

(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
2015 年 10 月 22 日(22.10.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/159698 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 53/94 (2006.01) *B01J 35/04* (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01) *F01N 3/10* (2006.01)
B01J 23/86 (2006.01) *F01N 3/28* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/059969
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 30 日(30.03.2015)
- (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 2014-086426 2014 年 4 月 18 日(18.04.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社アツミテック(ATSUMITEC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒4338118 静岡県浜松市中区高丘西四丁目 6 番 1 号 Shizuoka (JP).
- (72) 発明者: 内山 直樹(UCHIYAMA, Naoki); 〒4338118 静岡県浜松市中区高丘西四丁目 6 番 1 号 株式会社アツミテック内 Shizuoka (JP). 内山 靖之(UCHIYAMA, Yasuyuki); 〒4338118 静岡県浜松市中区高丘西四丁目 6 番 1 号 株式会社アツミテック内 Shizuoka (JP). 中林 正剛(NAKABAYASHI, Seigou); 〒4338118 静岡県浜松市中区高丘西四丁目 6 番 1 号 株式会社アツミテック内 Shizuoka (JP).

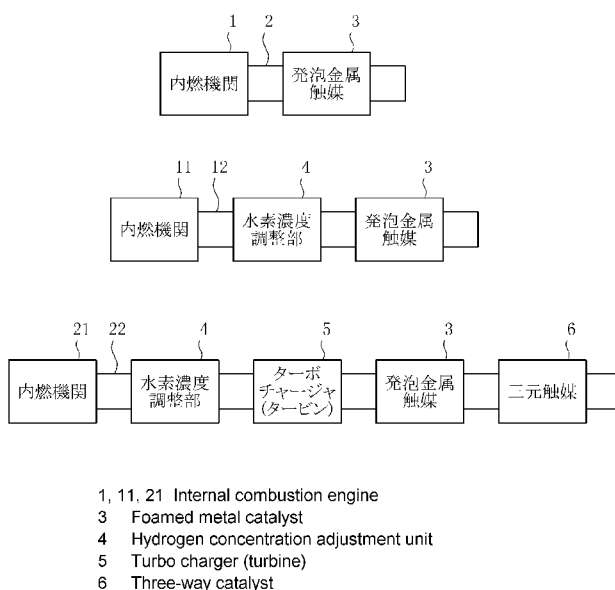
- (74) 代理人: 長門 侃二(NAGATO, Kanji); 〒1050004 東京都港区新橋 5 丁目 8 番 1 号 百楽ビル 5 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: EXHAUST GAS PURIFICATION SYSTEM, CATALYST AND EXHAUST GAS PURIFICATION METHOD

(54) 発明の名称: 排ガス浄化システム、触媒、及び排ガス浄化方法



(57) Abstract: [Problem] To provide: an exhaust gas purification system which is capable of purifying an exhaust gas without being loaded with a noble metal, and which is capable of maintaining the exhaust gas purification performance even at high temperatures; a catalyst; and an exhaust gas purification method. [Solution] A foamed metal catalyst (3) which is formed of a transition metal element other than a platinum group element, said metal element having a porosity of 80% or more, and which reduces NOx by being in contact with an exhaust gas that is at 230°C or more and has a predetermined hydrogen concentration (2%) or more is disposed in an exhaust gas passage (2) of an internal combustion engine (1) that discharges the exhaust gas.

(57) 要約: 【課題】 貴金属を担持することなく排ガスを浄化することができ、高温状態でも排ガス浄化性能を維持することのできる排ガス浄化システム、触媒、及び排ガス浄化方法を提供すること。 【解決手段】 排ガスを排出する内燃機関(1)の排ガス通路(2)に、白金元素を除く遷移金属元素からなるとともに気孔率80%以上の金属からなり、所定濃度(2%)以上の水素濃度であり且つ230°C以上である排ガスと接触することでNOxを還元する発泡金属触媒(3)を設ける。

明 細 書

発明の名称：排ガス浄化システム、触媒、及び排ガス浄化方法 技術分野

[0001] 本発明は、熱機関から排出される排ガスを浄化する排ガス浄化システム、触媒、及び排ガス浄化方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、環境保全の観点から、自動車のエンジン等の内燃機関や発電所等の外燃機関等の熱機関から排出される排ガス中の有害物質を低減させるべく、排ガス通路内に触媒等の排ガス浄化装置を設けて排ガスを浄化する排ガス浄化システムが知られている。

[0003] 例えば、ガソリンや軽油等の石油系の燃料を燃焼させる自動車のエンジン等においては、排ガス中の有害物質として主に一酸化炭素（ CO ）、炭化水素（ HC ）、窒素酸化物（ NO_x ）が含まれている。これに対して、エンジンの排ガス通路に、シリカ（ SiO_2 ）、アルミナ（ Al_2O_3 ）及びセリア（ CeO_2 ）を主成分とする耐熱性の酸化物を担体とし、当該担体の表面に白金（ Pt ）、パラジウム（ Pd ）、ロジウム（ Rh ）等の白金族元素からなる貴金属を担持した三元触媒を設けている。当該三元触媒は、各有害物質を水（ H_2O ）、二酸化炭素（ CO_2 ）又は窒素（ N_2 ）等の無害な物質に酸化又は還元することで排ガスの浄化を行っている。

[0004] さらにはリーンバーン（希薄燃焼）ガソリンエンジンやディーゼルエンジンでは比較的少ない燃料で高温、高圧の燃焼が行われるために、 HC や CO に比べて NO_x の排出割合が多くなる。そこでこのようなエンジンには、 NO_x を吸蔵するアルカリ性の物質（バリウム（ Ba ）、カリウム（ K ）等）を担持することで NO_x を吸蔵しておき、その後に一時的に燃焼噴射量を増加させる等して還元雰囲気とすることで、吸蔵した NO_x を還元する NO_x 吸蔵還元触媒や、尿素水等の還元剤を排ガス中に添加して加水分解したアンモニア（ NH_3 ）を用いて、吸蔵した NO_x を還元するいわゆる SCR （ Selective

ctive Catalytic Reduction) 触媒等が排ガス通路に設けられている（特許文献1 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本特許5 3 7 6 4 5 0号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1の技術を含め、上述の各種触媒には、Pt、Rh、Pd等の白金族元素からなる貴金属を担持する必要がある。これらの貴金属は希少且つ高価であるため、貴金属を極力必要することなく、排ガス浄化性能を発揮することのできる触媒が望まれている。

[0007] また、触媒に用いられる貴金属は担体上に粒子状に分散させて担持されており、高温になりすぎると貴金属が凝集し表面積が減少して、排ガス浄化性能が低下するという問題がある。

[0008] 本発明はこのような問題を解決するためになされたもので、その目的とするところは、貴金属を担持することなく排ガスを浄化することができ、高温状態でも排ガス浄化性能を維持することのできる排ガス浄化システム、触媒、及び排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

[0009] 上記した目的を達成するために、本発明に係る排ガス浄化システムは、排ガスを排出する熱機関と、白金族元素を除く遷移金属元素からなるとともに気孔率80%以上の金属からなり、前記熱機関の排ガス通路に設けられ、還元ガスの濃度が所定濃度以上であり且つ230℃以上である排ガスと接触することでNO_xを還元する触媒と、を備える。

[0010] また、発明に係る触媒は、白金族元素を除く遷移金属元素からなるとともに気孔率80%以上の金属からなり、還元ガスの濃度が所定濃度以上であり且つ230℃以上の雰囲気下でNO_xを還元するものである。

[0011] さらに、本発明に係る排ガス浄化方法は、還元ガス濃度が所定濃度以上であり且つ400℃以上の排ガスが流通する熱機関の排ガス通路に、白金元素を除く遷移金属元素からなるとともに気孔率80%以上の金属からなる触媒を設け、当該触媒に水素濃度が前記所定濃度以上であり且つ230℃以上の排ガスを接触させることで、当該排ガス中のNO_xを還元する。

発明の効果

[0012] 上記手段を用いる本発明によれば、貴金属を担持することなく排ガスを浄化することができ、高温状態でも排ガス浄化性能を維持することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1A]本発明の排ガス浄化システムを内燃機関の排ガス通路に適用した第1実施形態の概略構成図である。

[図1B]本発明の排ガス浄化システムを内燃機関の排ガス通路に適用した第2実施形態の概略構成図である。

[図1C]本発明の排ガス浄化システムを内燃機関の排ガス通路に適用した第3実施形態の概略構成図である。

[図2]発泡金属触媒の前後における排ガス中のNO_x成分の変動を示すグラフである。

[図3]発泡金属触媒の前後における排ガス中のCO成分の変動を示すグラフである。

[図4]経過時間に応じた排ガス中の各成分の増減率を示すグラフである。

[図5]還元ガスとして水素(H₂)を用いた第1の試験の結果を示すグラフである。

[図6]還元ガスとして水素(H₂)を用いた第2の試験の結果を示すグラフである。

[図7]還元ガスとして一酸化炭素(CO)を用いた第3の試験の結果を示すグラフである。

[図8]還元ガスとしてメタン(CH₄)を用いた第4の試験の結果を示すグラフである。

[図9]還元ガスとしてプロパン (C_3H_8) を用いた第5の試験の結果を示すグラフである。

[図10]還元ガスとしてブタン (C_4H_{10}) を用いた第6の試験の結果を示すグラフである。

[図11]ニッケル単体の発泡触媒金属に対し温度を変化させた場合の排気浄化性能を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施の形態を図面に基づき説明する。

[0015] 図1Aには本発明の排ガス浄化システムを内燃機関の排ガス通路に適用した第1実施形態、図1Bには第2実施形態、及び図1Cには第3実施形態のそれぞれの概略構成図が示されている。

[0016] まず第1実施形態の排ガス浄化システムは自動車に適用されており、図1Aに示すように、内燃機関1（熱機関）の排ガス通路2に発泡金属触媒3が設けられている。

