

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4695962号
(P4695962)

(45) 発行日 平成23年6月8日(2011.6.8)

(24) 登録日 平成23年3月4日(2011.3.4)

| | | |
|--------------------------------|---------------|---------|
| (51) Int.Cl. | F I | |
| B O 1 J 29/74 (2006.01) | B O 1 J 29/74 | A |
| B O 1 J 23/76 (2006.01) | B O 1 J 23/76 | Z A B A |
| B O 1 D 53/94 (2006.01) | B O 1 D 53/36 | 1 O 4 Z |
| B O 1 J 35/04 (2006.01) | B O 1 J 35/04 | 3 O 1 K |
| B O 1 J 35/10 (2006.01) | B O 1 J 35/10 | 3 O 1 J |
| 請求項の数 12 (全 15 頁) 最終頁に続く | | |

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|-------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2005-305542 (P2005-305542) | (73) 特許権者 | 000228198 |
| (22) 出願日 | 平成17年10月20日 (2005.10.20) | | エヌ・イーケムキャット株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2007-111625 (P2007-111625A) | | 東京都港区浜松町2丁目4番1号 |
| (43) 公開日 | 平成19年5月10日 (2007.5.10) | (74) 代理人 | 100106596 |
| 審査請求日 | 平成19年8月24日 (2007.8.24) | | 弁理士 河備 健二 |
| | | (72) 発明者 | 伴野 靖幸 |
| | | | 静岡県沼津市一本松678 エヌ・イーケムキャット株式会社 沼津事業所内 |
| | | (72) 発明者 | 菅野 泰治 |
| | | | 静岡県沼津市一本松678 エヌ・イーケムキャット株式会社 沼津事業所内 |
| | | (72) 発明者 | 永田 誠 |
| | | | 静岡県沼津市一本松678 エヌ・イーケムキャット株式会社 沼津事業所内 |
| 最終頁に続く | | | |

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用酸化触媒、それを用いた一体構造型酸化触媒及び排気ガス浄化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭化水素の酸化反応に対して触媒活性を示す少なくとも1種の貴金属(A)と、貴金属(A)を担持するシリカ-アルミナ系母材(B)と、鉄及び/又はセリウムでイオン交換されたゼオライトを含有するゼオライト(C)とを含むことを特徴とする、サルフェートの発生を抑制できる排気ガス浄化用酸化触媒。

【請求項2】

貴金属(A)が、実質的に白金のみからなることを特徴とする請求項1に記載の排気ガス浄化用酸化触媒。

【請求項3】

シリカ-アルミナ系母材(B)が、シリカを1~30wt%含有していることを特徴とする請求項1又は2に記載の排気ガス浄化用酸化触媒。

【請求項4】

シリカ-アルミナ系母材(B)の比表面積が、200m²/g以上であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の排気ガス浄化用酸化触媒。

【請求項5】

請求項1~4のいずれかに記載の排気ガス浄化用酸化触媒を一体構造型担体に被覆してなる一体構造型酸化触媒。

【請求項6】

排気ガス浄化用酸化触媒の被覆量が、一体構造型担体の容量当り、70~170g/L

であることを特徴とする請求項 5 に記載の一体構造型酸化触媒。

【請求項 7】

貴金属 (A) の含有量が、一体構造型担体の容量当り、 $1 \sim 10 \text{ g/L}$ であることを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の一体構造型酸化触媒。

【請求項 8】

シリカ - アルミナ系母材 (B) の含有量が、一体構造型担体の容量当り、 $40 \sim 100 \text{ g/L}$ であることを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の一体構造型酸化触媒。

【請求項 9】

ゼオライト (C) の含有量が、一体構造型担体の容量当り、 $20 \sim 60 \text{ g/L}$ であることを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の一体構造型酸化触媒。

10

【請求項 10】

一体構造型担体は、セル密度が $\frac{15.5 \sim 139.5 \text{ セル/cm}^2}{(100 \sim 900 \text{ セル/inch}^2)}$ のスルーフロー型担体であることを特徴とする請求項 5 ~ 9 のいずれかに記載の一体構造型酸化触媒。

【請求項 11】

請求項 5 ~ 10 のいずれかに記載の一体構造型酸化触媒を、ディーゼル機関の排気ガス流路に配置し、これに排気ガスを流通させることを特徴とする排気ガス浄化方法。

【請求項 12】

ディーゼル機関の燃料が、 10 ppm 以上の硫黄を含むことを特徴とする請求項 11 に記載の排気ガス浄化方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、排気ガス浄化用酸化触媒、それを用いた一体構造型酸化触媒及び排気ガス浄化方法に関し、より詳しくは、特にディーゼル機関から排出される一酸化炭素、未燃炭化水素、可溶性有機成分、煤の浄化に用いられ、硫黄による触媒被毒の影響を受けづらく、触媒量を低減でき、高温排気ガス流通時にサルフェートの排出が少ない排気ガス浄化用酸化触媒、それを用いた一体構造型酸化触媒、及び排気ガス浄化方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

化石燃料を用いた燃焼装置であるボイラー、火力発電所、自動車等の内燃機関から排出される排気ガスには、様々な有害物質が含まれている。

30

内燃機関、例えば軽油などを燃料とするディーゼル機関では、燃料の燃焼時に様々な燃焼生成物を含んだ排気ガスが排出され、その排出量も膨大である。排気ガスには、煤 (スーツ)、硫酸化物 (SO_x 、以下、サルフェートとも言う)、可溶性有機成分 (以下、 SOF とも言う) 等の未燃炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO)、粒子状物質 (パーティキュレート: PM)、窒素酸化物 (NO_x) 等の成分が含まれている。そのため、人体や地球環境にとって有害なこれら成分の除去方法として、様々な手法が提案されている。

【0003】

このうち一酸化炭素 (CO) や、未燃炭化水素 (HC)、可溶性有機成分 (SOF) の除去方法としては、排気ガスが流通可能な一体構造型担体に触媒成分を含有させた酸化触媒を排気ガス流路に配置し、CO、HC、SOF を酸化する方法がある。ディーゼル機関で用いられる酸化触媒は、ディーゼル機関排気ガス用酸化触媒 (以下、DOCともいう) といわれ、広く検討されている。

