

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4895858号  
(P4895858)

(45) 発行日 平成24年3月14日(2012.3.14)

(24) 登録日 平成24年1月6日(2012.1.6)

(51) Int. Cl.	F 1		
<b>BO1D 53/94 (2006.01)</b>	BO1D 53/36	1O2B	
<b>BO1J 29/035 (2006.01)</b>	BO1D 53/36	1O2H	
<b>FO1N 3/08 (2006.01)</b>	BO1J 29/035	ZABA	
<b>FO1N 3/10 (2006.01)</b>	FO1N 3/08	A	
<b>FO1N 3/28 (2006.01)</b>	FO1N 3/10	A	
請求項の数 1 (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2007-42564 (P2007-42564)  
 (22) 出願日 平成19年2月22日(2007.2.22)  
 (65) 公開番号 特開2008-200653 (P2008-200653A)  
 (43) 公開日 平成20年9月4日(2008.9.4)  
 審査請求日 平成22年2月18日(2010.2.18)

(73) 特許権者 000000033  
 旭化成株式会社  
 大阪府大阪市北区中之島三丁目3番23号  
 (73) 特許権者 000173924  
 公益財団法人野口研究所  
 東京都板橋区加賀1-8-1  
 (74) 代理人 100108693  
 弁理士 鳴井 義夫  
 (74) 代理人 100095902  
 弁理士 伊藤 穰  
 (74) 代理人 100103436  
 弁理士 武井 英夫  
 (72) 発明者 小松 民邦  
 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成株式  
 会社内  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規排ガス浄化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

NOx吸着剤とNOx酸化還元触媒から成るNOx吸着酸化還元触媒をリーンバーンとリッチバーンを交互に繰り返す内燃機関の排ガス浄化のために用いる排ガス浄化方法において、

該NOx吸着剤が、窒化炭素化合物、炭窒化ホウ素化合物、及びチタンオキシナイトライド化合物から選ばれた少なくとも1種類の化合物であり、

又、該NOx酸化還元触媒がメソポーラス材料に白金主体の触媒を担持したメソポーラス白金触媒である

ことを特徴とする排ガス浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、内燃機関の排ガスに含まれるNOxを浄化するための新規触媒を用いた排ガス浄化方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ガソリン車の排ガスに含まれるNOx、一酸化炭素、及び炭化水素は、白金族元素から成る三元触媒によって浄化されている(特許文献1参照)。三元触媒は、通常、触媒支持体としてコーゼライト製のモノリス成形体を用い、該成形体のガス流路内壁に数

$\mu\text{m}$  ~ 数十  $\mu\text{m}$  の大きさの活性アルミナ粒子を塗布し、該塗布層に数  $10\text{nm}$  ~ 数  $100\text{nm}$  の大きさの白金 - パラジウム - ロジウム粒子を担持させた構造となっている。三元触媒による浄化方法は、空気：燃料の重量混合比である空燃比を理論空燃比 (=  $14.7$ ) 近傍に制御することで(この燃焼はリッチバーンと呼ばれている)排ガスに含まれる酸素濃度を  $1\%$  以下に維持できるので、排ガスに含まれる一酸化炭素及び炭化水素を  $\text{NO}_x$  の還元剤として利用できるという利点を持つが、排ガス中の酸素濃度が数%以上になると触媒の著しい酸化劣化が生じるという問題がある。

#### 【0003】

また、軽油燃料で走行するトラック、バス等の大型ディーゼル車の排ガス処理は、触媒として遷移金属化合物又は白金族元素を用い還元剤として尿素水を用いる、所謂尿素SCR法が検討されている(特許文献2参照)。この方法は、 $100$  付近の比較的低温領域から  $600$  付近の比較的高温領域に渡って  $\text{NO}_x$  を効率的に浄化できるという利点を持つが、還元剤として高価な尿素水の搭載が必要であるという問題と、 $200$  付近以下の低温排  $\text{NO}_x$  の多くが硝酸アンモニウムとして排出されるので水質環境汚染を招くという問題がある。

#### 【0004】

尿素水以外の還元剤を用いる方法としては、自動車燃料(燃料に少量含有されるエチレン、プロピレン等の炭化水素が還元性を有する)を還元剤として用いるハイドロカーボンSCR法が検討されており、この方法はリッチバーン排  $\text{NO}_x$  に対しては高い浄化率が得られるが、リーンバーン排  $\text{NO}_x$  に対しては多量の還元剤が必要なので燃費上の問題がある。また、メタノールを還元剤として用いる方法が提案されているが(非特許文献1参照)、反応開始温度が  $300$  以上であるという問題がある。さらに、最近では、燃料を改質触媒で改質後に、排ガスに導入して排ガス浄化用触媒によって排  $\text{NO}_x$  を処理する方法が提案されているが(特許文献4及び非特許文献2参照)、反応開始温度が  $300$  以上であるという問題がある。また、ディーゼル排ガス等の排  $\text{NO}_x$  浄化用に研究されているゼオライト担持触媒は、水熱条件下での水分及び酸素によって著しく活性が低下するという問題がある。