[0017] 内燃機関1は例えばガソリンエンジンである。つまり、ガソリンを燃料に燃焼を行い、排ガスには主に一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC)、窒素酸化物 (NO_x) 等の有害物質が含まれる。また、第1実施形態における内燃機関1は、排ガス中に還元ガスとして少なくとも水素濃度1.5%以上、好ましくは水素濃度2~6%の水素 (H_2) が含まれ、且つ排ガス温度が少なくとも400℃以上、好ましくは600℃以上となる運転状態を有している。還元ガスは水素に限られず、例えば一酸化炭素 (CO)、及びメタン (CH_4)、プロパン (C_3H_8)、ブタン (C_4H_{10}) 等の炭化水素 (HC) であってもよい。

[0018] 発泡金属触媒3は、例えばニッケル (Ni) 単体やニッケル合金からなる連続気泡体の発泡金属から構成されている。つまり、当該発泡金属は白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh) 等の貴金属を担持していない。発泡金属触媒3の材料としては、ニッケル (Ni) が比較的低温 (400℃) から十分な排ガス浄化性能を発揮するので好ましいが、これに限られ

るものではない。発泡金属触媒 3 の材料としては、白金属元素を除く遷移金属元素であればよく、ニッケル (Ni) 単体やニッケル合金の他には、ニッケルコバルト合金 (NiCo)、鉄 (Fe) を主成分としクロム (Cr) 等を含んだステンレス鋼 (SUS) や、鉄 (Fe) 単体が望ましい。

[0019] また、当該発泡金属触媒 3 は、十分な比表面積を必要とし、気孔率が少なくとも 80% 以上、特には 97% 以上であることが好ましい。なお、本実施形態では触媒に発泡金属を用いた発泡金属触媒 3 を用いているが、気孔率が 80% 以上となる金属からなる触媒であればよい。例えばメッシュ状とした金属を積層したメッシュ積層体の触媒や、多孔質金属体からなる触媒であってもよい。また、さらに比表面積を広く確保すべく、プラズマ処理等により金属表面にディンプルを形成したり、ナノ粒子化した金属触媒を触媒表面に付与してもよい。

[0020] このような構成の発泡金属触媒 3 は、排ガス中の還元ガス濃度が所定濃度（例えば水素 1.5%）以上であり、且つ排ガス温度が 230℃ 以上の雰囲気下にあることで NO_x、一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC) の還元機能を発揮する。

[0021] 例えば、第 1 実施形態の排ガス浄化システムでは、水素濃度が 2% 以上であり且つ排ガス温度が 400℃ 以上の排ガスが流通する排ガス通路 2 に発泡金属触媒 3 を設けている。そして、内燃機関 1 の運転状態が、水素濃度が 2% 以上であり且つ排ガス温度が 400℃ 以上の排ガスを排出する運転状態となったときには、当該排ガスが発泡金属触媒 3 と接触して無害な物質に還元され、排ガスは浄化される。

[0022] 次に第 2 実施形態の排ガス浄化システムは、図 1B に示すように、内燃機関 11 の排ガス通路 12 に、発泡金属触媒 3 に加えて水素濃度調整部 4 が設けられた自動車に適用されている。なお、発泡金属触媒 3 は第 1 実施形態と同様の構成であり詳しい説明は省略する。

[0023] 第 2 実施形態における内燃機関 11 は、排ガス中の水素濃度が所定濃度（1.5%）以上となる運転状態を有しておらず、その代わりに水素濃度調整

部 4（水素濃度調整手段）において排ガス中の水素濃度を所定濃度（1.5%）以上、好ましくは2～6%に調整可能である。

[0024] 水素濃度調整部 4 は、排ガス通路 12 において内燃機関 11 と発泡金属触媒 3 との間に設けられる。当該水素濃度調整部 4 は、例えば、炭化水素（ H_2C ）を水素（ H_2 ）と炭素（ C ）に改質する改質器である。または、比較的低温時に水素（ H_2 ）を吸蔵し、高温時にこの吸蔵した水素（ H_2 ）を排出する水素吸蔵器であってもよい。その他にも、外部から電気を与えると炭化水素を水素化する電気分解装置となるいわゆる電気化学リアクターであってもよい。

[0025] このように構成された第 2 実施形態の排ガス浄化システムでは、内燃機関 11 から排出された排ガスが水素濃度調整部 4 に流入し、当該水素濃度調整部 4 により水素濃度が所定濃度（2%）以上に調整される。そして、調整後の排ガスであって 400℃以上である排ガスが発泡金属触媒 3 に送られることで、当該発泡金属触媒 3 により排ガス中の NO_x が無害な物質に還元して浄化される。

[0026] 最後に第 3 実施形態の排ガス浄化システムは、図 1C に示すように、内燃機関 21 の排ガス通路 22 に、発泡金属触媒 3 及び水素濃度調整部 4 に加えて、ターボチャージャ 5 と三元触媒 6 を備える自動車に適用されている。なお、発泡金属触媒 3 は第 1 実施形態と同様の構成であり、水素濃度調整部 4 は第 2 実施形態と同様の構成であることから、これらの詳しい説明は省略する。

[0027] 第 3 実施形態における内燃機関 21 はターボチャージャ 5 の図示しないコンプレッサにより圧縮され高温となった空気を吸気して燃焼を行う。従って、排ガスも高温となることから、当該内燃機関 21 ではターボチャージャ 5 等の保護のために定期的に燃料をリッチにして排ガス温度を低下させる運転状態を有している。

[0028] ターボチャージャ 5 は、排ガス通路 22 の水素濃度調整部 4 より排ガス下流側にタービンが配設されており、当該タービンが排ガス流により回転する

ことで同軸上のコンプレッサを回転させ、当該コンプレッサの回転により吸気を圧縮する。

[0029] ターボチャージャ5のタービンより排ガス下流側の排ガス通路22には発泡金属触媒3が設けられ、さらに当該発泡金属触媒3の排ガス下流側に三元触媒6が設けられている。当該三元触媒6は発泡金属触媒3により浄化しきれなかった有害物質の浄化を行う。なお、三元触媒6は、上記第1実施形態及び第2実施形態の発泡金属触媒3の排ガス下流に設けてもよい。また、発泡金属触媒3は三元触媒6より排ガス上流側に設けられればよく、例えばタービンより排ガス上流側に設けられてもよい。さらに、三元触媒6に限らず他の排ガス浄化装置を設けてもよい。

[0030] このように構成された第3実施形態の排ガス浄化システムでは、内燃機関21はターボチャージャ5のコンプレッサにより圧縮され高温化した空気を吸気して燃焼を行い、400℃以上の排ガスを排出する。高温な排ガスは水素濃度調整部4に流入し、当該水素濃度調整部4により水素濃度が所定濃度（2％）以上に調整される。特に燃料（HC）がリッチとなったときには水素濃度調整部4は良好に水素濃度を所定濃度以上に調整することが可能である。そして、調整後の排ガスであって400℃以上である排ガスがターボチャージャ5のタービンを回転させた後に発泡金属触媒3に送られることで、当該発泡金属触媒3により排ガス中のNO_xが無害な物質に還元して浄化される。その後、排ガスは三元触媒6を流通することでさらに浄化される。

[0031] 以下、実際のエンジン及び発泡金属触媒を用いた試験結果を示しつつ、本実施形態の作用、効果を説明する。

[0032] 試験の仕様としては、上記第1実施形態の構成を基本として、内燃機関としては試験用の空冷4サイクル単気筒ガソリンエンジンを使用し、発泡金属触媒としてはニッケル（Ni）単体で気孔率97％のものを使用した。

[0033] このような試験の仕様で、内燃機関の回転数を3500rpmで運転した所定期間に発泡金属触媒3の入口部及び出口部における排ガス成分の割合を3回計測した。その結果を下記表1に示している。なお、各回の計測におけ

る排ガス温度は、発泡金属触媒の入口部でおよそ 800℃、出口部でおよそ 650℃である。

[表1]

回数	計測場所	H ₂ (ppm)	CO(ppm)	NO(ppm)	NO ₂ (ppm)	NO _x (ppm)
1	入口	32514	89000	70.00	0.2	70.2
	出口	19462	64000	10.00	1.1	11.1
2	入口	31215	112700	75.01	1.07	76.04
	出口	18266	69700	6.90	0.00	6.90
3	入口	26999	100500	70.39	0.44	70.91
	出口	15186	59000	7.21	0.00	7.21

[0034] また、図 2 には発泡金属触媒の前後における排ガス中の NO_x 成分の変動を示すグラフを、図 3 には排ガス中の CO 成分の変動を示すグラフを、図 4 には経過時間に応じた排ガス中の各成分の増減率を示すグラフをそれぞれ示している。

[0035] 表 1 に示すように、本試験で使用した内燃機関は排ガス中に水素 (H₂) が 2～4%含まれており、このように水素濃度が所定濃度 (2%) 以上であり、排ガス温度が 400℃以上の状態で発泡金属触媒を通過することで、NO_x はおよそ 80～90%削減されていることがわかる。また、表 1 から CO もおよそ 30～40%削減されていることがわかる。

[0036] 次に図 2 を参照すると、エンジン始動直後から発泡金属触媒の入口部の温度 (入口温度) は急激に上昇し、それに伴い発泡金属触媒の出口部の温度 (出口温度) も上昇している。また NO_x 成分濃度は、エンジン始動直後から、入口 NO_x 濃度に対し出口 NO_x 濃度が 20～30 ppm 程度低減され、入口温度及び出口温度が上昇するにつれて低減量が増加している。そして、

出口温度が400℃となるt1時点付近からは、出口NOx濃度が20ppm以下まで安定的に低減されており、例えば入口NOx濃度が大きく変動したときでも出口NOx濃度は20ppm以下に抑えられていることがわかる。

[0037] また、図3を参照すると、CO成分濃度は、発泡金属触媒の入口部で8～10%程度であったのが出口部で5～7%まで低減されているのがわかる。

[0038] さらに、図4で示される排ガス中の各成分の増減率に示すように、COは0%～-40%の割合で低減されており、H₂も0%～-40%の割合で低減されている。そして、NOxについては-70%～-95%の割合で大幅に低減されていることがわかる。