40

【0004】

また、ディーゼル機関から排出される有害成分のうち、サルフェートの低減に関しては、近年、軽油中の S 濃度が 50 ppm 以下という低 S 濃度の軽油燃料が普及し、中には S 濃度が 10 ppm 程度という軽油燃料も流通し始め、問題は徐々に改善されつつある。しかしながら、燃料市場に高 S 濃度の軽油が流通しなくなったわけではなく、海外においては、少なからぬ国でいまだに数千 ppm という高 S 濃度の軽油が取引されている。

50

【 0 0 0 5 】

ディーゼル車等の燃料である軽油中に含まれるS成分は、軽油の燃焼に伴ってサルフェートとして排出される。このサルフェートは、排気ガス中に含まれる炭素成分を核として、二次生成粒子となり排出される。このような粒子は、呼吸時に肺胞深部まで吸入され、健康に悪影響を及ぼすことが懸念されることから、政府機関では規制対象としており、その浄化手段の開発が急がれている。

【 0 0 0 6 】

また、燃料中のSは、排気ガス浄化触媒においてS被毒といわれる触媒劣化の原因ともなっており、高S濃度の軽油を使用するとS被毒は加速される。サルフェートによって被毒した触媒は徐々に性能が低下し、一旦被毒を受けた触媒の性能を回復させることは容易ではない。たとえ低S濃度の軽油燃料を用いた場合であっても、近年厳しさを増す排気ガス規制基準を満足するためには、更なる触媒の改良が求められていた。

10

【 0 0 0 7 】

排気ガス浄化触媒には、触媒活性種として一般に貴金属が用いられている。この貴金属を有害成分に対して有効に作用させるためには、貴金属自体が高い比表面積値を維持する必要がある。そのための手法として、耐熱性があり高い活性を有する高比表面積の - アルミナを母材として、これに貴金属が担持される事が多い。

このような触媒を用いて有害成分を浄化するには、自動車の排気ガス規制値が近年厳しさを増していることから、規制値をクリアできるだけの十分な量の触媒を搭載する事が必要とされていた。このとき、触媒金属を担持する母材であるアルミナの量も増加することになる。

20

【 0 0 0 8 】

しかし、アルミナは、排気ガス浄化触媒用担体の中でもSO₂等のS成分を吸着しやすく、そのために、高S濃度の燃料が燃焼して発生する排気ガスを浄化する際に、触媒がS被毒を起し、触媒活性の低下を招いていた。

また、一般にディーゼル機関で、酸化触媒(DOC)それ自体が効率的に活性化されるには適切な温度雰囲気にならなければならない、その温度条件が満たされなければ排気ガスに含まれるHCの酸化機能だけでなく、CO、SOFの酸化機能も発揮されない。そのため、酸化触媒の温度が低い場合は、燃料を追加して排気ガスの温度を高めることが行われている。

30

【 0 0 0 9 】

ところが、その際、アルミナに吸着されていたS成分は、エンジンの稼動条件が変化して排気ガス温度が上昇するので、排気ガス中に一気に排出されやすく、規制値を超えて排気ガス中のサルフェート濃度を上昇させてしまう。なお、特にことわりの無い限り、以下「サルフェートが排出される状態」について述べる時は、触媒に堆積したSO₂等のS成分が、触媒の加熱により一気に排出される状態を指すものとする。

【 0 0 1 0 】

このようなS被毒を抑制し、有害成分の浄化性能を改善するため、貴金属を担持する母材としてS成分が吸着しづらい材料を用い、S成分がサルフェートとして排出されることを抑制する技術が提案されている(特許文献1)。

40

ここでは、サルフェートの排出量を低減するために、活性炭に遷移金属を担持させた触媒を用いているが、排気ガスが510 を超えるような高温になると、活性炭に吸着されていたHCなどが分解ガス化、さらには炭化し、活性炭本体も攻撃を受ける。それに伴って、活性炭の細孔径が拡大し、細孔容積が増大するため、触媒担体としての安定性を失うことになる。また、この触媒は、HC、CO、SOF、煤等の酸化性能について十分な浄化性能を発揮するものではなかった。

これまでのところ、従来技術には、HC、CO、SOF、煤などに対する高い浄化性能と、十分な耐S被毒性とを兼ね備えた触媒技術は見出されていない。

【 0 0 1 1 】

なお、S被毒については、触媒が被毒され単位触媒量あたりの活性が下がった場合にも

50

、必要な浄化性能が得られるように、多量の触媒を用いる事が考えられる。しかしながら、自動車に多量の触媒を搭載することは、車体の軽量化やデザイン重視の観点から、触媒の搭載スペースを確保しにくい。また、自動車用触媒の担体として広く用いられているハニカム構造体に多量の触媒を担持すると、ハニカムセルの断面積の減少や、目詰まりを引き起こし、排気ガスの圧力損失が大きくなり、自動車の走行性能の低下に繋がることになる。

【0012】

このようなことから、少ない触媒量で、S成分による被毒の影響を抑制し、排出されるサルフェートの濃度も低減できる排気ガス浄化用酸化触媒の出現が待ち望まれていた。

【特許文献1】(特開平06-63411、[請求項1]、[0007]、[実施例3])

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の目的は、上記従来技術の問題点に鑑み、特にディーゼル機関から排出される一酸化炭素、未燃炭化水素、可溶性有機成分、煤の浄化に用いられ、硫黄による触媒被毒の影響を受けづらく、触媒量を低減でき、高温排気ガス流通時にサルフェートの排出が少ない排気ガス浄化用酸化触媒、それを用いた一体構造型酸化触媒及びそれを用いた排気ガス浄化方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

20

【0014】

本発明者らは、かかる目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特に、ディーゼル機関用排気ガス浄化用酸化触媒として、貴金属系元素を担持したシリカ-アルミナ系担体とゼオライトを含む酸化触媒(以下、本触媒ともいう)を適用すれば、少ない触媒量でも、S成分による被毒の影響が抑制され、排出されるサルフェートの濃度も低減できることを見出し、これを一体構造型担体に被覆することで、ディーゼル機関からの排気ガスを効率的に浄化できることを確認して、本発明を完成するに至った。

【0015】

すなわち、本発明の第1の発明によれば、炭化水素の酸化反応に対して触媒活性を示す少なくとも1種の貴金属(A)と、貴金属(A)を担持するシリカ-アルミナ系母材(B)と、鉄及び/又はセリウムでイオン交換されたゼオライトを含有するゼオライト(C)とを含むことを特徴とする、サルフェートの発生を抑制できる排気ガス浄化用酸化触媒が提供される。