#### 【0005】

一方、ディーゼル乗用車等の小型ディーゼル車の排  $\text{NO}_x$  処理には三元触媒が使用できない。それは、空燃比がガソリンの空燃比の数倍以上であるので(ディーゼル燃料の燃焼はリーンバーンである)ディーゼル排ガス中の酸素濃度が通常  $5\%$  以上であり還元性物質がほとんど含まれていないためである。同様の理由でリーンバーンガソリン車の排ガスも三元触媒では浄化が難しい。リーンバーンガソリン車及び小型ディーゼル車の排  $\text{NO}_x$  処理には、現在、触媒として白金族触媒に  $\text{NO}_x$  吸蔵剤を添加した所謂  $\text{NO}_x$  吸蔵還元触媒が検討されている(特許文献3参照)。この方法は、内燃機関がリーンバーンとリッチバーンを交互に繰り返す燃焼方式を行い、リーンバーン排  $\text{NO}_x$  を  $\text{NO}_x$  吸蔵剤で吸収し、吸収  $\text{NO}_x$  をリッチバーン雰囲気下で放出させ、放出  $\text{NO}_x$  をリッチバーン排ガス中に供給した燃料もしくはリッチバーン排ガス中に存在する多量の一酸化炭素、水素、炭化水素等の還元性物質を用い白金族触媒で還元処理するという考えに立脚している。リーンバーンとリッチバーンを交互に繰り返す燃焼方式と  $\text{NO}_x$  吸蔵還元触媒を用いた浄化方法は、ガソリン乗用車の排ガス処理に用いられている三元触媒が使用できないような高濃度の酸素雰囲気中でも  $250$  付近から  $600$  付近に渡って  $\text{NO}_x$  を浄化できるという利点を持つが、 $200$  付近以下での  $\text{NO}_x$  浄化は非常に困難であるという問題があり、また、排ガス中の水分及び少量の  $\text{SO}_x$  によって  $\text{NO}_x$  吸蔵剤が著しく劣化するので、定期的な高温処理による触媒再生が必要であるという問題がある。これは、 $\text{NO}_x$  吸蔵還元触媒の化学的性質に原因がある。リーンバーン雰囲気では  $\text{NO}_2$  を吸収するための  $\text{NO}_x$  吸蔵剤は、強塩基性のアルカリ金属やアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩等であるので、 $\text{NO}_2$  もしくは硝酸はこれらの金属化合物とマイルドな温度で容易に反応して硝酸塩として吸収される。リッチバーン雰囲気では、これらの硝酸塩が分解して元の金属化合物と遊離の  $\text{NO}_2$  を発生する。そのため排ガスの処理温度は  $\text{NO}_x$  吸蔵剤である金属化合物の

10

20

30

40

50

硝酸塩の分解温度に完全に依存している。公知のNO<sub>x</sub>吸蔵剤の分解温度は250以上であり、200以下で作動するような金属化合物は知られていない。また、上記金属化合物は水溶性でありSO<sub>x</sub>とも容易に反応して不活性な硫酸塩になるからである。

【0006】

ところで、国内ではディーゼル乗用車の排出する排ガスの温度は過渡走行時でおよそ120～200であり安定走行時でおよそ200～400であるが、排出されるNO<sub>x</sub>の約80%が過渡走行時に排出されている。

以上のことから、ディーゼル乗用車の排ガス処理に要求される触媒は、上記120～200の低温領域のリーンバーン排NO<sub>x</sub>に対して高活性を有する触媒であることが望まれているが、現在の所、250以下のリーンバーン排NO<sub>x</sub>に対して有効な排NO<sub>x</sub>浄化方法は見出されていない。また、低温から中温領域でのNO<sub>x</sub>浄化の大部分が、非常に大きな温暖化係数をもつ一酸化二窒素(N<sub>2</sub>O)の段階で止まっているという問題も解決されていない。

【0007】

一般に、工業的な触媒は多孔性材料に担持した状態で使用されることが多い。多孔性材料の細孔は、IUPAC(国際純正及び応用化学連合)によると、細孔直径が2nm以下のミクロ細孔、2～50nmのメソ細孔、及び50nm以上のマクロ細孔に分類されている。ミクロからメソの範囲にわたる広い分布をもつような単一の多孔性材料は活性炭以外には知られていない。

近年、細孔径が数nmの細孔が規則的に配列し、比表面積が400～1100m<sup>2</sup>/gという非常に大きな値を有するシリカ、アルミナ、及びシリカアルミナ系のメソポーラス分子篩が開発された。これらは、例えば、特許文献1、2、及び3等を開示されており、細孔の細孔配列があたかも結晶性物質の原子配列に類似していることから結晶性メソポーラス分子篩と命名されている。

【0008】

触媒反応は表面反応であるので触媒の比表面積が大きいほど触媒活性が高い。また、触媒を担持するための担体は比表面積が大きいほど触媒活性を発現しやすい。このような観点から自動車用三元触媒をみると、支持体としてのモノリス成形体は成形体の断面が網目状で、軸方向に平行に互いに薄い壁によって仕切られたガス流路を設けている成形体であり、比表面積が約0.2m<sup>2</sup>/g、担体としてのアルミナ粒子の比表面積が110～340m<sup>2</sup>/gであり、触媒の比表面積は粒径から20～40m<sup>2</sup>/g程度であると推定される。したがって、従来の触媒粒子の粒径よりも一桁から二桁小さいナノサイズの触媒粒子を上記のようなメソポーラス材料の細孔内に担持することによって触媒の表面積は従来の三元触媒の10<sup>2</sup>～10<sup>4</sup>倍大きくなるので、これをモノリス成形体に塗布することによって自動車排ガスに対する触媒活性の向上を図ることが考えられ、この考えは、例えば、特許文献5～10に開示されている。しかし、ディーゼル乗用車等が排出する120～200付近の低温排NO<sub>x</sub>を効果的に除去することは困難であった。

【0009】

【特許文献1】特開平5-254827号公報

【特許文献2】特表平5-503499号公表

【特許文献3】特表平6-509374号公表

【特許文献4】WO2005/103461号公報

【特許文献5】米国特許第5,143,707号明細書

【特許文献6】特開平8-257407号公報

【特許文献7】特開2001-9275号公報

【特許文献8】特開2002-210369号公報

【特許文献9】特開2002-320850号公報

【特許文献10】特開2003-135963号公報

【非特許文献1】Applied Catalysis B: Environmental 117 (1998) 115-129.