[0039] 以上のように表1及び図2～4で示した試験結果から明らかなように、発泡金属触媒は水素濃度が2%以上であり、排ガス温度が400℃以上の雰囲気下にあるときには、大幅なNOx還元性能と、CO還元性能を発揮し、良好な排ガス浄化性能を実現するものである。

[0040] また、上記試験ではニッケル単体の発泡金属を用いたが、下記表2に、ステンレス鋼からなる発泡金属触媒を使用した場合の入口部及び出口部における排ガス成分の割合を3回計測した結果を示す。なお、各計測における排ガス温度は、発泡金属触媒の入口部でおよそ850℃、出口部でおよそ660℃である。

[表2]

回数	計測場所	H ₂ (ppm)	CO(ppm)	NO(ppm)	NO ₂ (ppm)	NO _x (ppm)
1	入口	60517	10.29	77.5	0.5	78
	出口	51634	8.96	36.9	0.0	37
2	入口	57418	9.68	97.8	0.8	99
	出口	51435	9.35	35.9	0.0	36
3	入口	54323	9.7	77.6	0.6	78
	出口	50433	9.2	35.3	0.0	35

[0041] 表2に示す試験では、内燃機関からの排ガス中に水素（H₂）が5～6％含まれており、このように水素濃度が所定濃度（2％）以上であり、排ガス温度が400℃以上の状態でステンレス鋼からなる発泡金属触媒を通過した場合も、NO_xはおよそ50～65％削減されていることがわかる。このように、発泡金属触媒の材料としてはニッケル（Ni）の他にもステンレス鋼も有効であることがわかる。

[0042] そして、発泡金属触媒3は、ニッケル（Ni）、ステンレス鋼（SUS）、鉄（Fe）等、白金元素を除いた遷移金属元素からなる発泡金属のみで構成されていることで、白金元素からなる貴金属を用いる触媒に比べて大幅にコストを低下させることができる。また、本実施形態における排ガス浄化システムによれば、触媒は発泡金属のみからなることから、従来の触媒のように担体に担持させた貴金属が高温により凝集して表面積が減少するようなことも生じず、図4のグラフで示される通り、排ガス浄化性能を長期間維持することができる。

[0043] なお、排ガス浄化性能が長時間維持されているのは、水素が還元ガスとして供給されることで発泡金属触媒表面の酸化被膜を除去しているためと考え

られる。詳しくは、本実施形態における排ガス浄化システムでは、まず発泡金属触媒3のニッケル（Ni）成分がNO_xを分解することで酸化ニッケル（NiO）と窒素（N₂）が生じ（ $2\text{NO} + 2\text{Ni} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{NiO}$ ）、その後、還元ガスとしての水素（H₂）により酸化被膜が除去されてニッケル（Ni）に戻る（ $2\text{NiO} + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{Ni} + 2\text{H}_2\text{O}$ ）と考えられる。このような反応は、NO_xを一時的に吸蔵する吸蔵材を必要とし、吸蔵と還元の2つのプロセスを必要とするNO_x吸蔵触媒とは構成や浄化プロセスが異なっている。また、尿素タンクや尿素水を管理するシステムを必要とし、触媒金属でなく排気中に添加したアンモニア（NH₃）による直接的な化学反応によりNO_xを還元させるSCR触媒とも、構成や浄化プロセスが異なっている。つまり、本実施形態における排ガス浄化システムは、従来の触媒システムよりも構成的が簡易でありながら、NO_xを浄化することでき、且つ排ガス浄化性能を維持することができるものである。

[0044] さらに、図5から図10に、還元ガスと排気浄化性能との関係を表す第1から第5の試験の結果を示している。当該第1から第5の試験は図1Aの内燃機関の代わりに、擬似的な排ガス（以下、疑似ガスという）を発泡金属触媒に供給する疑似ガス供給装置を設け、発泡触媒金属を加熱する加熱装置を設けて行った。この疑似ガス供給装置から試験内容に応じた疑似ガスが発泡金属触媒に供給され、加熱装置により発泡金属触媒が試験内容に応じた温度に加熱される。第1から第5の試験で使用する発泡金属触媒は、ニッケル（Ni）単体で気孔率97%のものを使用した。図5から図10では当該発泡金属触媒に供給される疑似ガスの成分及び発泡金属触媒から排出されるガス成分の推移がそれぞれ示されている。

[0045] まず、図5に示す第1の試験及び図6に示す第2の試験では、NO_xを多く含む疑似ガスに対し、還元ガスとして水素（H₂）を供給した場合のNO_x浄化性能を確認している。

[0046] 図5に示す第1の試験では、加熱装置により発泡金属触媒内を535～545℃に保ちつつ、疑似ガス供給装置から窒素（N₂）を約2000cc/min、

一酸化窒素 (NO) を約 5 cc/min 含んだ疑似ガスを供給しつつ、一時的に水素 (H_2) を $1.5 \text{ Vol. \%}$ (30 cc/min) 供給した。

[0047] そうすると、図5に示すように、水素 (H_2) を供給する前の段階において NO_x 濃度は約 2500 ppm であるのに対し、水素 (H_2) を供給し始めると NO_x 濃度がほぼ0にまで急激に低下した。そして、水素 (H_2) の供給を止めた後も、 NO_x 濃度はほぼ0である状態が一定の期間維持され、その後徐々に上昇していった。

[0048] また、図6に示す第2の試験では、加熱装置により発泡金属触媒内を $535 \sim 545^\circ\text{C}$ に保ちつつ、疑似ガス供給装置から窒素 (N_2) を約 1460 cc/min 、空気を約 500 cc/min 、酸素 (O_2) を約 $5 \text{ Vol. \%}$ (2 cc/min)、一酸化窒素 (NO) を 2600 ppm 含んだ疑似ガスを供給しつつ、段階的に水素 (H_2) を $1 \sim 12 \%$ 増減させた。

[0049] そうすると、図6に示すように、水素 (H_2) を段階的に増加させることで酸素 (O_2) 濃度はそれに応じて減少した。そして酸素濃度がほぼ0となると、 NO_x 濃度もほぼ0になるまで急激に低下した。

[0050] これらの試験から、所定の温度以上の発泡金属触媒は、酸素濃度がほぼ0となった還元雰囲気下では、水素 (H_2) が還元ガスとして機能して NO_x 浄化性能が発揮されることがわかる。

[0051] 次に図7に示す第3の試験は、一酸化炭素 (CO) を還元ガスとした場合の排気浄化性能について確認している。当該第3の試験では、加熱装置により発泡金属触媒内を $535 \sim 545^\circ\text{C}$ に保ちつつ、疑似ガス供給装置から窒素 (N_2) を 1460 cc/min 、空気を 500 cc/min 、酸素 (O_2) を約 $5 \text{ Vol. \%}$ (2 cc/min)、一酸化窒素 (NO) を 2600 ppm 含んだ疑似ガスを供給しつつ、一定期間毎に一酸化炭素 (CO) 濃度を 200 ppm ずつ増加させている。

[0052] そうすると、図7に示すように、一酸化炭素 (CO) が段階的に上昇する毎に酸素 (O_2) が減少して二酸化炭素 (CO_2) が上昇した。そして酸素 (O_2) が約 $0.5 \text{ Vol. \%}$ 以下まで低下すると NO_x が急激に低下し始め、ほぼ

0となった。そして、一酸化炭素 (CO) を低下させると、 NO_x 濃度が増加した。

[0053] このように発泡金属触媒は、酸素 (O_2) がなくなり還元雰囲気となると、水素 (H_2) に限らず一酸化炭素 (CO) であっても還元ガスとして機能し、 NO_x が大幅に分解することがわかる。つまり、当該発泡金属触媒によれば NO_x だけでなく一酸化炭素 (CO) の浄化にも使用できる。

[0054] 図8から図10に示す第4から第6の試験は、炭化水素 (HC) を還元ガスとした場合の排気浄化性能について確認している。これらの試験では、加熱装置により発泡金属触媒内を $535 \sim 545^\circ\text{C}$ に保ちつつ、疑似ガス供給装置から窒素 (N_2) を 1460 cc/min 、空気を 500 cc/min 、酸素 (O_2) を約 $5 \text{ Vol. \%}$ (2 cc/min)、一酸化窒素 (NO) を 2600 ppm 含んだ疑似ガスを供給しつつ、一定期間毎に炭化水素 (HC) を増加させている。

[0055] まず図8の第4の試験では、炭化水素 (HC) のうちのメタン (CH_4) を還元ガスとし、一定期間毎にメタン (CH_4) 濃度を $1.5 \sim 3\%$ ずつ増加させ、約 10% に至ってからは 1.5% ずつ減少させた。そうすると、図7に示すように、メタン (CH_4) の濃度を段階的に上昇させ一定 (9%) 以上となるまで酸素 (O_2) が減少して二酸化炭素 (CO_2) が上昇した。そして酸素 (O_2) 濃度がほぼ0となると、 NO_x 濃度が急激に低下し始め、ほぼ0となった。

[0056] また図9の第5の試験では、炭化水素 (HC) のうちプロパン (C_3H_8) を還元ガスとし、一定期間毎にプロパン (C_3H_8) 濃度を 1% 程度ずつ増加させ、 2% に至ってから 1% ずつ減少させた。そうすると、図8に示すように、プロパン (C_3H_8) が段階的に上昇すると酸素 (O_2) 濃度が減少して二酸化炭素 (CO_2) 濃度が上昇した。そして酸素 (O_2) 濃度がほぼ0となると、 NO_x 濃度が急激に低下し始め、ほぼ0になるまで至った。

[0057] さらに図10の第6の試験では、炭化水素 (HC) のうちブタン (C_4H_{10}) を還元ガスとし、一定期間毎にブタン (C_4H_{10}) 濃度を 1% 程度まで増加させた後、 0.2% ずつ段階的に減少させた。そうすると、図10に示すよ