30

【0016】

また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、貴金属(A)が実質的に白金のみからなることを特徴とする排気ガス浄化用酸化触媒が提供される。

【0017】

また、本発明の第3の発明によれば、第1又は2の発明において、シリカ-アルミナ系母材(B)が、シリカを1~30wt%含有していることを特徴とする排気ガス浄化用酸化触媒が提供される。

40

【0018】

また、本発明の第4の発明によれば、第1~3のいずれかの発明において、シリカ-アルミナ系母材(B)の比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする排気ガス浄化用酸化触媒が提供される。

【0019】

また、本発明の第5の発明によれば、第1~4のいずれかの発明の排気ガス浄化用酸化触媒を一体構造型担体に被覆したことを特徴とする一体構造型酸化触媒が提供される。

【0020】

また、本発明の第6の発明によれば、第5の発明において、排気ガス浄化用酸化触媒の被覆量が一体構造型担体の容量当り、 $70\sim 170\text{ g/L}$ であることを特徴とする一体構

50

造型酸化触媒が提供される。

【0021】

また、本発明の第7の発明によれば、第5又は6の発明において、貴金属(A)の量が、一体構造型担体の容量当り、1～10g/Lであることを特徴とする一体構造型酸化触媒が提供される。

【0022】

また、本発明の第8の発明によれば、第5～7のいずれかの発明において、シリカ-アルミナ系母材(B)の含有量が、一体構造型担体の容量当り、40～100g/Lであることを特徴とする一体構造型酸化触媒が提供される。

【0023】

また、本発明の第9の発明によれば、第5～8のいずれかの発明において、ゼオライト(C)の含有量が、一体構造型担体の容量当り、20～60g/Lであることを特徴とする一体構造型酸化触媒が提供される。

【0024】

さらに、本発明の第10の発明によれば、第5～9のいずれかの発明において、一体構造型担体は、セル密度が $15.5 \sim 139.5$ セル/cm² (100～900セル/inch²)のスルーフロー型担体であることを特徴とする一体構造型酸化触媒が提供される。

【0025】

一方、本発明の第11の発明によれば、第5～10のいずれかの発明に係り、一体構造型酸化触媒を、ディーゼル機関の排気ガス流路に配置し、これに排気ガスを流通させる事を特徴とする排気ガス浄化方法が提供される。

【0026】

また、本発明の第12の発明によれば、第11の発明において、ディーゼル機関の燃料が10ppm以上の硫黄を含むことを特徴とする排気ガス浄化方法が提供される。

【発明の効果】

【0027】

本発明の排気ガス浄化用酸化触媒によれば、排気ガス中のS成分による被毒を受けにくく、また、触媒へのS成分の吸着量も減少することから、触媒が加熱された際に、吸着していたS成分が、サルフェートとして一気に排出されず規制値を超えないようにすることができる。

このように、硫黄を含む燃料を用いて内燃機関を稼働させた場合、濃度が高いサルフェートの排出を抑制できるうえに、特定の触媒活性種、シリカ-アルミナ系母材、及びゼオライトを含んで得られる相乗効果により、HC、SO₂、CO等の有害成分に対して高い排気ガス浄化能力を維持しうる。特に、高S濃度の軽油燃料を用いられたディーゼル機関から排出される有害成分を浄化する場合に大きな効果を発揮する。

さらに、本発明の排気ガス浄化用酸化触媒によれば、S成分の堆積量を抑制しつつ、従来のコンセプトで製造した触媒に比べて少ない触媒量で同等以上の浄化能力を得ることができる。したがって、費用削減のみならず、本発明の触媒をフロースルー型構造体に被覆した際には、排気ガスの圧力損失を低減でき、自動車の走行性能の向上にも繋がる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

以下、本発明の排気ガス浄化用酸化触媒、一体構造型酸化触媒及びそれを用いた排気ガス浄化方法について詳細に説明する。本発明は内燃機関の種類によって限定されるものではないが、以下、特に顕著な効果が発揮されるディーゼル機関、特に自動車用ディーゼル機関を中心に述べる。

【0029】

1. 排気ガス浄化用酸化触媒

本発明の排気ガス浄化用酸化触媒は、炭化水素の酸化反応に対して触媒活性を示す少なくとも1種の貴金属(A)と、貴金属(A)を担持するシリカ-アルミナ系母材(B)と

10

20

30

40

50

、鉄及び/又はセリウムでイオン交換された ゼオライトを含有するゼオライト(C)とを含むことを特徴とする。

【0030】

(A) 貴金属

本発明において、貴金属は、白金、パラジウム、又はロジウムのうち少なくとも一種であり、排気ガス浄化用酸化触媒の主な触媒活性種である。

【0031】

貴金属は、排気ガスに対して優れた浄化機能を有する事が知られているが、特に白金は、還元成分であるHC、SO_x、COの酸化能力に優れている。このような酸化能力を発揮する触媒活性種には、白金に次いでパラジウムが挙げられる。なお、本発明の目的を損なわない限り、他の触媒活性種、例えば鉄、銅、バナジウムなどの卑金属元素を含有させても良い。

10

本発明ではサルフェートの排出抑制を主眼としているために、触媒活性種の貴金属は、白金を主成分とするか、実質的に白金のみからなる事が望ましい。なお、他の成分と併せて用いるときは、パラジウムとの併用が望ましい。本発明において白金を主要な触媒活性種とする理由は、シリカ-アルミナ系母材、ゼオライトと組み合わせ触媒組成物とした場合に、優れた耐S被毒性と、高い酸化性能を併せて発揮するからである。

白金または白金を主成分とした貴金属の含有量は、触媒層において、担体の容量当り、1~10g/Lであり、2~5g/Lであることが好ましい。この含有量が少ないと活性が不十分であり、含有量が多すぎると触媒コストが嵩むので好ましくない。

20

【0032】

(B) シリカ-アルミナ系母材

本発明では、上記の触媒活性種を担持する為にシリカ-アルミナ系母材を用いる。

【0033】

- アルミナは、高温耐熱性に優れており、白金を比表面積値の高い状態、いわゆる高分散な状態で担持させることができることから排気ガス浄化用触媒の担体として多用されている。しかしながら、前記のとおり、アルミナはS被毒を起こし易いので、アルミナのみを母材として用いると排気ガス中のS成分により被毒し、触媒活性を低下させてしまう。本発明では、このようなアルミナの代わりにシリカ-アルミナ系母材を用いることによって耐S被毒性を向上させることを意図している。

