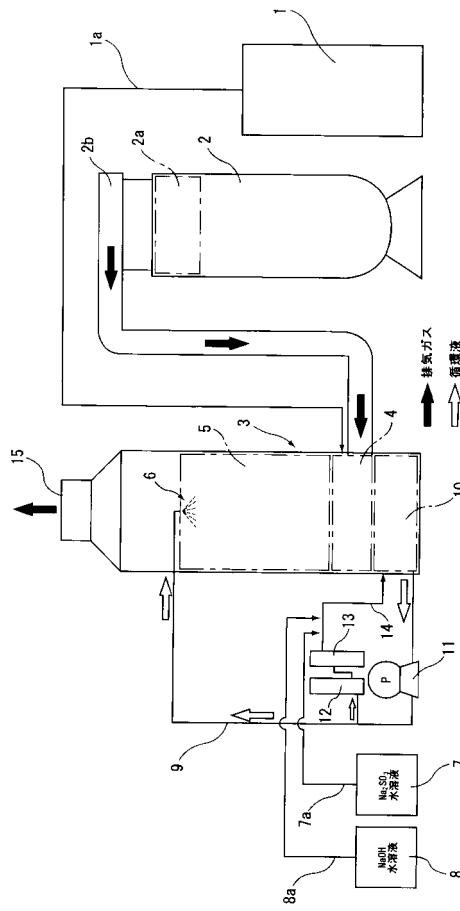
本発明の排気ガス処理装置によれば、窒素酸化物に加えて数%の炭酸ガスも含む実際の排気ガスに対して、プラズマ・ケミカル・ハイブリッド法による窒素酸化物の除去処理を長時間にわたって連続して効率よく行うことができ、低いコストで地球環境の保全に貢献することができる。