10

20

30

40

50

【非特許文献2】Applied Catalysis B: Environmental 117(1998)333-345.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、上記の事情に鑑み、従来困難であった低温領域のリーンバーン排NO<sub>x</sub>を効率的に浄化するための新規触媒を用いた排ガス浄化方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、NO<sub>x</sub>吸着剤とNO<sub>x</sub>酸化還元触媒から成るNO<sub>x</sub>吸着酸化還元触媒がリーンバーン排NO<sub>x</sub>に対して非常に有効であることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、

(1) NO<sub>x</sub>吸着剤とNO<sub>x</sub>酸化還元触媒から成るNO<sub>x</sub>吸着酸化還元触媒をリーンバーンとリッチバーンを交互に繰り返す内燃機関の排ガス浄化のために用いる排ガス浄化方法において、

該NO<sub>x</sub>吸着剤が、窒化炭素化合物、炭窒化ホウ素化合物、及びチタンオキシナイトライド化合物から選ばれた少なくとも1種類の化合物であり、

又、該NO<sub>x</sub>酸化還元触媒がメソポーラス材料に白金主体の触媒を担持したメソポーラス白金触媒である

ことを特徴とする排ガス浄化方法、に関する。

【発明の効果】

【0012】

本発明の排ガス浄化方法は、従来達成できなかったリーンバーン排NO<sub>x</sub>処理を低温領域でも極めて効率よく行うことができる。例えば、三元触媒では酸素濃度10%の雰囲気下におけるNO<sub>x</sub>はほとんど劣化してしまうため浄化できないが、本発明である炭化窒素と白金触媒から成る排ガス浄化用触媒を用いると、リーンバーンとリッチバーンを交互に繰り返す燃焼方式の排ガスに対してNO<sub>x</sub>の60%以上を180 ~ 500において浄化できる。また、アルコールを還元剤として用いるとNO<sub>x</sub>浄化の90%以上が窒素の段階まで還元されるという特長をもつ。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、リーンバーンとリッチバーンを交互に繰り返す内燃機関が排出するNO<sub>x</sub>を浄化するために有効な新規触媒を用いる排ガス浄化方法であり、具体的には、NO<sub>x</sub>吸着剤とNO<sub>x</sub>酸化還元触媒から成るNO<sub>x</sub>吸着酸化還元触媒を用いる排ガス浄化方法である。該NO<sub>x</sub>吸着剤の役割は、リーンバーン雰囲気ではNO<sub>x</sub>(主としてNO<sub>2</sub>)を吸着し、該吸着NO<sub>x</sub>をリッチバーン雰囲気では脱着することであり、又、NO<sub>x</sub>酸化還元触媒の役割は、リーンバーン雰囲気ではNOをNO<sub>2</sub>に酸化し、リッチバーン雰囲気ではNO<sub>x</sub>を還元処理することである。NO<sub>x</sub>吸着剤の吸着と脱着の性質は、活性炭などの吸着剤の性質と同様、吸着物質の濃度には依存するが温度にはあまり依存しないので、リーンバーン雰囲気では室温付近からNO<sub>x</sub>の吸着が始まり、NO<sub>x</sub>酸化還元触媒による処理によってNO<sub>x</sub>濃度が低くなっているリッチバーン雰囲気では容易にNO<sub>x</sub>を脱着することができる。脱着NO<sub>x</sub>はリッチバーン雰囲気ではNO<sub>x</sub>酸化還元触媒によって還元処理される。したがって、本発明浄化方法が有効な排ガス温度は、NO<sub>x</sub>酸化還元触媒の活性温度にほとんど依存しており、その下限温度はおよそ160である。また、NO<sub>x</sub>吸着剤は、排ガス中に少量含まれるSO<sub>x</sub>も吸着するがリッチバーン雰囲気では容易に脱着するのでSO<sub>x</sub>による触媒被毒はほとんどない。

【0014】

本発明における $\text{NO}_x$ 吸着剤としては、窒化炭素化合物、炭窒化ホウ素化合物、窒化ホウ素、炭窒化ケイ素、炭化ホウ素、窒化物、炭化物、ホウ化物、活性炭、及びゼオライトを挙げることができる。窒化炭素化合物としては、トリアジン環の1, 3, 5位がNH基で結合した平面構造のカーボンナイトライド、及びトリストリアジン環の1, 5, 9位がNH基で結合した平面構造のカーボンナイトライドを挙げることができる。炭窒化ホウ素化合物としては、黒鉛類似の構造をもつカーボンボロンナイトライドを挙げることができる。窒化物としては、窒化ケイ素、窒化酸化ケイ素(=シリコンオキシナイトライド)、窒化アルミニウム、遷移金属窒化物(窒化チタン、窒化酸化チタン、窒化バナジウム、窒化ジルコニウム、窒化クロム、窒化タングステン、窒化モリブデン、窒化鉄、窒化マンガン、窒化コバルト、窒化ニッケルの総称)、窒化スカンジウム、窒化ハフニウム、窒化ニオブ、窒化タンタル、及び窒化セリウム等の希土類元素の窒化物、を挙げることができる。ゼオライトとしては、天然ゼオライト及び合成ゼオライト(ゼオライトA、ゼオライトX、ゼオライトY、ゼオライトL、モルデナイト、ZSM-5、及び他の元素から成るゼオライト様の性質・構造をもつ化合物の総称)を挙げることができる。これらの中で、窒化炭素化合物、炭窒化ホウ素化合物、ゼオライト、及び遷移金属窒化物が好ましい。窒化炭素化合物、及び炭窒化ホウ素化合物を構成する窒素原子は孤立電子対をもつので、これが $\text{NO}_x$ の吸着サイトであると考えられる。遷移金属窒化物は、結合電子密度が窒素原子のほうに偏っているので、 $\text{NO}_x$ が吸着しやすいものと考えられる。また、ゼオライトはアンモニア等を吸着する陽イオン交換能を持つので、その陽イオンに $\text{NO}_2$ が吸着するものと考えられる。また、これらの化合物に配位結合やイオン結合によって陽イオンを導入したのも $\text{NO}_x$ 吸着性に優れているので好ましい。上記の $\text{NO}_x$ 吸着剤が $\text{NO}_x$ を吸着する性質をもつことは、 $\text{NO}_x$ 存在下での材料の質量増加を測定することによって実証される。また $\text{NO}_x$ の吸着であって $\text{NO}_x$ の吸収ではないことは、吸着後の材料の赤外吸収スペクトルが $\text{NO}_x$ の特性基振動数を示すが硝酸イオンあるいは亜硝酸イオンの特性基振動数を示さないことから実証される。