30

【0034】

本発明において、シリカ-アルミナ系母材に含有されるシリカの量は、1~30wt%である事が望ましい。シリカは、1~15wt%がより好ましく、3~10wt%が最も好ましい。シリカの含有量が1wt%よりも少ないと、アルミナが多すぎて耐S被毒性の向上が見られず、含有量が30wt%よりも多いと耐S被毒性は向上するが、貴金属の高分散性が発揮されなくなる事がある。

【0035】

シリカ-アルミナ系母材は、その製造方法により限定されるものではなく、市販のものを用いる事ができる。一般に、シリカ-アルミナは、粗シリカ-アルミナヒドロゲルあるいは粗シリカ-アルミナキセロゲルを調製した後、必要により精製し、焼成して賦活する工程を経て調製される。粗シリカ-アルミナヒドロゲルとは、化学反応でゾル化またはゲル化の際に副生する塩類を含んだままのシリカ-アルミナ混合物、粗シリカ-アルミナキセロゲルとは、水分がないか大幅に低減した状態のシリカ-アルミナ混合物のことである。粗シリカ-アルミナヒドロゲルを用いる場合は、調製したヒドロゲル中に、例えば硫酸ナトリウムや硝酸ナトリウムが副生し、また、過剰に用いた原料が残存しているので、得られた粗ゲルを精製して副生物や残存物を除去しなければならない。

40

【0036】

シリカ-アルミナ系母材を調製するには、シリカおよびアルミナヒドロゲルを混練するゲル混練法、ゲル沈着法、共ゲル化法、含浸法、またはゲル摩砕混練法のいずれかによる事ができる。その詳細は、「触媒調製」(白崎高保、藤堂尚之著、昭和49年11月1

50

9日、講談社発行)、352～364頁に記載されている。

ゲル混練法は、精製されたシリカヒドロゲルおよびアルミナヒドロゲルを互いに混練する方法であり、このうちシリカヒドロゲルは、通常、ケイ酸ナトリウムを酸で分解する方法、電気透析、イオン交換法などで製造されている。また、アルミナヒドロゲルは、硫酸アルミニウムなどのアルミニウム塩をアンモニアなどの塩基で中和し、中和点付近で過洗浄して、低音で乾燥して非晶質の水和物として調製される。

また、ゲル沈着法は、シリカヒドロゲルを用意し、そのスラリー中でアルミナを生成させ、シリカゲルの粒子にアルミナが沈着したシリカ-アルミナヒドロゲルとする方法であり、微細構造を調節するためにはシリカヒドロゲルを調製する際のpH調節が重要とされている。さらに、共ゲル化法は、シリカとアルミナを同時にゲル化させ、シリカ-アルミナヒドロゲルとする方法であり、固体酸表面密度は比較的高いが、表面積が小さいために総酸量が少なくなるとされている。

一方、含浸法は、シリカのキセロゲル粉末、またはシリカヒドロゲルにアルミナの塩水溶液を含浸して蒸発乾固させ、シリカ-アルミナキセロゲルとする方法であり、また、ゲル摩砕混練法は、シリカおよびアルミナのキセロゲル粉末を摩砕して、乾式の化学的混合を行うことによりシリカ-アルミナキセロゲルとする方法である。

これらの方法で調製されたシリカ-アルミナゲルは、最後に焼成して触媒活性(固体酸性)を付与する。焼成は、通常、200～600で、3～8時間加熱して行われる。

【0037】

また、シリカ-アルミナ系母材には、白金のシンタリングを防止するためランタン(La)を含有させることができる。ランタンは、硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩、又は酢酸塩などランタン化合物の水溶性塩や La_2O_3 などの酸化物を用いてアルミナに添加することができ、シリカ-アルミナ中に金属(La)として、又はランタン酸化物として存在させることができる。また、ランタンは、 La_2O_3 などLa-O系構造を有するシリカ-アルミナ/ランタン複合酸化物として存在することが好ましい。

【0038】

本発明においてシリカ-アルミナ系母材は、BET法で測定した高い比表面積値を有する事が望ましい。高比表面積値であることで、貴金属の分散性が向上し、触媒としての活性も向上する。具体的な比表面積値としては $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上で、概ね $400\text{ m}^2/\text{g}$ 程度であることが好ましい。

なお、シリカ-アルミナ系母材の比表面積値の上限については、原則として制限されないが、排気ガスの温度・雰囲気環境下でシンタリング等を起こさず、安定な形状を保ちえる程度に大きい必要がある。したがって、比表面積値は、特に $200\sim 600\text{ m}^2/\text{g}$ で、 $250\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。

本発明においてシリカ-アルミナ系母材を用いる事で触媒活性と耐S被毒性が向上する理由は定かでないが、アルミナに由来して触媒活性種の分散性が高まり触媒の活性面が増し、シリカに由来してSの吸着量が減少するという両者の相乗効果によるのではないかと考えられる。

【0039】

なお、シリカ-アルミナ系母材の量は、触媒成分中で最も多量で有る事が好ましく、全触媒重量に対して50重量%以上である事が望ましい。すなわち、本発明の酸化触媒にはゼオライトが配合されるが、シリカ-アルミナ系母材を100重量部とすると、ゼオライトの配合量は100重量部未満、好ましくは80重量部未満、さらに好ましくは50重量部未満である。シリカ-アルミナ系母材の量が全触媒重量に対して50重量%未満ではサルフェートの排出を抑制できない場合がある。本触媒において、シリカ-アルミナ系母材の配合量は、触媒の容量当たり、 $40\sim 100\text{ g/L}$ とすることが望ましく、 $50\sim 80\text{ g/L}$ がより好ましい。

【0040】

(C)ゼオライト

本発明において、ゼオライトは、シリカ-アルミナ系母材に対する助触媒成分に相当す

10

20

30

40

50

る。

【0041】

ゼオライトは、アルミノ珪酸塩骨格を構成するシリカ、アルミナなどの組成によって、細孔の形状や大きさ、表面積などが異なっている。ゼオライトには、Y型ゼオライト、型ゼオライト、モルデナイト、フェリオライト、MFI型など様々な種類が存在する。