うに、ブタン (C_4H_{10}) 濃度が上昇すると酸素 (O_2) 濃度が減少して二酸化炭素 (CO_2) 濃度が上昇した。そして酸素 (O_2) 濃度がほぼ0となると、 NO_x 濃度が急激に低下し始め、ほぼ0になるまで至った。

[0058] このように第4から第6の試験結果から、発泡金属触媒が還元雰囲気となると、メタン (CH_4)、プロパン (C_3H_8)、ブタン (C_4H_{10}) のような炭化水素 (HC) も還元ガスとなり、 NO_x が大幅に分解することがわかる。そして、炭化水素 (HC) の中でも炭素数が多くなるほど少量で NO_x 浄化性能が発揮されることがわかる。

[0059] 以上の第1から第6の試験結果から、発泡金属触媒が所定温度以上であって、還元雰囲気下で還元ガスが存在すれば NO_x 浄化性能を発揮することがわかる。これは発泡金属触媒の表面において NO_x を浄化するのに伴い酸化皮膜が生じて、還元ガスにより酸化皮膜が除去されて、排気浄化性能が維持されていると推定される。

[0060] また、ニッケル単体の発泡触媒金属に対し温度を変化させた場合の排気浄化性能について確認する試験を行った。図11にはその試験結果を示すグラフが示されている。当該試験では、疑似ガス供給装置から一酸化窒素 (NO) を約5cc/min、窒素 (N_2) を約2000cc/min、水素 (H_2) を30cc/min含んだ疑似ガスを供給しつつ、加熱装置により徐々に発泡触媒金属を加熱していった。

[0061] その結果、図11に示すように、初めに2300ppm程度であった NO_x 濃度が、約230℃から減少し始め、約380℃にて10ppm以下となった。このことから発泡金属触媒は230℃から排気浄化性能を発揮し始め、特に380℃以上で触媒として十分に機能することがわかる。

[0062] 以上のことから、本発明の実施形態によれば、貴金属を担持することなく排ガスを浄化することができ、高温状態でも排ガス浄化性能を維持することができる。

[0063] 以上で本発明に係る実施形態についての説明を終えるが、実施形態は上記実施形態に限られるものではない。

[0064] 上記実施形態では内燃機関 1、11、21 はガソリンエンジンとしているが、内燃機関はガソリンエンジンに限られず、例えばディーゼルエンジン等であってもよい。また、本発明に係る排ガス浄化システム、触媒、及び排ガス浄化方法は内燃機関への適用に限られるものでなく、炭化水素系燃料を利用するプラントや外燃機関も含めた熱機関に適用することができる。

[0065] (本発明の態様)

本発明の第 1 の態様に係る排ガス浄化システムは、排ガスを排出する熱機関と、白金属元素を除く遷移金属元素からなるとともに気孔率 80%以上の金属からなり、前記熱機関の排ガス通路に設けられ、還元ガスの濃度が所定濃度以上であり且つ 230℃以上である排ガスと接触することで NO_x を還元する触媒と、を備えている。

[0066] 本発明の第 2 の態様に係る排ガス浄化システムは、前記第 1 の態様において、前記還元ガスは水素であり、前記熱機関から排出される排ガスの水素濃度を前記所定濃度以上に調整して前記触媒に送る水素濃度調整手段を備える。

[0067] 本発明の第 3 の態様に係る排ガス浄化システムは、前記第 1 又は第 2 の態様において、前記熱機関は、排ガス通路にタービンを有するターボチャージャと、前記タービンより排ガス下流側に配設された三元触媒と、を備えており、前記触媒は、前記三元触媒より排ガス上流側に配設される。

[0068] 本発明の第 4 の態様に係る排ガス浄化システムは、前記第 1 から第 3 のいずれかの態様において、前記触媒の金属は発泡金属からなる。

[0069] 本発明の第 5 の態様に係る排ガス浄化システムは、前記第 1 から第 3 のいずれかの態様において、前記触媒の金属はメッシュ状の金属を積層させたものからなる。

[0070] 本発明の第 6 の態様に係る排ガス浄化システムは、前記第 1 から第 5 のいずれかの態様において、前記触媒の金属はニッケルである。

[0071] 本発明の第 7 の態様に係る排ガス浄化システムは、前記第 1 から第 5 のいずれかの態様において、前記触媒の金属はステンレス鋼である。

[0072] 本発明の第８の態様に係る触媒は、白金属元素を除く遷移金属元素からなるとともに気孔率８０％以上の金属からなり、還元ガスの濃度が所定濃度以上であり且つ２３０℃以上の雰囲気下でＮＯ_xを還元するものである。

[0073] 本発明の第９の態様に係る触媒は、第８の態様において、前記金属は発泡金属である。

[0074] 本発明の第１０の態様に係る触媒は、第８の態様において、前記金属はメッシュ状の金属を積層させたものである。

[0075] 本発明の第１１の態様に係る触媒は、第８から第１０の態様において、前記金属はニッケルである。

[0076] 本発明の第１２の態様に係る触媒は、第８から第１０の態様において、前記金属はステンレス鋼である。

[0077] 本発明の第１３の態様に係る排ガス浄化方法は、還元ガスが所定濃度以上であり且つ２３０℃以上の排ガスが流通する熱機関の排ガス通路に、白金属元素を除く遷移金属元素からなるとともに気孔率８０％以上の金属からなる触媒を設け、当該触媒に前記還元ガスの濃度が前記所定濃度以上であり且つ４００℃以上の排ガスを接触させることで、当該排ガス中のＮＯ_xを還元する。

符号の説明

- [0078] １、１１、２１ 内燃機関
 ２、１２、２２ 排ガス通路
 ３ 発泡金属触媒（触媒）
 ４ 水素濃度調整部（水素濃度調整手段）
 ５ ターボチャージャ
 ６ 三元触媒

請求の範囲

- [請求項1] 排ガスを排出する熱機関と、
白金元素を除く遷移金属元素からなるとともに気孔率80%以上の金属からなり、前記熱機関の排ガス通路に設けられ、還元ガスの濃度が所定濃度以上であり且つ230℃以上である排ガスと接触することでNO_xを還元する触媒と、
を備える排ガス浄化システム。
- [請求項2] 前記還元ガスは水素であり、前記熱機関から排出される排ガスの水素濃度を前記所定濃度以上に調整して前記触媒に送る水素濃度調整手段を備える請求項1記載の排ガス浄化システム。
- [請求項3] 前記熱機関は、排ガス通路にタービンを有するターボチャージャと、前記タービンより排ガス下流側に配設された三元触媒と、を備えており、
前記触媒は、前記三元触媒より排ガス上流側に配設される請求項1又は2記載の排ガス浄化システム。
- [請求項4] 前記触媒の金属は発泡金属からなる請求項1から3のいずれかに記載の排ガス浄化システム。
- [請求項5] 前記触媒の金属はメッシュ状の金属を積層させたものからなる請求項1から3のいずれかに記載の排ガス浄化システム。
- [請求項6] 前記触媒の金属はニッケルである請求項1から5のいずれかに記載の排ガス浄化システム。
- [請求項7] 前記触媒の金属はステンレス鋼である請求項1から5のいずれかに記載の排ガス浄化システム。
- [請求項8] 白金元素を除く遷移金属元素からなるとともに気孔率80%以上の金属からなり、還元ガスの濃度が所定濃度以上であり且つ230℃以上の雰囲気下でNO_xを還元する触媒。
- [請求項9] 前記金属は発泡金属である請求項8記載の触媒。
- [請求項10] 前記金属はメッシュ状の金属を積層させたものである請求項8記載

の触媒。

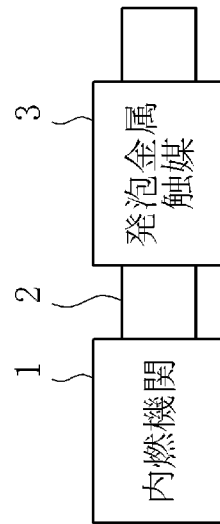
[請求項11] 前記金属はニッケルである請求項8から10のいずれかに記載の触媒。

[請求項12] 前記金属はステンレス鋼である請求項8から10のいずれかに記載の触媒。

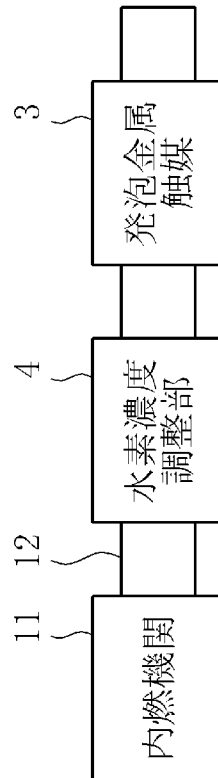
[請求項13] 還元ガスが所定濃度以上であり且つ230℃以上の排ガスが流通する熱機関の排ガス通路に、白金元素を除く遷移金属元素からなるとともに気孔率80%以上の金属からなる触媒を設け、

当該触媒に前記還元ガスの濃度が前記所定濃度以上であり且つ230℃以上の排ガスを接触させることで、当該排ガス中のNO_xを還元する排ガス浄化方法。

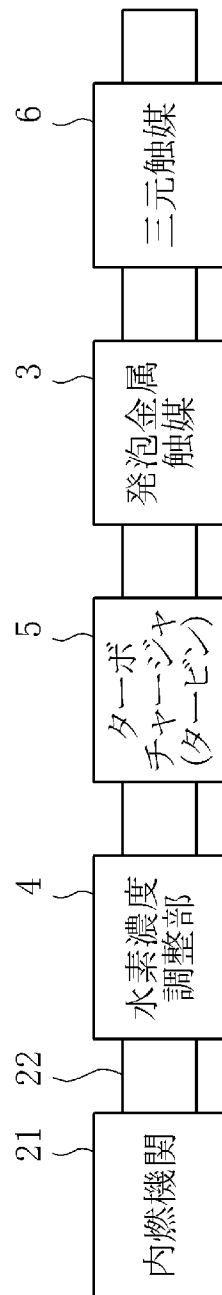
[図1A]