30

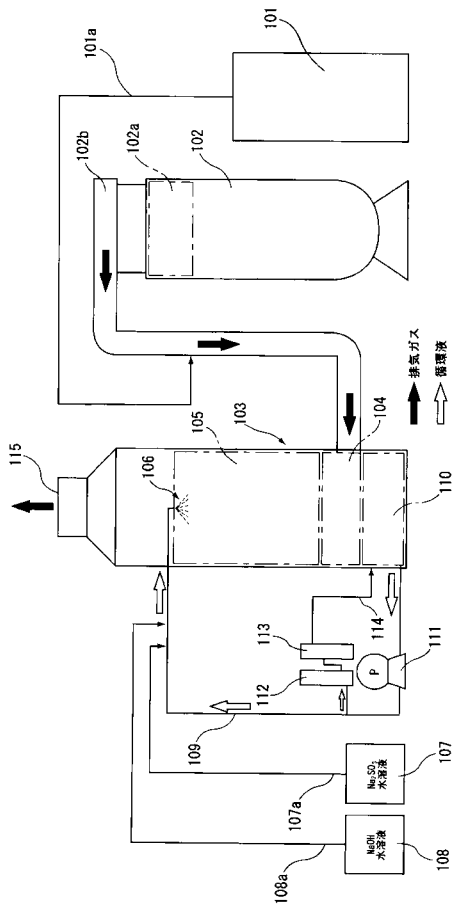
【 図 1 】



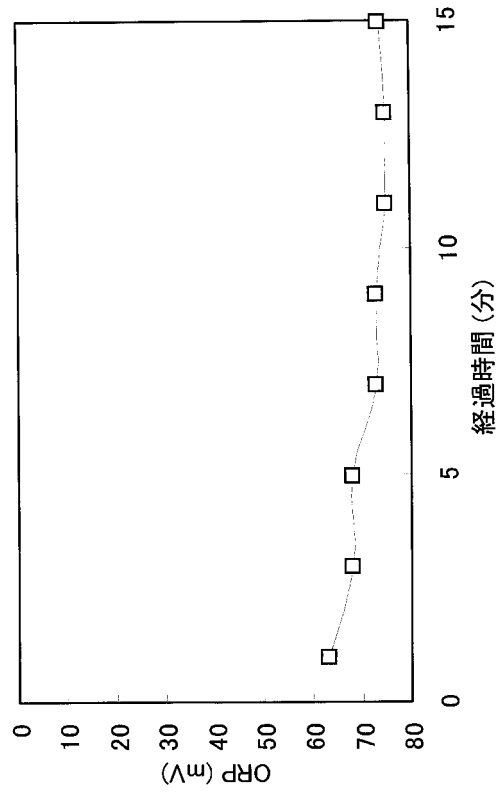
【 図 2 】



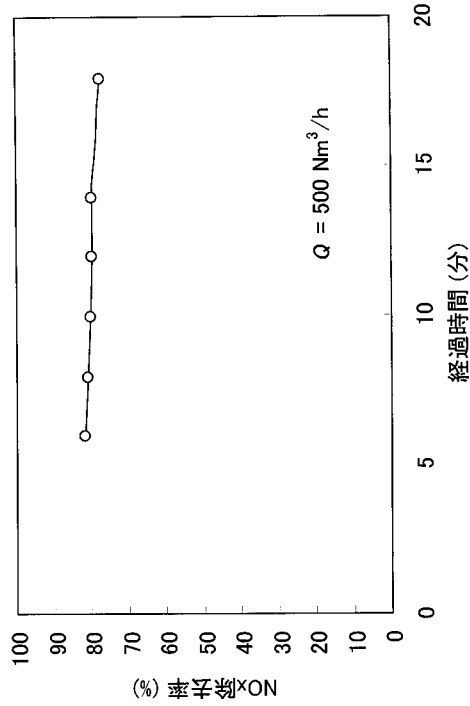
【 図 3 】



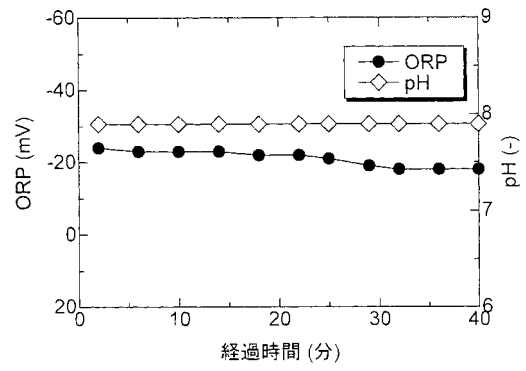
【 図 4 】



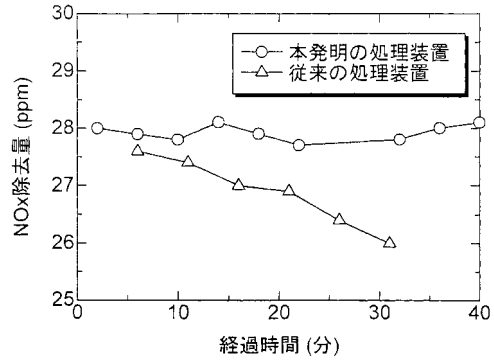
【 図 5 】



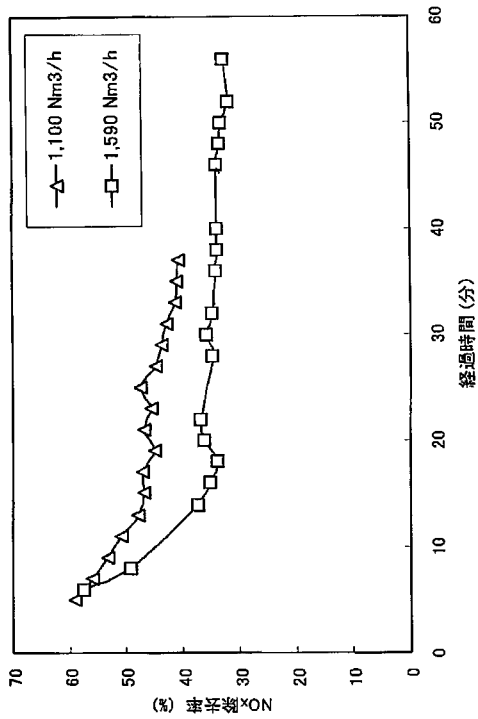
【 図 6 】



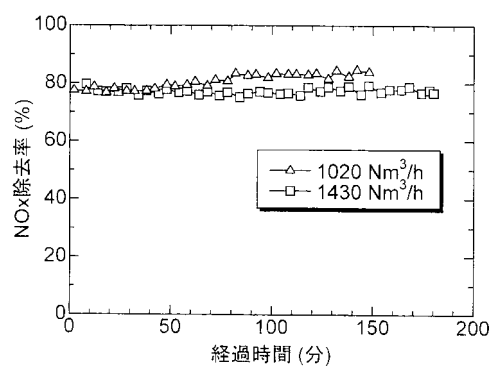
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