本発明においてゼオライトは、HCを細孔内に取り込み、そのC-C結合をクラッキングする機能を有するものであり、型を含有すれば、その種類は特に限定されず、超安定化Y型、MFI型等の従来品から適宜一種以上を選択して用いる事ができる。また、このようなゼオライトは、そのカチオンサイトが金属などによりイオン交換されたものとする。カチオンサイトがイオン交換されることにより、ゼオライトに様々な機能性を付与する事ができる。イオン交換される金属としては、鉄、銅、コバルト、あるいはランタン、セリウムなどの遷移金属、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属などがあり、金属の他にアンモニウムも挙げられる。型ゼオライトは、鉄、及び/又はセリウムでイオン交換される必要がある。

10

【0042】

本触媒において、ゼオライトの配合量は、触媒の容量当たり、20~60g/Lとすることが望ましく、40~50g/Lがより好ましい。ゼオライトの量が20g/Lより少ないと、HC、CO、SOF、煤等の被酸化成分の浄化を充分に行う事ができない。一方、ハニカム型の一体構造型担体などに触媒を被覆する場合、過剰に用いるとセルの断面積の減少や目詰まりなどを引き起こす可能性があるうえに、必要な触媒活性成分の担持量

20

【0043】

本触媒が、優れたHCの浄化能力を発揮し、排気ガスの昇温作用を発現し、サルフェートの発生を抑制する理由は、まだ十分には解明されていないが、ディーゼル燃料である軽油の炭化水素分子鎖長を短くする機能と、HCを放出可能に内部に取り込む機能とをゼオライトが有し、硫黄の被毒に強いシリカ-アルミナ系母材に担持された白金が、優れた酸化機能を有するために相乗効果が発揮されるものと考えられる。言い換えれば、ゼオライトのみで担体を構成し、シリカ-アルミナ系母材を用いないと、ある程度のHCの浄化性能を期待できても、サルフェートの発生をほとんど抑制できないことになる。

【0044】

(D) 一体構造型担体

本触媒の形態は、特に制限されず、ペレット状に成型された状態や、ペレット状の構造体を被覆した状態の構造体で用いることができるが、ハニカム状のフロースルー型やウォールフロー型の構造体の表面を被覆した状態の、所謂一体構造型触媒として用いられる事が望ましい。このような一体構造型触媒であれば、自動車用途に用いた場合に、強度が優れ、排気ガス圧力の損失を小さくでき、排気ガスと触媒との接触状態も良好に保つ事ができる。

30

【0045】

また、このような構造体の材質としては、コーディエライト、炭化ケイ素等のセラミックス材料の他、ステンレス等金属材料で有っても良い。このうちコーディエライト製の一体構造型担体が好ましい。また、一体構造型担体の断面形状が三角形、正方形、あるいは六角形をしたハニカム型担体のような空気抵抗の少ないものが好ましい。

40

【0046】

このような一体構造型担体は、セル密度が $15.5 \sim 139.5 \text{セル/cm}^2$ ($100 \sim 900 \text{セル/inch}^2$) であり、 $31 \sim 93 \text{セル/cm}^2$ ($200 \sim 600 \text{セル/inch}^2$) である事が好ましい。セル密度が 139.5セル/cm^2 (900セル/inch^2) を超えると、付着したPMで目詰まりが発生しやすく、 15.5セル/cm^2 (100セル/inch^2) 未満では幾何学的表面積が小さくなるため、触媒の有効使用率が低下してしまう。

ここで、構造体を被覆する際の触媒量としては、一体構造型担体に対して70~170

50

g/Lが好ましく、80~130g/Lがより好ましく、80~100g/Lが最も好ましい。触媒量が70g/Lよりも少ないと十分な酸化能力が得られず、触媒量が170g/Lより多いと触媒に吸着されるS成分の量が増え、排出されるサルフェートの濃度が高くなる恐れがある。本発明ではS成分の吸着が抑制されている母材を採用しているが、あまり触媒量が多いと、排出されるサルフェート抑制作用にも悪影響を与える。

【0047】

2. 触媒調製

本発明の一体構造型酸化触媒の製造方法は、特に限定されるものではないが、原料成分を水系媒体と共に混合してスラリー状にし、乾燥後、非反応性雰囲気下で加熱する方法などによって得ることができる。

【0048】

すなわち、触媒活性成分の原料として、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属塩（硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩等）と、シリカ-アルミナ系母材とを用意し、適宜選択したゼオライトを水系媒体と共に混合してスラリー状にし、乾燥後、触媒活性成分原料の非反応性雰囲気下、または空気中で加熱する事により本発明の触媒を製造することができる。ゼオライトとしては、鉄及び/又はセリウムでイオン交換した ゼオライトを含有することが必要である。

また、構造体表面に触媒成分を被覆して一体構造型酸化触媒を得る場合には、前記貴金属塩溶液を含浸させたシリカ-アルミナ系母材とゼオライトを含む触媒組成物をスラリー状にして構造体に一度に被覆する方法や、貴金属塩溶液を含浸させたシリカ-アルミナ系母材とゼオライトとを別々に2回に分けて構造体表面に被覆した後、乾燥、焼成を経る方法等により製造することができる。さらには、シリカ-アルミナ系母材、ゼオライト等を先に混合してスラリーとし、そのスラリーを構造体表面に被覆し、その後、前記構造体に貴金属塩溶液を含浸させて一体構造型酸化触媒を製造する事もできる。

【0049】

ここで、スラリー状混合物の調製方法は、水系媒体に対して前記シリカ-アルミナ系母材、前記ゼオライト、貴金属塩とを単に混合するだけでなく、適宜酸、アルカリの添加によるpHの調整、界面活性剤の配合、分散樹脂の配合を行い、ボールミルなどにより粉砕混合するものであっても良い。

なお、他にも一体構造担体への被覆方法については、種々公知の方法を適用可能であるが、特に、後述するハニカム状の一体構造型担体に触媒を被覆する場合は、材料を混合したスラリーを、ウオッシュコート法により一体構造型担体に塗工した後、乾燥、焼成を行う事が簡便であり確実な被覆状態を実現できる。

【0050】

本触媒の好ましい製造方法は、(1)白金化合物を含む溶液をシリカ-アルミナ系母材に含浸させてから乾燥させ、白金をシリカ-アルミナ系母材に担持し、(2)白金を担持したシリカ-アルミナ系母材と、鉄及び/又はセリウムでイオン交換されたゼオライトを含有するゼオライトとを混合して、得られた触媒成分に水、pH調整剤を配合し、スラリー化し、これを一体構造型担体と接触させ、その表面に触媒層を被覆し、乾燥・焼成する方法である。