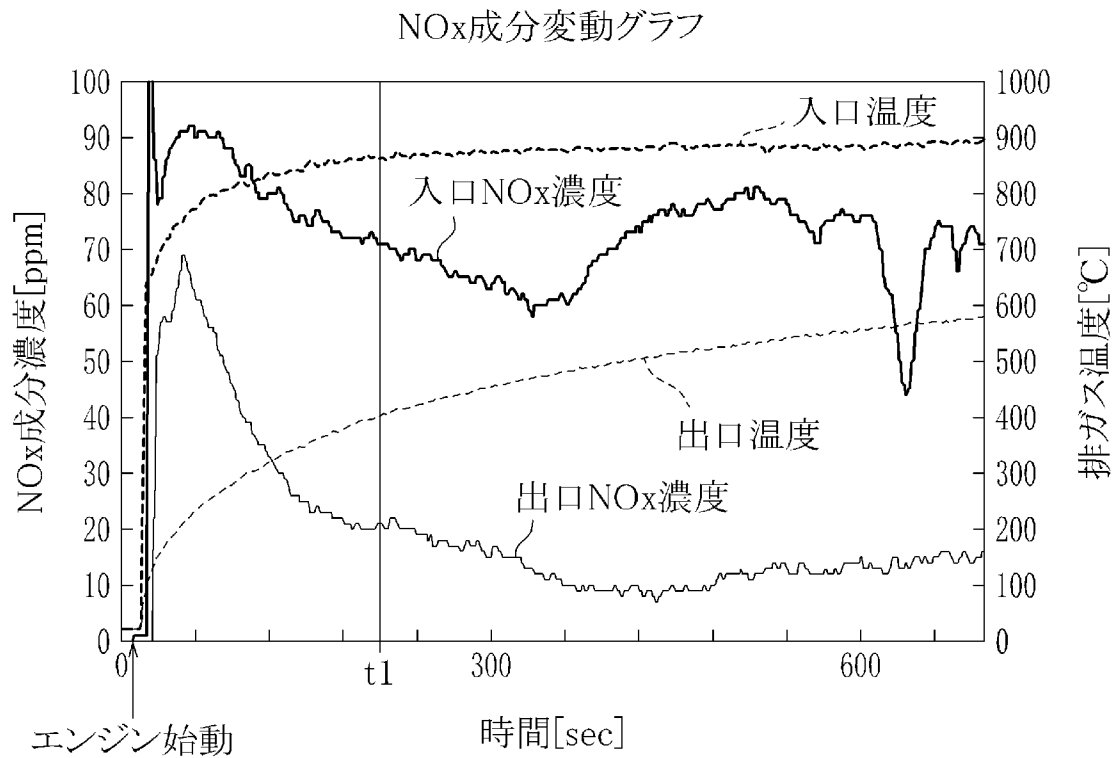
[図1B]



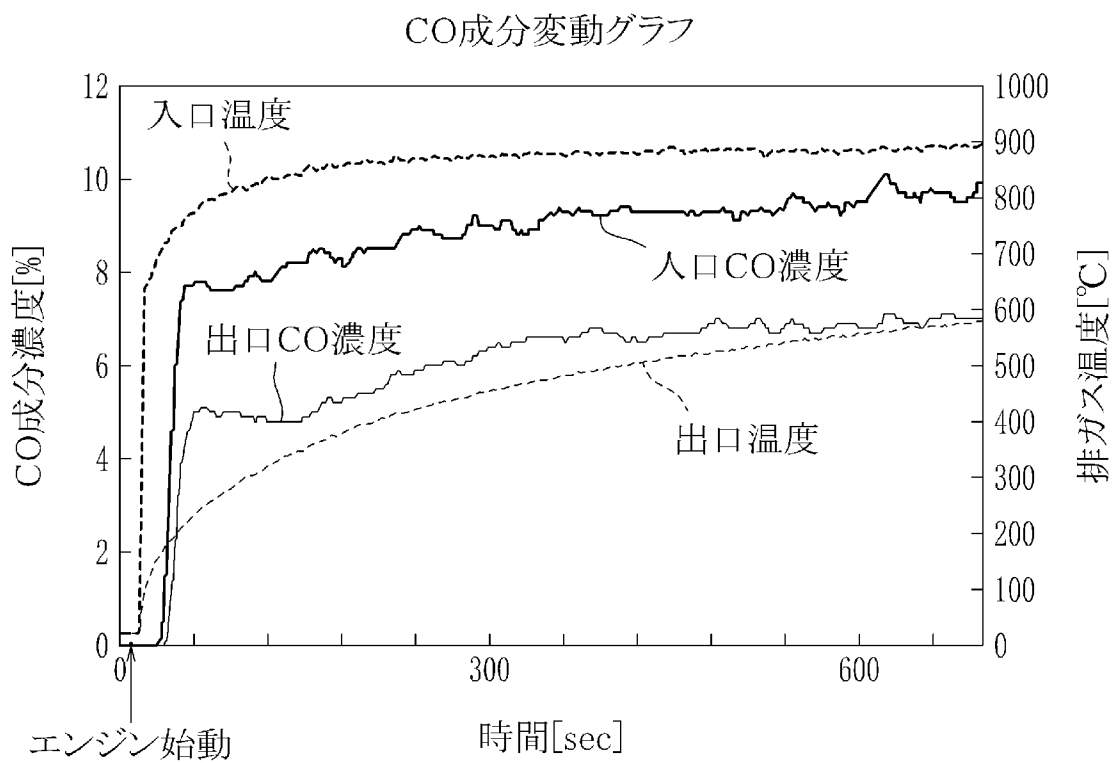
[図1C]



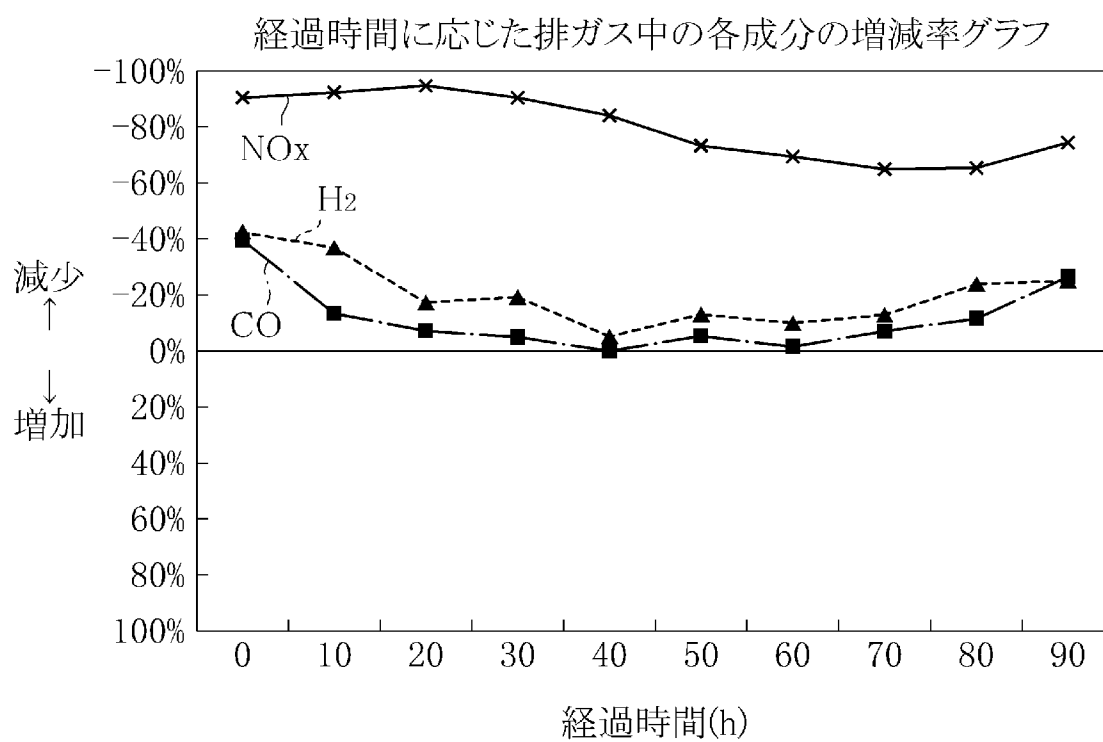
[図2]