【手続補正書】

【提出日】平成20年10月9日(2008.10.9)

【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】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下部に酸化反応領域および上部に還元反応領域を備えた湿式反応器の酸化反応領域に、大気圧低温非平衡放電プラズマ反応により空気から生成したラジカルガス、および窒素酸化物を含む排気ガスをそれぞれ別々に供給し、該酸化反応領域において排気ガス中の窒素酸化物とラジカルガスとを反応させて窒素酸化物を NO_2 に酸化し、この NO_2 を含む酸化ガスを前記の還元反応領域において該還元反応領域に導入された還元剤水溶液およびアルカリ水溶液からなる混合水溶液と接触させて、前記酸化ガス中の NO_2 を窒素ガス(N_2)に還元し、該窒素ガスを湿式反応器の上部から大気中に放出する工程、前記還元反応領域に導入される前記の混合水溶液のpHおよび酸化還元電位(ORP)を所定の範囲に保つように、該混合水溶液のpHおよびORPを測定し、その結果に基づいて、湿式反応器の下部に設けられた混合水溶液貯留部に還元剤水溶液およびアルカリ水溶液を補充する工程、ならびに前記の混合水溶液貯留部から還元反応領域の上部に前記の混合水溶液を循環させる工程を含むことを特徴とする排気ガスの処理方法。

【請求項2】

(削除)

【請求項3】

(削除)

【請求項4】

大気圧低温非平衡放電プラズマ反応が、無声放電方式のオゾナイザーを用い、印加電圧が実質的に10kV、周波数が0.42~6.82kHzの範囲で行なわれる、請求項1に記載の処理方法。

【請求項5】

還元剤水溶液が亜硫酸ナトリウム、硫化ナトリウムおよびチオ硫酸ナトリウムから選ばれる無機含硫黄還元剤を含み、アルカリ水溶液が水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムおよび水酸化カリウムから選ばれるアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物を含む、請求項1または4に記載の処理方法。

【請求項6】

還元反応領域に導入される前記の混合水溶液のpHが6~10、ORPが-50~100mVである、請求項1、4または5に記載の処理方法。

【請求項7】

還元反応領域に導入される前記の混合水溶液のpHが8~9、ORPが-50~0mVである、請求項1、4または5に記載の処理方法。

【請求項8】

湿式反応器が塔式反応器またはカラム式反応器である、請求項1、4~7のいずれか一つに記載の処理方法。

【請求項9】

前記の排気ガスが、炉筒煙管式ボイラーから排出された排気ガス、またはディーゼルエンジンから排出された排気ガスである、請求項1、4~8のいずれか一つに記載の処理方法。

【請求項10】

酸化反応領域を下部に、還元反応領域を上部に備えた湿式反応器と、この湿式反応器の酸

化反応領域の下部に設けられた混合水溶液貯留部と、空気からラジカルガスを生成する大気圧低温非平衡放電プラズマ反応部と、該プラズマ反応部で生成したラジカルガスを酸化反応領域に供給するラジカルガス供給ラインと、該ラジカルガス供給ラインとは別に窒素酸化物を含む排気ガスを前記酸化反応領域に供給する排気ガス供給ラインと、還元剤水溶液およびアルカリ水溶液からなる混合水溶液を循環させて前記混合水溶液貯留部から前記還元反応領域に導入する混合水溶液循環ラインと、混合水溶液循環ラインから分岐して混合水溶液貯留部に到る経路に設けられたpH計およびORP計と、pH計およびORP計の下流側の前記経路にそれぞれ接続された、還元剤水溶液タンクからの還元剤水溶液補充ラインおよびアルカリ水溶液タンクからのアルカリ水溶液補充ラインとを備え、前記還元反応領域に導入される混合水溶液循環ライン中の混合水溶液のpHおよびORPの測定結果に基づいて、混合水溶液のpHおよびORPが所定の範囲となるように、還元剤水溶液およびアルカリ水溶液が水溶液補充ラインから混合水溶液貯留部へ補充されることを特徴とする排気ガスの処理装置。