【0051】

(1) シリカ-アルミナ系母材への白金の担持

先ず、シリカ-アルミナ系母材を所定量容器に入れ、これに少なくとも白金化合物を含む水溶液または水性懸濁液を所定量加える。

【0052】

白金化合物として、例えば、亜硝酸ジアンミン白金(II)、水酸化白金酸アミン溶液、塩化白金酸のいずれかを含む水溶液または水性懸濁液が使用できる。パラジウム化合物を併用する場合は、例えば、硝酸ジアンミンパラジウム、硝酸パラジウム、塩化パラジウムのいずれかを含む溶液を用いる。ルテニウム化合物を併用する場合は、例えば、ルテニウム酸カリウム、塩化ルテニウムなどを含む溶液を用いる。これら白金化合物などを含む

10

20

30

40

50

水溶液は、シリカ - アルミナ系母材を攪拌しながら添加する。

白金及びパラジウムで担持する場合は、白金化合物を含む水溶液または水性懸濁液をシリカ - アルミナ系母材に添加した後、引き続きパラジウム化合物を含む水溶液をシリカ - アルミナ系母材と白金化合物との混合物に添加することが好ましい。

白金は、触媒層において、一体構造型担体の容量当り $1 \sim 10 \text{ g/L}$ 、好ましくは $2 \sim 5 \text{ g/L}$ となるのに必要な量とする。次いで、この溶液を室温で所定の時間保持して、白金をシリカ - アルミナ系母材に含浸させる。

【0053】

(2) 触媒成分による被覆

次に、上記の方法で得た白金を担持したシリカ - アルミナ系母材にゼオライトを混合し、さらに酢酸及び純水を容器に導入して、スラリー化する。

10

【0054】

ゼオライトは、市販の物を適宜選択して用いれば良いが、例えば、 NH_4 イオンでイオン交換されている型等のゼオライトを鉄やセリウムの硝酸塩や酢酸塩の水溶液を用いてイオン交換したものを用いるようにする。鉄やセリウムでイオン交換した型ゼオライトは、単独でも良いが、混合して用いても良く、鉄、セリウムの両方でイオン交換されたゼオライトを用いても良く、さらにはカチオンサイトに水素やアンモニウムが結合した MFI 型ゼオライトを混合しても良い。

ゼオライトの使用量は、触媒層において、一体構造型担体の容量当り、 $20 \sim 60 \text{ g/L}$ 、好ましくは $20 \sim 50 \text{ g/L}$ となるようにする。ゼオライトが 20 g/L 未満では、HC 燃焼性への貢献が小さく、一方、 60 g/L を超えるとコスト面で好ましくない。

20

【0055】

酢酸、純水は、シリカ - アルミナ系母材とゼオライトの混合物をミキサーで攪拌しながら少量づつ加え、pH が $1.5 \sim 7.0$ になるようにすることが好ましい。酢酸以外の酸を用いてもよく、アルカリを添加して pH 調整すること、界面活性剤や分散樹脂を配合し、ボールミルなどにより粉碎混合することもできる。

【0056】

次に、上記スラリーを一体構造型担体と接触させコーティング(塗工)する。一体構造型担体への塗工方法についても、種々公知の方法を適用可能であるが、ウォッシュコートを行った後に、乾燥、焼成を行う方法が簡便であり確実な被覆状態を実現できる。ウォッシュコート法による塗工では、スラリー中に、一体構造型担体であるセラミック製ハニカム担体(フロースルー型担体)を入れ、例えば $1 \sim 60$ 秒間両者を十分に接触させた後、セル内の余分なスラリーを空気流で取り除く。つぎに、スラリーが付着した担体に、例えば $20 \sim 100$ の熱風を吹き付け、少なくとも 50% の水分を除く。この様にして水分を除去した後、 $200 \sim 900$ の温度で、 10 分 ~ 10 時間、空気中で焼成する。

30

【0057】

これにより、一体構造型担体に対し、触媒担持量として $70 \sim 170 \text{ g/L}$ 、好ましくは $80 \sim 130 \text{ g/L}$ 、より好ましくは $80 \sim 100 \text{ g/L}$ の触媒層で被覆された本発明の一体構造型酸化触媒を得ることができる。触媒担持量が 70 g/L 未満では、本発明の触媒効果が得られず、 120 g/L を超えると、一体構造型担体に対して厚塗りすることになり、排気ガスの圧損が増加するだけでなく、コーティング回数の増加によりコストが上昇するので好ましくない。

40

【0058】

3. 排気ガス浄化方法

本発明の排気ガス浄化方法は、ディーゼル機関から排出される排気ガスに含まれる有害成分を浄化するために、上記の排気ガス浄化用酸化触媒を、未燃炭化水素を含む排気ガス流路に配置する方法である。

【0059】

ディーゼル機関の燃料には一般に軽油が用いられている。近年、軽油中の S 成分を 50 ppm 以下、ものによっては 10 ppm 程度にまで低減したサルファーフリータイプの軽

50

油が普及してきている。これにより、触媒のS被毒や、排出されるサルフェートが低減されるようになった。しかし、燃料中のS濃度が少なくなったとはいえ、Sが存在すれば触媒のS被毒が進行し、サルフェートも排出される。近年厳しさを増す排気ガス規制値を満たすためには、サルファーフリータイプの軽油を用いた場合であっても、触媒の排気ガスの浄化能力に更なる向上が求められている。

また、市場には未だS成分の多い軽油が出回る事があり、特に海外においてはS成分の濃度が数千ppmにも及ぶ軽油が流通している。また、違法とはいえ、許容量以上の重油を混合するか、重油を改質して硫黄濃度が高いままディーゼル自動車用燃料として販売される事もある。

このようにS成分の多い燃料を用いると、排気ガス中のサルフェート量が多くなるだけでなく、S成分によって著しい触媒の被毒を引き起こし、HC、CO、SOF、煤などの浄化機能の低下を引き起こしていた。

【0060】

本発明の一体構造型酸化触媒であれば、このようなS成分が多量に含まれた軽油を燃料とするディーゼル機関に用いても、触媒の被毒を抑制し、HC、CO、SOF、煤等の酸化成分の浄化を効果的に行う事ができる。

このように、本発明の一体構造型酸化触媒は、S濃度の高い軽油に由来する排気ガスの浄化能力に優れるものであるが、その硫黄濃度が5000ppm程度までの軽油を燃料としたディーゼル機関に対して、HC、CO、SOF、煤等の有害成分の浄化能力を維持する事ができ、サルフェートの排出も抑制される。