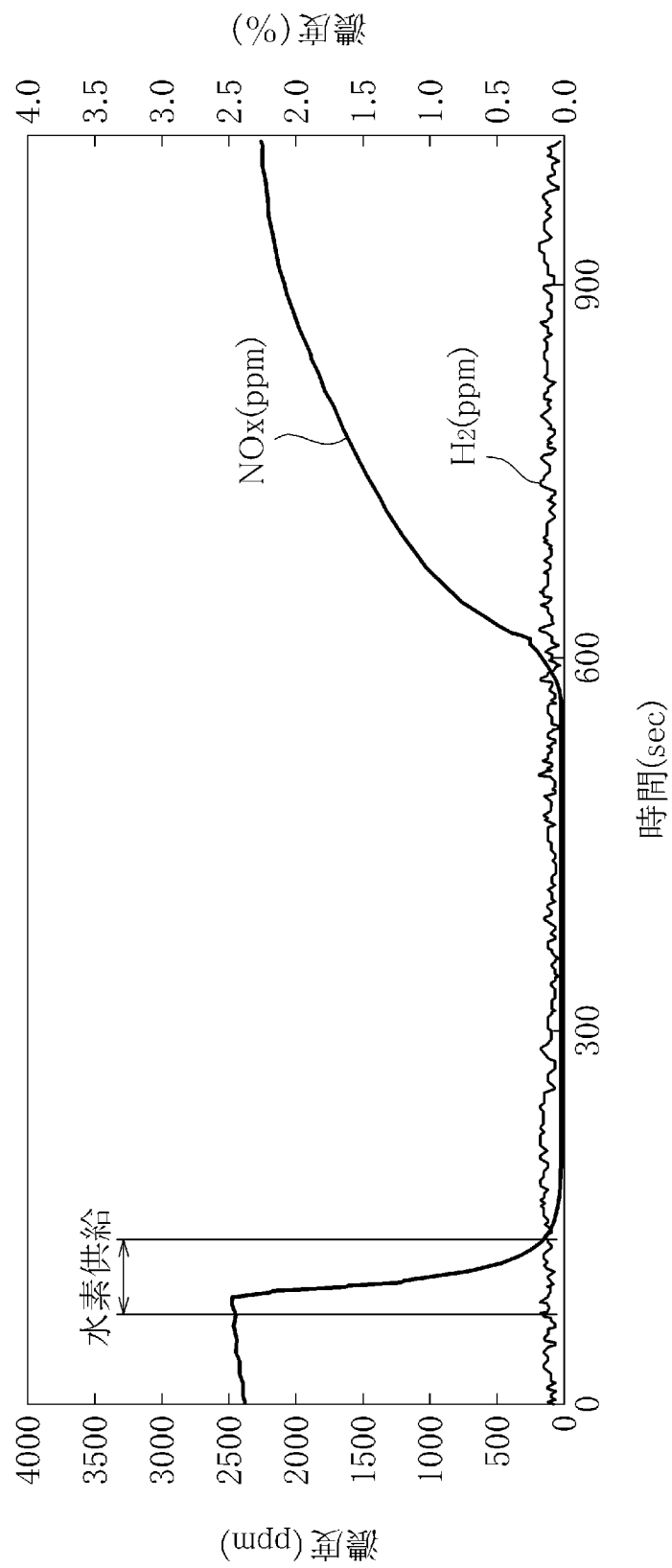
[図3]



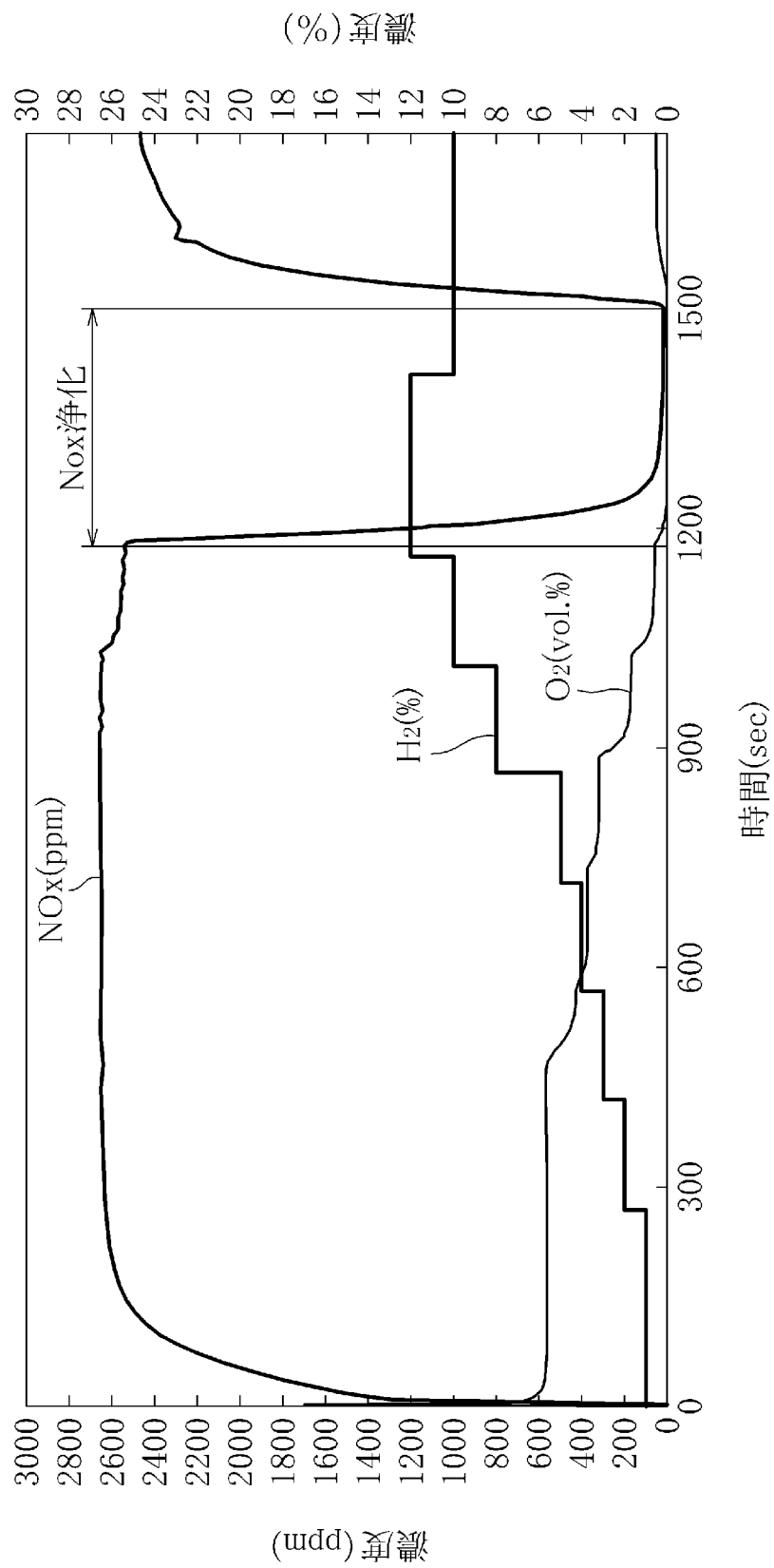
[図4]



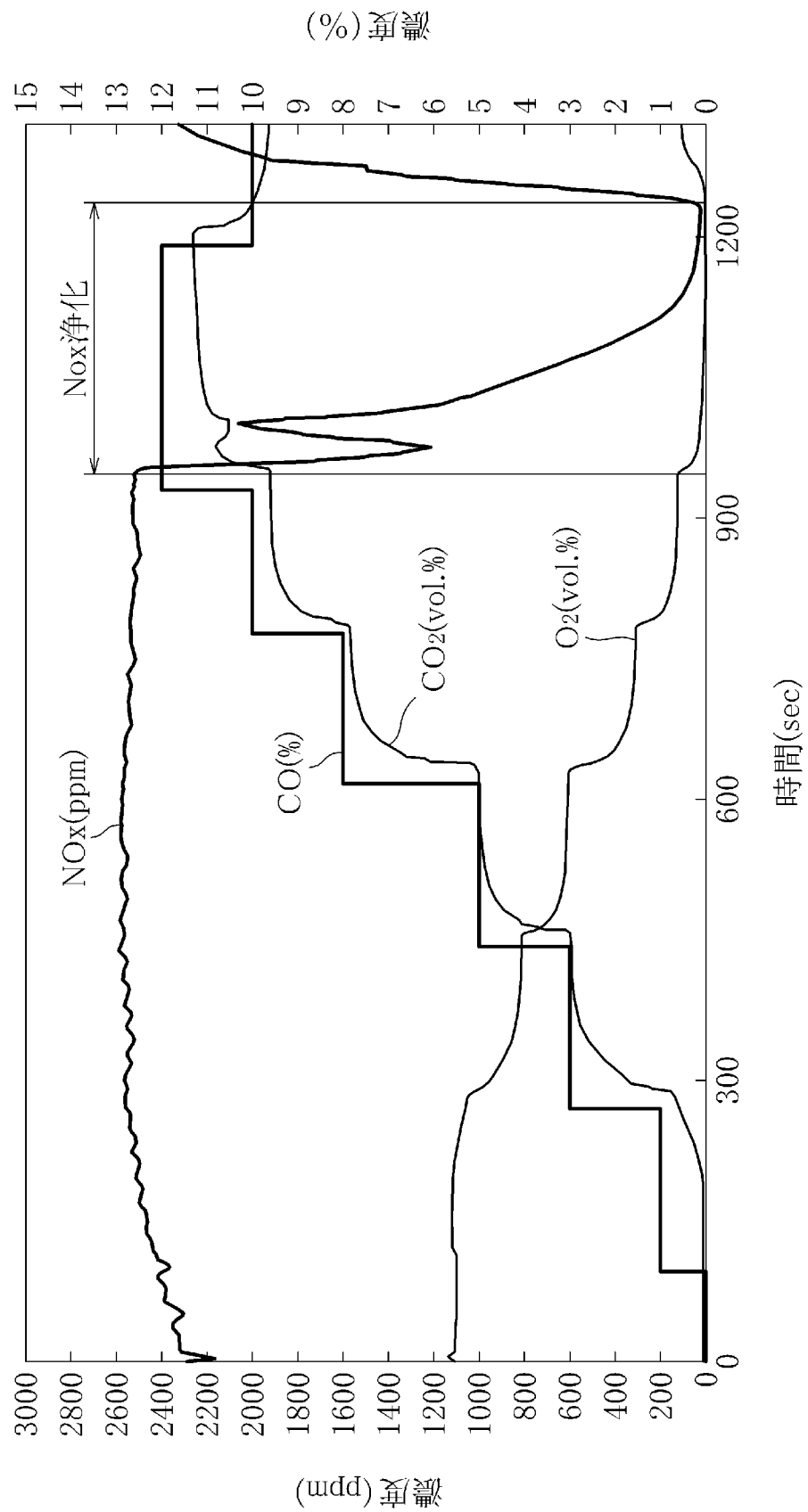
[図5]