【請求項11】

大気圧低温非平衡放電プラズマ反応部が無声放電方式のオゾナイザーである、請求項10に記載の処理装置。

【請求項12】

湿式反応器が塔式反応器またはカラム式反応器である、請求項10または11に記載の処理装置。

【請求項13】

還元剤水溶液およびアルカリ水溶液が、前記混合水溶液を循環させる経路から分岐しpH計およびORP計を通過して混合水溶液貯留部に到る経路の、該pH計およびORP計の下流側において補充される、請求項1に記載の処理方法。

【請求項14】

還元反応領域と酸化反応領域との間に、複数の通過孔を有する区画壁が設けられている、請求項10～12のいずれか一つに記載の処理装置。

【 国際調査報告 】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International application No. PCT/JP2008/052558 |
|--|---|---|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01D53/56(2006.01)i, B01D53/74(2006.01)i, B01D53/77(2006.01)i, F01N3/08(2006.01)i, F23J15/00(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01D53/56, B01D53/74, B01D53/77, F01N3/08, F23J15/00 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 1996-2008 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008 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. |
| Y | WO 2005/065805 A1 (Zaidan Hojin Osaka Industrial Promotion Organization), 21 July, 2005 (21.07.05), Full text; Figs. 1 to 3, 11 (Family: none) | 1-12 |
| Y | JP 2001-129355 A (Mitsubishi Kakoki Kaisha, Ltd.), 15 May, 2001 (15.05.01), Claim 1; Par. Nos. [0029] to [0032]; Fig. 1 (Family: none) | 1-12 |
| Y | JP 11-347355 A (Hitachi, Ltd.), 21 December, 1999 (21.12.99), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none) | 1-12 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 28 March, 2008 (28.03.08) | | Date of mailing of the international search report 08 April, 2008 (08.04.08) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | | Authorized officer |
| Facsimile No. | | Telephone No. |

| 国際調査報告 | | 国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 8 / 0 5 2 5 5 8 | | | | | | | | | |
|---|---|--|-------------|-----------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01D53/56(2006.01)i, B01D53/74(2006.01)i, B01D53/77(2006.01)i, F01N3/08(2006.01)i, F23J15/00(2006.01)i | | | | | | | | | | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01D53/56, B01D53/74, B01D53/77, F01N3/08, F23J15/00 | | | | | | | | | | | |
| 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>1971-2008年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2008年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2008年</td> </tr> </table> | | | | 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | 日本国公開実用新案公報 | 1971-2008年 | 日本国実用新案登録公報 | 1996-2008年 | 日本国登録実用新案公報 | 1994-2008年 |
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | | | | | | | | | | |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2008年 | | | | | | | | | | |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2008年 | | | | | | | | | | |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2008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 請求の範囲の番号 | | | | | | | | | |
| Y | WO 2005/065805 A1 (財団法人大阪産業振興機構) 2005.07.21, 全文, 第1-3, 11 図 (ファミリーなし) | 1-12 | | | | | | | | | |
| Y | JP 2001-129355 A (三菱化工機株式会社) 2001.05.15, 【請求項1】 , 段落【0029】 - 【0032】 , 【図1】 (ファミリーなし) | 1-12 | | | | | | | | | |
| Y | JP 11-347355 A (株式会社日立製作所) 1999.12.21, 全文, 第1-2 図 (ファミリーなし) | 1-12 | | | | | | | | | |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 | | <input type="checkbox"/> 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 28.03.2008 | | 国際調査報告の発送日 08.04.2008 | | | | | | | | | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/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) 小川 慶子 | 4 Q 8 0 1 4 | | | | | | | | |
| | | 電話番号 03-3581-1101 | 内線 3468 | | | | | | | | |

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, 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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 大久保 雅章
大阪府堺市中区学園町 1 - 1 公立大学法人大阪府立大学内

(72)発明者 山本 俊昭
大阪府堺市中区学園町 1 - 1 公立大学法人大阪府立大学内

(72)発明者 藤島 英勝
兵庫県神戸市須磨区千守町 1 - 5 - 1 2

(72)発明者 大塚 馨一
大阪府豊中市島江町 1 - 3 - 2 9 株式会社高尾鉄工所内

Fターム(参考) 4D002 AA12 AC10 BA05 BA06 CA01 CA13 DA02 DA12 DA13 DA51
EA14 FA10 GA01 GA02 GA03 GB09 GB20

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。