【0061】

本発明で、ディーゼル機関の排気ガスを浄化する場合、一体構造型酸化触媒の温度は150以上、好ましくは200以上、より好ましくは250以上、特に250~450の範囲が好適である。150未満では十分な触媒活性が発揮されない。通常、排気ガスによる自然加熱で触媒温度を150以上にすることができるが、補助的に別途加熱手段、保温手段を設けても良い。また、触媒をエンジンのエキゾースト近くに配置することでも触媒を高い温度にする事ができる。

また、本発明の浄化方法は、排気ガスの空間流速が5,000~40,000/hrにおいて適用できる。5,000/hr未満では、ディーゼル機関から排出される排気ガスの量に対して触媒容量が大きくなり、自動車に搭載する事が難しくなる。また、40,000/hrを超えると触媒との接触時間が短くなり、HCの浄化効率を高めることができなくなる場合がある。

【0062】

なお、これまで高S濃度の軽油燃料を用いた場合における本発明の一体構造型酸化触媒の機能について主に述べてきたが、それに限らず低S濃度の燃料を用いた場合であっても優れた排気ガス浄化能力が発揮される事は言うまでもない。所謂サルファーフリーといわれる軽油燃料を用いた場合であっても、燃料中のS成分は含まれることから、触媒におけるS成分の堆積を防ぐ事は、エミッションに対して有利である。

また、本発明の触媒を酸化触媒として述べてきたが、これは酸化機能のみを持つ触媒の事を指しているのではない。本発明の触媒技術は、広く酸化機能を有する触媒を指すもので、HC、CO、SOF、煤等の酸化触媒に限定される事無く、酸化以外の機能を持つ触媒と併せて検討されても良い。

【0063】

本発明の方法は、内燃機関の種類や排気ガスの規制内容などに応じて様々な態様の排気ガス浄化システムに適用することができる。例えば、上記の排気ガス浄化用酸化触媒の後方に、さらに、排気ガス中のパティキュレートを捕捉するフィルター、又は触媒化フィルターを配置する態様；上記の排気ガス浄化用酸化触媒の後方に、窒素酸化物を吸着浄化する触媒を配置する態様；上記の排気ガス浄化用酸化触媒の後方に、それらフィルターや各種触媒を複数組み合わせる態様が包含される。

【0064】

本発明には、排気ガス中に追加燃料（未燃炭化水素）を供給し、排気ガス流路に設置された酸化触媒に流通させ、排気ガスを昇温することも含まれるが、未燃炭化水素の供給は、内燃機関燃焼室への噴霧燃料を一時的に増加させる他、エキゾーストパイプや、触媒システム中への燃料噴射等でも行うことができ、いずれの場合も、本触媒の顕著な炭化水素の酸化、排気ガス昇温効果を示す。

ただし、内燃機関燃焼室への噴霧は、燃料の噴射システムを制御すれば噴霧量を容易に増加でき、新たにシステムや装置を設計・設置しなくてもよいことから望ましい形態と言える。なお、本触媒の後段に設置される他の触媒へ未燃炭化水素の供給が必要な場合は、適宜適切な手段により未燃炭化水素を供給すべきことは言うまでも無い。

【 0 0 6 5 】

また、本発明の触媒は、異なる組成、機能を持った他の触媒と積層して構成する事もできる。このようなケースとしては、最高使用温度が比較的高温である排気ガス浄化システムや、触媒を流通する排気ガス温度が比較的低い状況で強制再生を実施する必要のある排気ガス浄化システムや、軽油燃焼性能を向上すること、あるいは本触媒の被毒を防ぐことなどが重視される排気ガス浄化システムが挙げられ、触媒を使用する環境に起因する特殊な要求特性を満たすことを目的とする。

【実施例】

【 0 0 6 6 】

以下、実施例を挙げて本発明の好ましい態様を説明するが、本発明は以下の実施例によって何ら制限されるものではない。

【 0 0 6 7 】

[実施例 1]

以下に示す手順で、シリカ - アルミナ系母材に触媒金属 (P t) を担持してから、ゼオライトを混合し、触媒成分を調製した。次に、この触媒成分を一体構造型担体にコーティングして、本発明の一体構造型酸化触媒を得た。

<スラリーの製造>

まず、シリカを 5 w t % 含有するシリカ - アルミナ系母材を用意した。このシリカ - アルミナ系母材は $240 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積値を有する。

このシリカ - アルミナ系母材に P t 溶液 (P t 金属元素量が 1 . 4 7 重量%となる量の亜硝酸ジアンミン白金 (I I) の 2 0 重量%水溶液) を含浸させ、P t / シリカ - アルミナ系母材を製造した。次に、この P t / シリカ - アルミナ系母材と鉄でイオン交換されたベータゼオライトと、Z S M - 5 との組成物 1 0 0 重量部に対して、水 8 6 部、および酢酸 7 . 6 部を加えて攪拌・混合して、スラリーを調製した。

スラリー中の各成分量は、後述する一体構造型触媒の単位体積当たりの担持量で、P t = 2 g / L、シリカ - アルミナ系母材 = 6 0 g / L、鉄でイオン交換されたベータゼオライト = 2 0 g / L、Z S M - 5 = 1 0 g / L である。

<一体構造型酸化触媒の製造>

前記スラリーをフロースルー型のコージェライト担体 (4 0 0 c p s i / 6 m i l) に、ウォッシュコート法をもってコーティングした。その後、1 2 0 で乾燥後、5 0 0 で 0 . 5 時間焼成し一体構造型酸化触媒を得た。

この一体構造型酸化触媒におけるトータルの触媒量は 9 2 g / L であった。

得られた一体構造型酸化触媒を、下記条件においてエージングし、排気ガス浄化性能を測定した。その C O 浄化性能を図 1 に、H C 浄化性能を図 2 に、S 成分の堆積量を図 3 に表す。

・触媒容量 : 2 . 5 L ($\frac{13.87 \times 14.80 \text{ cm} (5.66 \times 6 \text{ inch})}{}$)

・エージング条件 : 6 0 0 / 5 0 h r

<酸化性能の評価条件>

・評価エンジン : ディーゼル、5 L、自然吸気

・燃料 : J I S 2 号軽油 (硫黄 : 3 5 p p m)