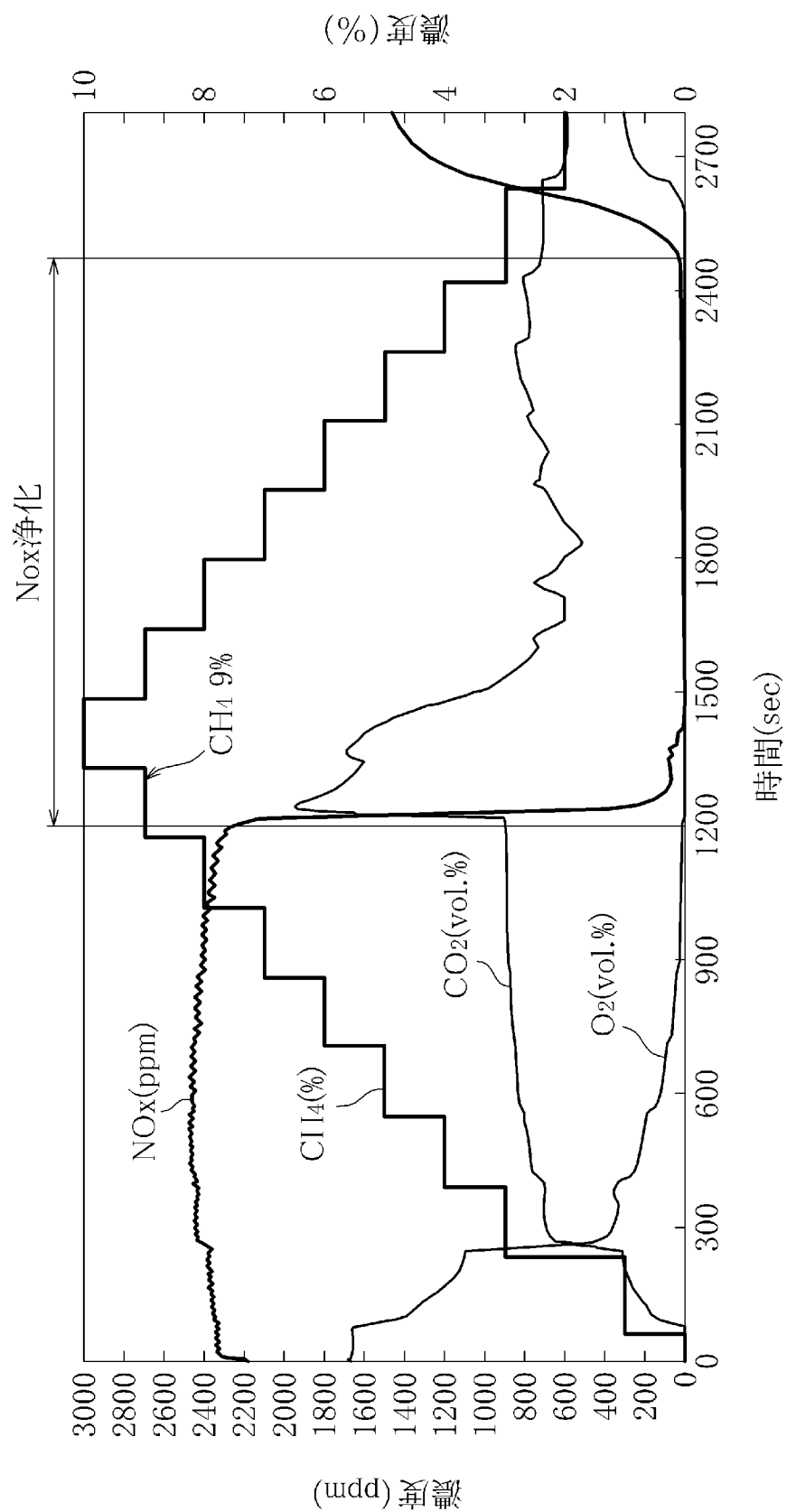
[図6]



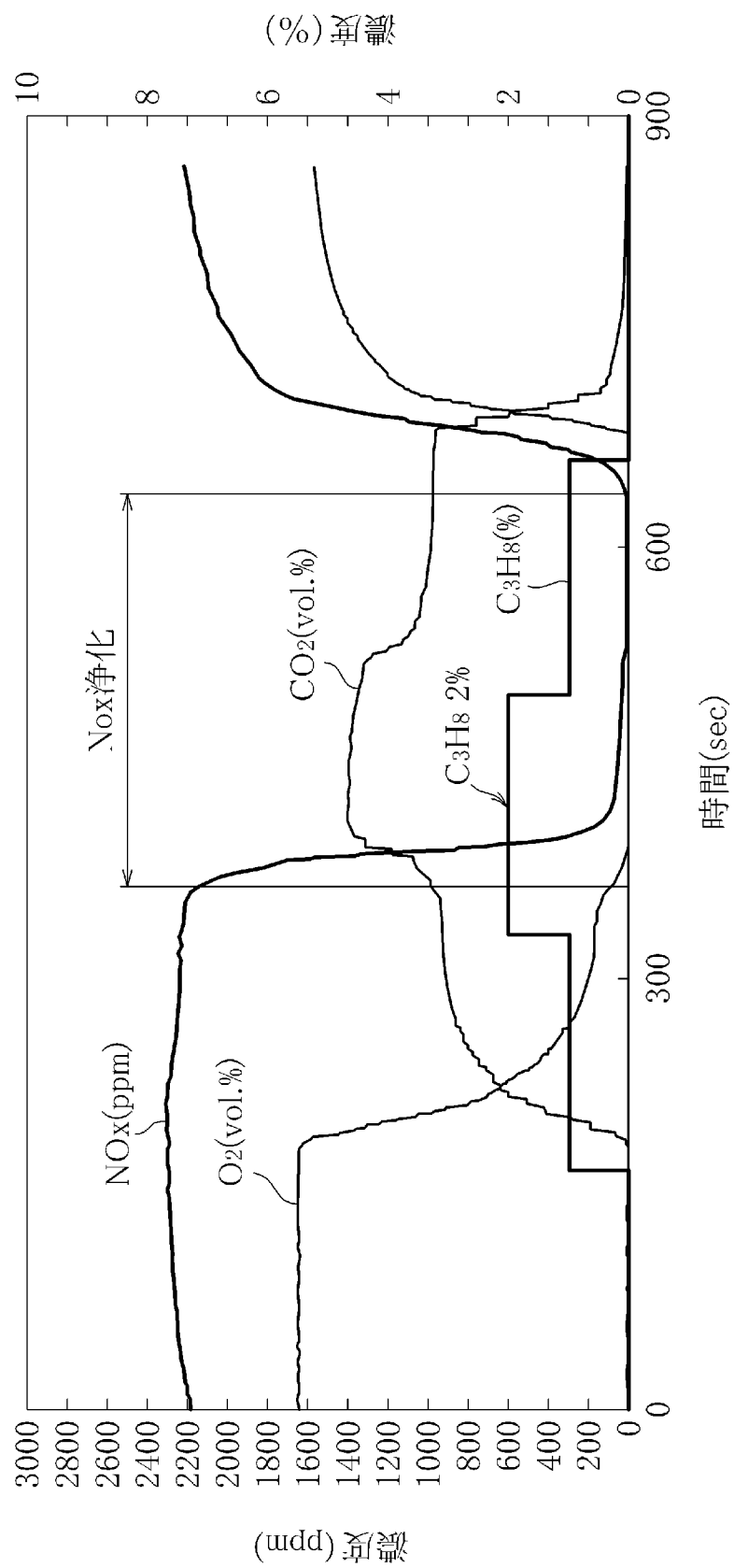
[図7]



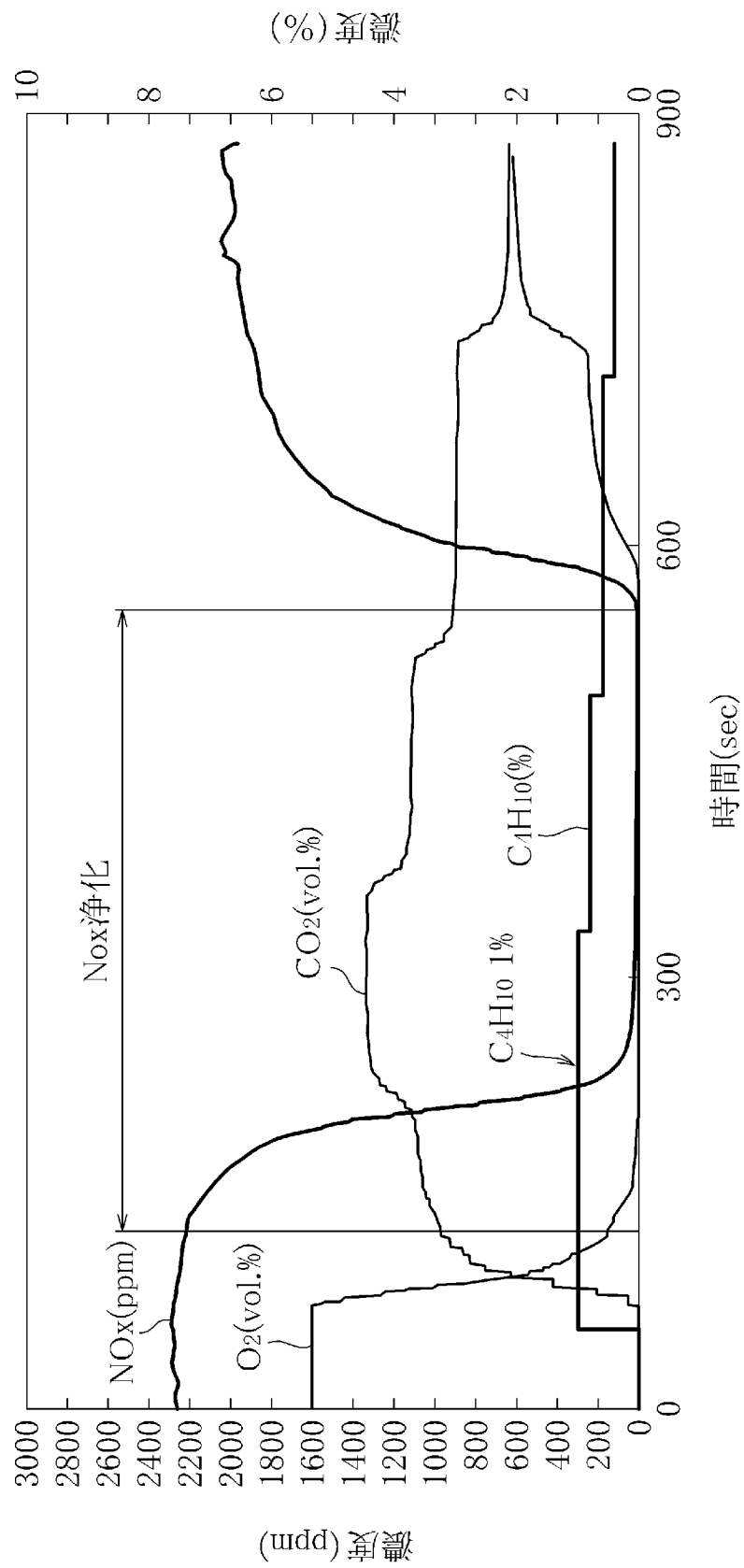
[図8]