#### 【0015】

本発明における $\text{NO}_x$ 酸化還元触媒としては公知の遷移金属酸化物触媒及び白金族触媒を用いることができる。遷移金属酸化物触媒の遷移元素としては、周期律表における3族~11族の元素が挙げられるが、これらの中でバナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、モリブデン、タングステン、レニウム、が好ましく、中でも鉄、コバルト、タングステンが最も好ましい。白金族触媒の白金族元素とは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、及び白金の6元素の総称であるが、これらの中で、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金が好ましく、中でも白金が最も好ましい。通常、本発明では、白金主体の触媒を用いるが、その理由は、触媒の主成分である白金が排 $\text{NO}_x$ の主成分である $\text{NO}$ を $\text{NO}_2$ に酸化する能力が高く、 $\text{NO}_2$ を還元剤によって $\text{N}_2\text{O}$ 及び窒素に還元する能力が高く、高濃度の酸素雰囲気中でも化学的に安定であるからであり、又、白金族元素の中では白金が比較的低温高活性であるからでもある。白金主体の触媒に異なる機能をもつ助触媒的成分を添加することによってシナジー効果による触媒性能の向上をはかることもできる。このような成分として、例えば、1族~3族の元素を挙げることができ、これらの中で、アルカリ金属、又は、アルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、及び重炭酸塩などは、還元剤としてアルコールを用いる場合、アルコールの改質反応を促進する効果をもつので好ましい。これらの助触媒的成分の添加質量は、通常、白金の0.01倍から100倍程度であるが、必要に応じて100倍以上であってもよい。

#### 【0016】

本発明における $\text{NO}_x$ 吸着酸化還元触媒は、通常、 $\text{NO}_x$ 吸着剤と $\text{NO}_x$ 酸化還元触媒を混合した所謂混合触媒として用いる。 $\text{NO}_x$ 吸着剤と $\text{NO}_x$ 酸化還元触媒の混合比は $\text{NO}_x$ 除去条件に応じて任意に設定することができる。 $\text{NO}_x$ 吸着剤は、通常、そのまま用いることができるが、 $\text{NO}_x$ 酸化還元触媒は、メソポーラス材料に触媒を担持した所謂メソポーラス触媒の形態で用いることが好ましい。

メソポーラス触媒の担体として用いるメソポーラス材料は、高比表面積を有し細孔径がナノサイズであるので、そこに担持される触媒の比表面積を飛躍的に高められること、触媒を細孔内に担持することで触媒粒子の再凝集を抑制し触媒の均一高分散を図れること、などの優れた効果がある。メソポーラス材料の比表面積は、特別な事情がない限り高めれば高いほどよい。本発明に用いることのできるメソポーラス材料の比表面積は $100 \sim 3000 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、好ましくは $200 \sim 2000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、さらに好ましくは、 $400 \sim 2000 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。比表面積が担持触媒の触媒性能を引き出す上で $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることが好ましい。一方、材料強度上の面からは比表面積が $3000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であることが好ましい。また、本発明におけるメソポーラス材料の細孔の大部分は、細孔径（直径表示）が $1 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲にあり、好ましくは $2 \sim 20 \text{ nm}$ の範囲にあり、より好ましくは $2 \sim 10 \text{ nm}$ の範囲にある。ここでいう細孔の大部分とは $1 \sim 50 \text{ nm}$ の細孔が占める細孔容積が全細孔容積の $60\%$ 以上であることをいう。細孔径が $1 \text{ nm}$ 未満であっても触媒の担持は可能であるが還元剤の流通や不純物等による汚染の影響を考えると $1 \text{ nm}$ 以上が好ましい。 $50 \text{ nm}$ を越えると分散担持された触媒が水熱高温条件などによるシンタリング（＝焼結）によって巨大粒子に成長しやすくなるので $50 \text{ nm}$ 以下が好ましい。メソポーラス材料の細孔に担持される触媒の粒径は、細孔径とほぼ同程度ないしそれ以下であるので、前記の細孔径の範囲は、高活性を発現する触媒の粒径範囲とも一致している。一般に、ナノサイズに微粒化された触媒粒子は、活性を示すエッジ、コーナー、ステップなどの高次数の結晶面を多量にもつので、触媒活性が著しく向上するだけでなく、バルクでは触媒活性を示さないような不活性金属でも予期しなかった触媒活性を発現する場合があることが知られている。したがって、触媒能力の観点からは触媒は小さいほど好ましいのであるが、反面、微粒化による表面酸化、副反応などの好ましくない性質もでてくるので、微粒子の粒子径には最適範囲が存在する。本発明における目的の $\text{NO}_x$ 浄化処理に対して効果的な活性を示す触媒の平均粒径は $1 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲にあり、 $1 \sim 20 \text{ nm}$ の範囲が好ましく、 $1 \sim 10 \text{ nm}$ の範囲が特に好ましい。

#### 【0017】

以上のような比表面積と細孔分布を併せ持ったメソポーラス材料としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、カルシア、セリア、ニオブ、活性炭、多孔質黒鉛などを挙げることができ、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、カルシア、セリア、活性炭、及びこれらの複合材料が好ましく、シリカ、アルミナ、マグネシア、活性炭、及びこれらの複合材料がさらに好ましい。また、場合によっては多孔質の $\text{NO}_x$ 吸着剤に $\text{NO}_x$ 酸化還元触媒を担持した触媒形態であることが好ましく、あるいは多孔質の $\text{NO}_x$ 吸着剤で $\text{NO}_x$ 酸化還元触媒をマイクロカプセル化することも好ましい触媒の形態である。

#### 【0018】

なお、上記メソポーラス材料の比表面積は、吸脱着の気体として窒素を用いたBET窒素吸着法によって測定される値であり、細孔径は、吸脱着の気体として窒素を用いた窒素吸着法によって測定される値でありBJH法によって求められる $1 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲の細孔分布（微分分布表示）で示される。

メソポーラス材料に白金主体の触媒を担持する時の白金の担持量は $0.01 \sim 20$ 質量%であり、好ましくは $0.1 \sim 10$ 質量%であるが、量的な問題がなければ、通常は、 $1$ ないし数質量%の担持量で用いる。担持量は $20$ 質量%以上でも可能であるが、担持量が過剰になると反応にほとんど寄与しない細孔深部の触媒が増えるので $20$ 質量%以下が好ましい。触媒活性の観点から $0.01$ 質量%以上が好ましい