10

20

30

40

50

- ・評価モード：ECE + EUDC（排気ガス最高温度：350）
- ・HC、CO浄化率測定装置：堀場製作所製 MEXA-9500
- <硫黄成分堆積の評価条件>
- ・サンプルサイズ：24 × 66 mm
- ・モデルガス組成：SO₂（2%） + C₂H₆ / C₃H₈ = 250 ppm、CO = 100 ppm、H₂O = 15%、残り = 空気
- ・トータル流量：2.4 L / min
- ・S成分の堆積量の測定装置：サンプル粉をXRF分析装置にてS量を測定

【0068】

10

[比較例1]

以下に示す手順で、実施例1のシリカ-アルミナ系母材に代えて - アルミナを用い、これに触媒金属（Pt）を担持してから、CeO₂と実施例1で用いた鉄でイオン交換されたベータゼオライトを混合し、触媒成分を調製した。次に、この触媒成分を一体構造型担体にコーティングして、比較用の一体構造型酸化触媒を得た。この触媒は、シリカを含有していない。

<スラリーの製造>

- アルミナ（比表面積：200 m² / g）にPt溶液を含浸させPt / - アルミナを製造した。Pt金属元素量が2.1重量%となる量の亜硝酸ジアンミン白金（II）の20重量%水溶液を加えて含浸処理を行った。得られたPt / - アルミナに対して、CeO₂とゼオライトを混合し、イオン交換水を加え攪拌し、スラリーを製造した。ここで、Pt / - アルミナ100重量部に対して、水86部、および酢酸7.6部を加えて攪拌・混合して、スラリーを調製した。

20

スラリー中の各成分量は、後述する一体構造型酸化触媒の単位体積当たりの担持量で、Pt = 2 g / L、Pt / - アルミナ = 156 g / L、CeO₂ = 12 g / L、鉄でイオン交換されたベータゼオライト = 43 g / Lである。

<一体構造型酸化触媒の製造>

前記スラリーをフロースルー型のコージェライト担体（400 cpsi / 6 mil）に、ウォッシュコート法をもってコーティングした。その後、120 で乾燥後、500 で0.5時間焼成し、一体構造型酸化触媒を得た。この一体構造型酸化触媒におけるトータルの触媒量は211 g / Lであった。

30

<触媒性能評価>

上記一体構造型酸化触媒を、前記条件においてエージングし、排気ガス浄化性能を測定した。そのCO浄化性能を図1に、HC浄化性能を図2に、S成分の堆積量を図3に表す。

【0069】

[比較例2]

比較例1におけるPt / - アルミナのみを使用し、以下、実施例1と同様の手法により比較例2の一体構造型酸化触媒を得た。トータルの触媒量は202 g / L、白金量は2 g / Lであった。この触媒は、シリカ-アルミナ、ゼオライトを含有していない。

40

上記一体構造型酸化触媒を、前記条件においてエージングし、排気ガス浄化性能を測定した。そのCO浄化性能を図1に、HC浄化性能を図2に、S成分の堆積量を図3に表す。

【0070】

「評価」

以上の結果から、実施例1では、比較例1、比較例2に比べて酸化触媒によるCO浄化率、HC浄化率が高く、S成分堆積量が少ないことから、シリカ-アルミナ系母材中のシリカがサルフェートの低減に、また、ゼオライトが未燃炭化水素の燃焼性向上に寄与していることが確認された。

このように、本発明の排気ガス浄化用酸化触媒は、排気ガス中の有害成分に対する高い

50

浄化性能を有しつつ、触媒におけるS成分の堆積が抑制され、サルフェートの排出も抑制された触媒であることがわかる。

また、実施例1の結果から、本発明の排気ガス浄化用酸化触媒によれば、HC、CO等の浄化機能において、従来のコンセプトで製造した触媒に比べて、より少ない量で同等以上の効果が得られている事がわかる。

【図面の簡単な説明】

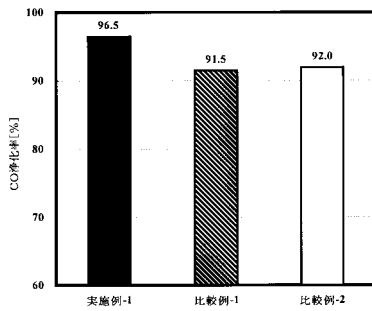
【0071】

【図1】実施例、比較例の触媒によるCO浄化率を表すグラフである。

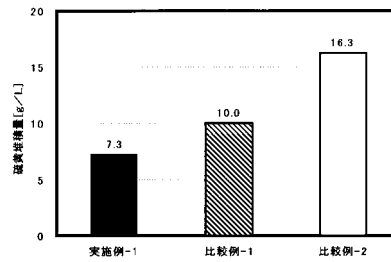
【図2】実施例、比較例の触媒によるHC浄化率を表すグラフである。

【図3】実施例、比較例の触媒によるS成分堆積量を表すグラフである。

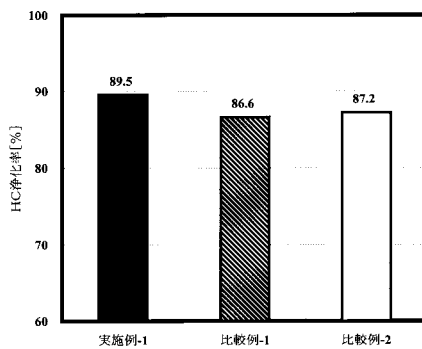
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

| | | | | | |
|----------------|--------------|------------------|----------------|--------------|----------------|
| (51) Int.Cl. | | | F I | | |
| <i>B 0 1 J</i> | <i>37/02</i> | <i>(2006.01)</i> | <i>B 0 1 J</i> | <i>37/02</i> | <i>3 0 1 M</i> |
| <i>F 0 1 N</i> | <i>3/10</i> | <i>(2006.01)</i> | <i>F 0 1 N</i> | <i>3/10</i> | <i>A</i> |
| <i>B 0 1 J</i> | <i>35/02</i> | <i>(2006.01)</i> | <i>B 0 1 J</i> | <i>35/02</i> | <i>P</i> |

審査官 大工原 大二

(56) 参考文献 特開平 10 - 202105 (JP, A)
特開 2004 - 330046 (JP, A)
特開平 06 - 063411 (JP, A)
特開平 09 - 103679 (JP, A)
特開平 10 - 033986 (JP, A)
特開 2000 - 157870 (JP, A)
特開 2001 - 276627 (JP, A)

(58) 調査した分野 (Int.Cl., DB名)
B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4