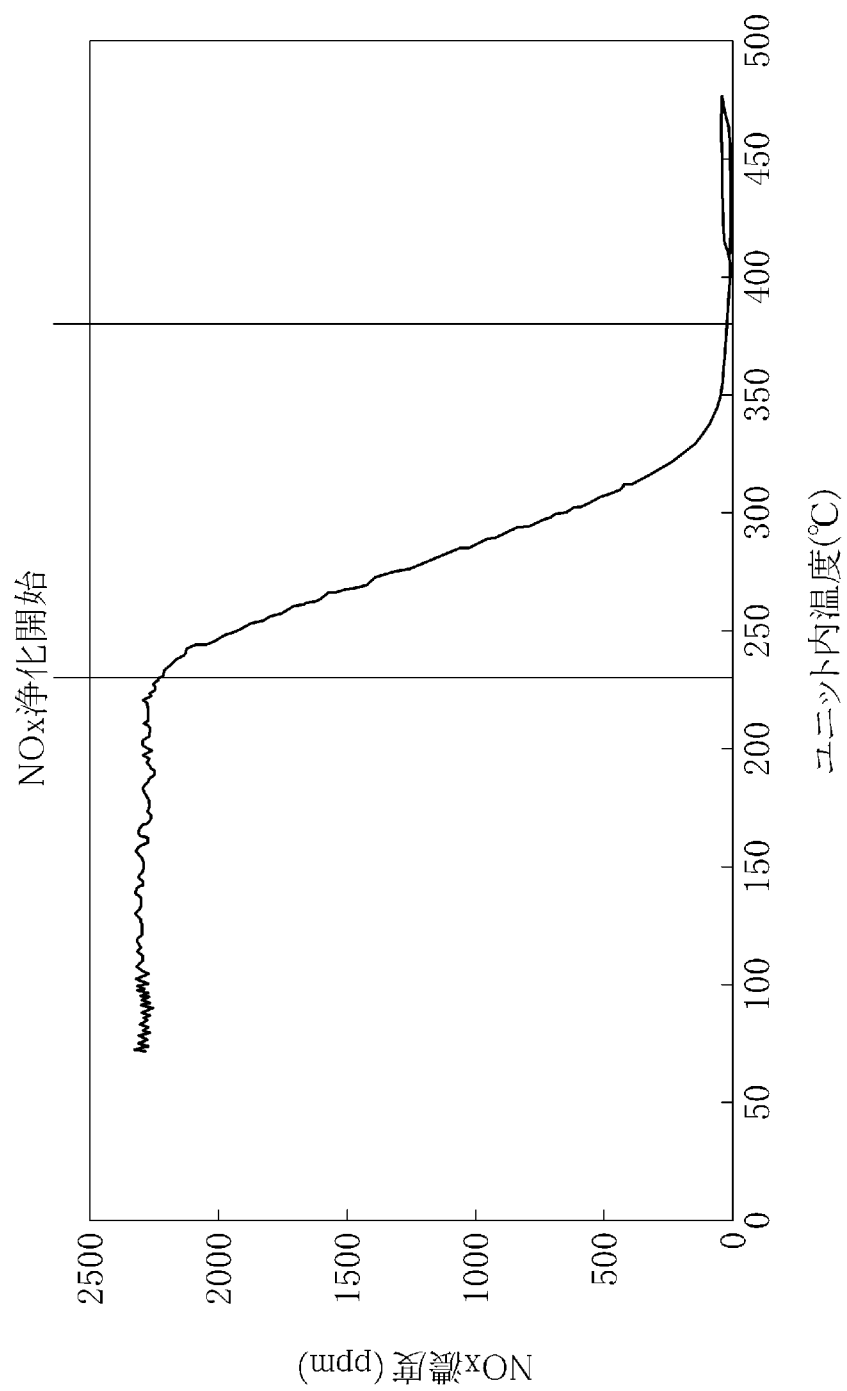
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/059969

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D53/94(2006.01)i, B01J23/755(2006.01)i, B01J23/86(2006.01)i, B01J35/04(2006.01)i, F01N3/10(2006.01)i, F01N3/28(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)

B01D53/34-53/96, B01J21/00-38/74, F01N3/00-3/38, F01N9/00

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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	JP 49-048546 A (Kuesuta Corp.), 10 May 1974 (10.05.1974), claims; page 6, upper right column, line 9 to page 8, lower right column, line 10; tables 1 to 2; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-2, 5, 7-8, 10, 12-13 1-13
Y	WO 2010/106695 A1 (Toyota Motor Corp.), 23 September 2010 (23.09.2010), page 6, line 11 to page 7, line 20; page 9, line 18 to page 10, line 25; fig. 1 & US 2012/0042636 A1 & EP 2410146 A1	1-13

☒ 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
08 June 2015 (08.06.15)

Date of mailing of the international search report
16 June 2015 (16.06.15)

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/JP2015/059969

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-212938 A (Yamaha Motor Co., Ltd.), 11 August 1998 (11.08.1998), claim 1; paragraphs [0009] to [0012]; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-13
Y	JP 55-067336 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 21 May 1980 (21.05.1980), claims; page 1, lower left column, lines 13 to 20; page 2, lower right column, lines 7 to 17; table 1 (Family: none)	1-13
Y	JP 2001-234737 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 31 August 2001 (31.08.2001), paragraphs [0001], [0053] to [0054], [0063] to [0069], [0139] & US 6823662 B1 & EP 1094206 A2	2-7
A	JP 49-081291 A (Gould Inc.), 06 August 1974 (06.08.1974), claims; page 5, lower right column, line 13 to page 7, upper left column, line 20; tables; fig. 1 to 3 & US 4111849 A	1-13
A	JP 7-096145 A (Inco Ltd.), 11 April 1995 (11.04.1995), claims 1 to 14; paragraphs [0015] to [0019] & US 5422085 A & EP 0628706 A2	1-13
A	JP 54-142174 A (Hitachi, Ltd.), 06 November 1979 (06.11.1979), claims; page 2, lower left column, line 15 to page 3, upper right column, line 5; page 4, lower right column, line 1 to page 5, upper right column, line 1 (Family: none)	1-13
A	JP 57-004235 A (Toru MASHIDA), 09 January 1982 (09.01.1982), page 2, upper left column, line 6 to page 3, upper right column, line 11; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-13
A	JP 62-117620 A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 29 May 1987 (29.05.1987), claims; page 3, upper right column, line 16 to page 4, upper right column, line 18; fig. 1 (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D53/94(2006.01)i, B01J23/755(2006.01)i, B01J23/86(2006.01)i, B01J35/04(2006.01)i, F01N3/10(2006.01)i, F01N3/28(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D53/34-53/96, B01J21/00-38/74, F01N3/00-3/38, F01N9/00

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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 請求項の番号
X	JP 49-048546 A（クエスター・コーポレーション）1974.05.10, 特許請求の範囲, 第6頁右上欄第9行目 - 第8頁右下欄第10行目,	1-2, 5, 7-8,
Y	第1-2表, 第1-3図（ファミリーなし）	10, 12-13
Y	WO 2010/106695 A1（トヨタ自動車株式会社）2010.09.23, 第6頁第11行目 - 第7頁第20行目, 第9頁第18行目 - 第10頁第25行目, 図1 & US 2012/0042636 A1 & EP 2410146 A1	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 8 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

長谷川 真一

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

4 Q

4 0 3 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 10-212938 A (ヤマハ発動機株式会社) 1998. 08. 11, 請求項 1, [0009] - [0012], 図 1-3 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 55-067336 A (三菱重工業株式会社) 1980. 05. 21, 特許請求の範囲, 第 1 頁左下欄第 13 行目 - 第 20 行目, 第 2 頁右下欄第 7 行目 - 第 17 行目, 表 1 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 2001-234737 A (日産自動車株式会社) 2001. 08. 31, [0001], [0053] - [0054], [0063] - [0069], [0139] & US 6823662 B1 & EP 1094206 A2	2-7
A	JP 49-081291 A (グールド・インコーポレイテッド) 1974. 08. 06, 特許請求の範囲, 第 5 頁右下欄第 13 行目 - 第 7 頁左上欄第 20 行目, 表、第 1-3 図 & US 4111849 A	1-13
A	JP 7-096145 A (インコ、リミテッド) 1995. 04. 11, 請求項 1-14, [0015] - [0019] & US 5422085 A & EP 0628706 A2	1-13
A	JP 54-142174 A (株式会社日立製作所) 1979. 11. 06, 特許請求の範囲, 第 2 頁左下欄第 15 行目 - 第 3 頁右上欄第 5 行目, 第 4 頁右下欄第 1 行目 - 第 5 頁右上欄第 1 行目 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 57-004235 A (真志田享) 1982. 01. 09, 第 2 頁左上欄第 6 行目 - 第 3 頁右上欄第 11 行目, 第 1-4 図 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 62-117620 A (日本触媒化学工業株式会社) 1987. 05. 29, 特許請求の範囲, 第 3 頁右上欄第 16 行目 - 第 4 頁右上欄第 18 行目, 第 1 図 (ファミリーなし)	1-13