#### 【0019】

本発明の浄化方法では、 $\text{NO}_x$ の還元剤として一酸化炭素、水素、炭化水素、水蒸気、炭化水素由来の改質ガス、アルコール及びアルコール由来の改質ガス、等の還元性物質を用いることができ、還元剤の供給方法としては、リッチバーンの排ガスに含まれる水素、一酸化炭素、炭化水素、水蒸気を増加する方法、燃料を改質触媒を通して改質後にリッチバーンの排ガスに供給する方法、アルコールを直接的に排ガスに供給する方法、アルコー

10

20

30

40

50

ルを改質触媒を通して改質後に排ガスに供給する方法、等を用いることができる。アルコールはガソリンの代替燃料として近年注目されているが、アルデヒド、一酸化炭素、水素等の還元性物質の原料としても用いられている物質であるので、 $\text{NO}_x$ の還元剤としても利用できる。本発明者等の研究によれば、適切なアルコール用の改質触媒を用いれば、ハイドロカーボンSCR法で還元剤として機能する低級オレフィンと違って、酸化雰囲気での排 $\text{NO}_x$ に対して高活性を示すことが見出されている。また、200 付近以下から300 付近の低温～中温領域でも還元が窒素の段階まで進むという特長を持つことが見出されている。アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、等の低級アルコールと炭素数5以上のアルコールが有効であるが、これらの中でメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールが還元性に優れているので好ましく、中でもエタノールは、引火性が低く経口毒性も低いのでさらに好ましい。上記のアルコールは、含水アルコールでも有効である。含水アルコールでは、アルコールの水蒸気改質反応を起こすことができる。含水率は、アルコールの改質温度に影響を与えない程度であることが好ましく、通常は10%程度以内である。還元剤としてアルコール由来の改質ガスを用いる場合には、改質触媒を通して供給されるアルコールの供給量は、排ガス中の酸素濃度にも多少影響されるが、酸素濃度が20%以下の範囲では $\text{NO}_x$ と同程度のモル数から数10倍程度のモル数であれば特に限定するものではない。また、酸化剤として少量の空気をアルコールに混合してもよい。空気量は、アルコールの部分酸化を起こさせる程度の量であれば特に限定するものではないが、通常は、数倍モル程度以下である。アルコールの改質温度は、アルコールの種類や改質触媒の種類によって適切な温度に設定する。本発明では、通常、100～500の範囲で行う。改質触媒の加熱は、排熱回収、直接加熱、等の方法によって行うことができる。

#### 【0020】

本発明で用いるメソポーラス材料の製造は、従来の方法である界面活性剤のミセルをテンプレートとして用いるゾル-ゲル法を応用することによって所用の材料を製造することができる。メソポーラス材料の前駆物質には、メソポーラスシリカの場合、通常、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*i*-プロポキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*i*-ブトキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトラ-*sec*-ブトキシシラン、テトラ-*t*-ブトキシシラン等のアルコキシドを用いる。メソポーラスアルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、カルシア、セリア、ニオブア

について、通常、アルコキシドを用いて製造することができる。ミセル形成の界面活性剤は、例えば、長鎖のアルキルアミン、長鎖の4級アンモニウム塩、長鎖のアルキルアミンN-オキシド、長鎖のスルホン酸塩、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル等のいずれであってもよい。溶媒として、通常、水、アルコール類、ジオールの1種以上が用いられるが、水系溶媒が好ましい。反応系に金属への配位能を有する化合物を少量添加すると反応系の安定性を著しく高めることができる。このような安定剤としては、アセチルアセトン、テトラメチレンジアミン、エチレンジアミン四酢酸、ピリジン、ピコリンなどの金属配位能を有する化合物が好ましい。前駆物質、界面活性剤、溶媒及び安定剤からなる反応系の組成は、前駆物質のモル比が0.01～0.60、好ましくは0.02～0.50、前駆物質/界面活性剤のモル比が1～30、好ましくは1～10、溶媒/界面活性剤のモル比が1～1000、好ましくは5～500、安定化剤/前駆物質のモル比が0.01～1.0、好ましくは0.2～0.6である。反応温度は、20～180、好ましくは20～100の範囲である。反応時間は5～100時間、好ましくは10～50時間の範囲である。反応生成物は通常、濾過により分離し、十分に水洗、乾燥後、500～1000の高温焼成によってテンプレートを熱分解除去し、メソポーラス材料を得ることができる。必要に応じて、焼成前に界面活性剤をアルコールなどで抽出することもできる。

#### 【0021】

本発明で用いるメソポーラス触媒は、例えば、イオン交換法又は含浸法によって製造することができる。これらの二つの方法は、担体への触媒の沈着化について、イオン交換法

10

20

30

40

50

が担体表面のイオン交換能を利用し、含浸法が担体のもつ毛管作用を利用しているという違いはあるが、基本的なプロセスはほとんど同じである。すなわち、強塩基性のメソポーラス材料を触媒原料の水溶液に浸した後、濾過、乾燥し、必要に応じて水洗を行い、還元剤で還元処理することによって製造することができる。

#### 【0022】

白金の触媒原料としては、例えば、 $H_2PtCl_4$ 、 $(NH_4)_2PtCl_4$ 、 $H_2PtCl_6$ 、 $(NH_4)_2PtCl_6$ 、 $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ 、 $Pt(NH_3)_4(OH)_2$ 、 $PtCl_4$ 、白金のアセチルアセトナート、等を用いることができる。必要に応じて助触媒的成分を添加した触媒は、例えば、助触媒的成分の硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、酢酸塩などの水溶性塩類を白金触媒原料に混合して同様にして製造することができる。触媒活性成分の還元剤としては、水素、ヒドラジン水溶液、ホルマリン、等を用いることができる。還元は、それぞれの還元剤について知られている通常の条件で行なえばよい。例えば、水素還元は、ヘリウムなどの不活性ガスで希釈した水素ガス気流下にサンプルを置き、通常、300～500 で数時間処理することによって行なうことができる。還元後、必要に応じて、不活性ガス気流下500～1000 で数時間熱処理してもよい。

#### 【0023】

本発明で用いる $NO_x$ 吸着酸化還元触媒は、通常、自動車用触媒の支持体として用いられているモノリス成形体に付着させて用いる。モノリス成形体とは、成形体の断面が網目状で、軸方向に平行に互いに薄い壁によって仕切られたガス流路を設けている成形体のことであり、モノリス成形体に触媒を付着させて成る触媒を以下ではモノリス触媒という。成形体の外形は、特に限定するものではないが、通常は、円柱形である。 $NO_x$ 吸着酸化還元触媒をモノリス成形体のガス流路内壁に付着させる時の触媒の付着量は、3～30質量%が好ましい。担体内部に存在する触媒へのガス拡散の面から30%未満が好ましい。また、十分な触媒性能を引き出す上で3%以上が好ましい。モノリス成形体への触媒の塗布量相当の付着量は、成形体の0.03～3質量%が好ましい。

#### 【0024】

上記のモノリス触媒は、自動車用三元触媒を付着したモノリス成形体の製造方法に準じて製造することができる。例えば、 $NO_x$ 吸着酸化還元触媒とバインダーとしてのコロイダルシリカを、通常、1：(0.01～0.2)の質量割合で混合した混合物をつくり、これを水分散することによって通常10～50質量%のスラリーを調整した後、該スラリーにモノリス成形体を浸漬してモノリス成形体のガス流路の内壁にスラリーを付着させ、乾燥後、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性雰囲気下500～1000 で数時間熱処理することによって製造することができる。コロイダルシリカ以外のバインダーとしては、メチルセルロース、アクリル樹脂、ポリエチレングリコールなどを適宜用いることもできる。あるいは、モノリス成形体にメソポーラス材料を塗布したのち、触媒原料を該メソポーラス材料に含浸し、還元処理、熱処理を行う方法によっても製造することができる。モノリス成形体に付着させる $NO_x$ 吸着酸化還元触媒層の厚みは、前記のスラリーを付着させる方法では、通常、1 $\mu m$ ～100 $\mu m$ であるのが好ましく、10 $\mu m$ ～50 $\mu m$ の範囲が特に好ましい。反応ガスの観点から100 $\mu m$ 以下が好ましい。触媒性能の劣化を抑制する点から1 $\mu m$ 以上が好ましい。

#### 【0025】

本発明の排 $NO_x$ 浄化方法は、自動車、特にディーゼル自動車及びリーンバーンガソリン自動車に搭載することによって、自動車が排出するリーンバーン排 $NO_x$ を160～300の低温領域において極めて効果的に除去することができ、また、酸素濃度が低い時でも有効であるので、排ガス中の酸素濃度が高いリッチバーンと酸素濃度が低いリーンバーンを交互に行うことができる小型ディーゼルの排ガス浄化処理に用いると、160～600の広い温度範囲において効率よく排 $NO_x$ を浄化処理できる。また、トラックなどの大型車用の排 $NO_x$ 浄化方法としても用いることができる。

#### 【実施例】

#### 【0026】

10

20

30

40

50

以下に実施例などを挙げて本発明を具体的に説明する。

比表面積及び細孔分布は、脱吸着の気体として窒素を用い、カルロエルバ社製ソープトマチック1800型装置によって測定した。比表面積はBET法によって求めた。細孔分布は1~200nmの範囲を測定し、BJH法で求められる微分分布で示した。製造したメソポーラス材料の多くは指数関数的に左肩上がり分布における特定の細孔直径の位置にピークを示した。このピークを与える細孔直径が細孔径である。

【0027】

自動車排NO<sub>x</sub>のモデルガスとして、ヘリウム希釈一酸化窒素と酸素の混合ガスを用いた。減圧式化学発光法NO<sub>x</sub>分析計(日本サーモ株式会社製造:モデル42i-HL及び46C-H)によって処理前と処理後のガスに含まれるNO<sub>x</sub>(NOとNO<sub>2</sub>の合計)とN<sub>2</sub>O(NO<sub>x</sub>の仲間ではない)の濃度を測定し、NO<sub>x</sub>浄化率と窒素の選択率を、それぞれ式(1)及び式(2)によって算出した。

10

【0028】

【数1】

$$\text{NO}_x \text{ 浄化率} : \left( 1 - \frac{\text{反応後のガスに含まれるNO}_x \text{ の濃度}}{\text{反応前のガスに含まれるNO}_x \text{ の濃度}} \right) \times 100 (\%) \quad (1)$$

【0029】

【数2】

20

$$\text{窒素の選択率} : \left( 1 - \frac{\text{反応後のガスに含まれるN}_2\text{Oの濃度} \times 2}{\text{反応前のガスに含まれるNO}_x \text{ の濃度}} \right) \times 100 (\%) \quad (2)$$

【0030】

「製造例1」排ガス浄化用触媒としての三元触媒類似の触媒の合成

0.215gのPtCl<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O、0.106gのPdCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O、及び0.162gのRh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・2H<sub>2</sub>Oを20mlの蒸留水に溶解した水溶液を蒸発皿に入れ、これに10gの活性アルミナ(日揮化学株式会社製造:比表面積250m<sup>2</sup>/g、平均細孔径6.2nm、粒径2~3μmの微粒子)を加え、スチームバスで蒸発乾固した後、真空乾燥機に入れ100で3時間真空乾燥を行った。この試料を石英管に入れヘリウム希釈水素ガス(10%v/v)気流下500で3時間還元し、貴金属の含有量が約2重量%の触媒を合成した。これを、三元触媒を模した貴金属触媒として比較実験に用いた。

30

【0031】

「製造例2」NO<sub>x</sub>吸着剤としての窒化炭素化合物の製造

メラミン100gと塩化亜鉛100gを混合し、磁性皿に入れ、電気炉で650-1h加熱した。室温に放冷後に取り出した固形物を粉碎し、濃塩酸に入れ1時間沸騰処理した。室温に放冷後、減圧濾過、水洗、0.1N水酸化ナトリウムによる洗浄、水洗、200で真空乾燥を行い、窒化炭素化合物を製造した。元素分析、IR測定、X線回折測定、質量分析、等によって、トリアジン環の1,3,5位がNH基で結合した平面構造の窒化炭素化合物であることが同定された。

40

【0032】

「製造例3」NO<sub>x</sub>吸着剤としての炭窒化ホウ素化合物の製造

ポリアクリロニトリル(旭化成株式会社製造:PANホモポリマー)の微粉末100gを約70に加熱し、これに三塩化ホウ素ガスを1時間流通させ反応させた後、窒素気流下500-1h加熱、続いて窒素気流下1000-2時間加熱し揮発性物質を取り除いた。室温に放冷後に取り出した固形物を粉碎し、電気炉に入れ窒素気流下1500-

50

10時間焼成することによって炭窒化ホウ素を製造した。元素分析、IR測定、X線回折測定、X線光電子分光スペクトル測定、等によって、黒鉛類似構造のカーボンボロンナイトライド $BC_3N$ であることが同定された。

【0033】

「製造例4」 $NO_x$ 吸着剤としてのゼオライトの製造

ゼオライト(東ソー株式会社製造:ZSM-5)100gを2Lの蒸留水に入れ、これに1モル濃度の硝酸バリウム10gを加え、室温で一昼夜攪拌した。減圧濾過、100mLの蒸留水で洗浄後、100で真空乾燥することによって、バリウムイオン交換のZSM-5を製造した。

【0034】

「製造例5」 $NO_x$ 吸着剤としてのメソポーラス遷移金属窒化物の製造

1リットルのビーカーに、蒸留水300g、エタノール240g、アセチルアセトン10g、及びドデシルアミン30gを入れ、溶解させた。攪拌下でテトラ-t-ブトキシタン204gを滴加して室温で22時間攪拌した。生成物を濾過、水洗し、110で5時間温風乾燥した後、空气中で550-5時間焼成して含有するドデシルアミンを分解除去し、メソポーラスチタニア材料を得た。該メソポーラスチタニア材料を小角X線回折測定した結果、1本のブロードな回折ピークを示した。また、透過型電気顕微鏡観察の結果、細孔の配列には規則的な配列が観測されず無秩序に分散している状態が観測された。これらの結果から、製造したメソポーラスチタニア材料は非晶性であることが確認された。また、細孔分布及び比表面積測定の結果、約3.0nmの位置に細孔ピークがあり、比表面積が400m<sup>2</sup>/g、細孔容積が1.21cm<sup>3</sup>/g、2~50nmの細孔が占める容積は1.20cm<sup>3</sup>/gであった。次に、上記のメソポーラスチタニア材料10gを石英管に入れ1000に加熱し、アンモニアガス気流下で5時間処理することによってメソポーラスのチタンオキシナイトライド化合物を得た。窒化率は約20%であった。

【0035】

「製造例6」 $NO_x$ 酸化還元触媒としてのメソポーラスシリカに担持した白金触媒の製造

1リットルのビーカーに、蒸留水300g、エタノール240g、及びドデシルアミン30gを入れ、溶解させた。攪拌下でテトラエトキシシラン125gを加えて室温で22時間攪拌した。生成物を濾過、水洗し、110で5時間温風乾燥した後、空气中で550-5時間焼成して含有するドデシルアミンを分解除去し、メソポーラスシリカ材料を得た。該メソポーラスシリカ材料を小角X線回折測定した結果、1本のブロードな回折ピークを示した。また、透過型電気顕微鏡観察の結果、細孔の配列には規則的な配列が観測されず無秩序に分散している状態が観測された。これらの結果から、製造したメソポーラスシリカ材料は非晶性であることが確認された。また、細孔分布及び比表面積測定の結果、約3.2nmの位置に細孔ピークがあり、比表面積が933m<sup>2</sup>/g、細孔容積が1.35cm<sup>3</sup>/g、1~50nmの細孔が占める容積は1.34cm<sup>3</sup>/gであった。蒸留水20gに塩化白金酸 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ を0.267gと硝酸ロジウム $Rh(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$ を0.0016g溶解した水溶液を蒸発皿に入れ、これに上記のメソポーラスシリカ材料5gを加え、スチームバスで蒸発乾固した後、真空乾燥機に入れ100-3時間真空乾燥を行った。この試料を石英管に入れ、ヘリウム希釈水素ガス(10v/v%)気流下500で3時間還元し、白金-ロジウムの担持量が約2質量%の[Pt-Rh/メソポーラスシリカ]触媒を合成した。メソポーラス触媒に担持された白金-ロジウム粒子の平均粒径は約3.0nmであった。

【0036】

「製造例7」窒化炭素化合物と[Pt-Rh/メソポーラスシリカ]触媒の混合触媒の製造

製造例2の窒化炭素化合物10gと製造例6の[Pt-Rh/メソポーラスシリカ]触媒10gを均一に混合することによって、排ガス浄化用触媒を製造した。

「製造例8」炭窒化ホウ素化合物と[Pt-Rh/メソポーラスシリカ]触媒の混合触媒の製造

10

20

30

40

50

製造例 3 の炭窒化ホウ素化合物 10 g と製造例 6 の [ Pt - Rh / メソポーラスシリカ ] 触媒 10 g を均一に混合することによって、排ガス浄化用触媒を製造した。

【 0037 】

「製造例 9」ゼオライトと [ Pt - Rh / メソポーラスシリカ ] 触媒の混合触媒の製造

製造例 4 で製造したバリウムイオン交換ゼオライト 10 g と製造例 6 の [ Pt - Rh / メソポーラスシリカ ] 触媒 10 g を均一に混合することによって、排ガス浄化用触媒を製造した。

「製造例 10」メソポーラス遷移金属窒化物と [ Pt - Rh / メソポーラスシリカ ] 触媒の混合触媒の製造

製造例 5 で製造したメソポーラス遷移金属窒化物 10 g と製造例 6 の [ Pt - Rh / メソポーラスシリカ ] 触媒 10 g を均一に混合することによって、排ガス浄化用触媒を製造した。

【 0038 】

「製造例 11」モノリスに担持した [ ゼオライト + Pt - Rh / メソポーラスシリカ ] 触媒の合成

製造例 4 のバリウムイオン交換ゼオライト 1 g、製造例 6 の [ Pt - Rh / メソポーラスシリカ ] 触媒 1 g、及びコロイダルシリカ 0.1 g を蒸留水 10 ml に加え、攪拌して、スラリーを調整した。これに、市販のコーゼライトモノリス成形体 ( 400 cells / in<sup>2</sup>、直径 11.8 mm × 長さ 50 mm、重量 2.43 g ) から切り出したミニ成形体 ( 21 cells、直径 8 mm × 長さ 9 mm、重量 0.15 g ) を 5 個浸漬し、試料をとりだし風乾した後、窒素気流下で 500 - 3 時間熱処理した。混合触媒の付着量は、ミニ成形体の約 10 質量%であり、ミニ成形体当たりの白金の担持量は約 0.2 質量%であった。

【 0039 】

「実施例 1、2、4、及び参考実施例 3、5」、「比較例 1」

還元剤としてプロピレンを用いた NO<sub>x</sub> 処理

製造例 1 の三元触媒類似の触媒及び製造例 7 から 10 の排ガス浄化用触媒をそれぞれ石英製の流通式反応管に 0.3 g 充填した。また、製造例 11 のモノリス触媒である触媒担持のミニ成形体は石英製の連続流通式反応管に 5 個充填した。それぞれの反応管を外部ヒーターによって 150 ~ 500 までの任意の温度に調整した。次に、それぞれの反応管に、リーンバーンの模擬ガスとリッチバーンの模擬ガスを交互に 1 分間隔で流通し、NO<sub>x</sub> 処理を行った。リーンバーンの模擬ガスは、ヘリウムで濃度調整した一酸化窒素 250 ppm、酸素 10%、水蒸気 10%、プロピレン 400 ppm 含有ガスであり流量は毎分 100 mL とした。リッチバーンの模擬ガスは、ヘリウムで濃度調整した一酸化窒素 250 ppm、酸素 1%、水蒸気 10%、プロピレン 4000 ppm 含有ガスであり流量は毎分 100 mL とした。排ガスをサンプリングし、NO<sub>x</sub> 浄化率と窒素の選択率を測定した。結果を表 1 に示した。

【 0040 】

「実施例 6」、「比較例 2」

還元剤としてエタノールを用いた NO<sub>x</sub> 処理

製造例 1 の三元触媒類似の触媒及び製造例 7 の排ガス浄化用触媒をそれぞれ石英製の連続流通式反応管に 0.3 g 充填した。それぞれの反応管を外部ヒーターによって 150 ~ 500 までの任意の温度に調整した。次に、それぞれの反応管に、リーンバーンの模擬ガスとリッチバーンの模擬ガスを交互に 1 分間隔で流通し、NO<sub>x</sub> 処理を行った。リーンバーンの模擬ガスは、ヘリウムで濃度調整した一酸化窒素 250 ppm、酸素 10%、水蒸気 10%、エタノール 4000 ppm 含有ガスであり流量は毎分 100 mL とした。リッチバーンの模擬ガスは、ヘリウムで濃度調整した一酸化窒素 250 ppm、酸素 1%、水蒸気 10%、エタノール 1000 ppm 含有ガスであり流量は毎分 100 mL とした。排ガスをサンプリングし、NO<sub>x</sub> 浄化率と窒素の選択率を測定した。結果を表 2 に示した。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 1 】

【 表 1 】

表1 還元剤としてプロピレンを用いた時のNO<sub>x</sub>浄化率

		NO <sub>x</sub> 浄化率 (%)					
		180℃	200℃	250℃	300℃	400℃	500℃
比較例1	製造例1の触媒 三元触媒類似的触媒	0	0	0	20	20	15
実施例1	製造例7の触媒 [窒化炭素化合物+Pt-Rh/ メソポーラスシリカ]触媒	80	90	95	95	95	95
実施例2	製造例8の触媒 [炭窒化ホウ素化合物+Pt- Rh/メソポーラスシリカ]触媒	70	90	95	95	95	95
参考実施例3	製造例9の触媒 [ゼオライト+Pt-Rh/ メソポーラスシリカ]触媒	60	80	90	95	95	95
実施例4	製造例10の触媒 [遷移金属窒化物+Pt-Rh/ メソポーラスシリカ]触媒	60	80	90	95	95	95
参考実施例5	製造例11の触媒 [ゼオライト+Pt-Rh/ メソポーラスシリカ]モノリス触媒	60	80	90	95	95	95

表1に示すように180 から500 に渡って、60%以上の高いNO<sub>x</sub>浄化率が得られた。また、窒素の選択率は、180~200 で約10%、250~500 で約90%であった。

【 0 0 4 2 】

【 表 2 】

表2 還元剤としてアルコールを用いた時のNO<sub>x</sub>浄化率

		NO <sub>x</sub> 浄化率 (%)					
		180℃	200℃	250℃	300℃	400℃	500℃
比較例2	製造例1の触媒 三元触媒類似的触媒	0	0	0	20	20	15
実施例6	製造例7の触媒 [窒化炭素化合物+Pt-Rh/ メソポーラスシリカ]触媒	80	90	95	95	95	95

表2に示すように180 から500 に渡って、80%以上の高いNO<sub>x</sub>浄化率が得られた。また、窒素の選択率は、180 ~ 500 で約90%であった。

以上のことから、本発明の排ガス浄化方法は、リーンバーンとリッチバーンを交互に繰り返す内燃機関の排ガスを低温領域から高温領域に渡って効率よく浄化できることがわかる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 4 3 】

10

20

30

40

50

本発明の排ガス浄化方法は、ディーゼル排NOx浄化方法として有用である。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

F 0 1 N 3/28 3 0 1 C

審査官 磯部 香

(56)参考文献 特開2006-305406(JP,A)  
特開2006-297348(JP,A)  
特開2006-218352(JP,A)  
特開2006-081957(JP,A)  
特表平10-508797(JP,A)  
特開昭59-109226(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 D 5 3 / 9 4  
B 0 1 J 2 9 / 0 3 5  
F 0 1 N 3 / 0 8  
F 0 1 N 3 / 1 0  
F 0 1 N 3 / 2 8