

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第3551364号
(P3551364)

(45) 発行日 平成16年8月4日(2004.8.4)

(24) 登録日 平成16年5月14日(2004.5.14)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	
B O 1 J 20/06	B O 1 J 20/06	B
B O 1 D 53/56	B O 1 J 23/42	A
B O 1 D 53/81	B O 1 J 23/44	A
B O 1 D 53/86	F O 1 N 3/08	A
B O 1 J 23/42	F O 1 N 3/28	3 O 1 P
請求項の数 1 (全 9 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2000-125508 (P2000-125508)	(73) 特許権者	000003207
(22) 出願日	平成12年4月26日 (2000. 4. 26)		トヨタ自動車株式会社
(65) 公開番号	特開2001-300302 (P2001-300302A)		愛知県豊田市トヨタ町 1 番地
(43) 公開日	平成13年10月30日 (2001. 10. 30)	(74) 代理人	100081776
審査請求日	平成14年11月5日 (2002. 11. 5)		弁理士 大川 宏
		(72) 発明者	垣花 大
			愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自
			動車株式会社内
		審査官	中村 泰三
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 窒素酸化物吸着材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ZrO₂と、白金コロイド薬液を用いて該ZrO₂に担持された白金と、パラジウム塩薬液を用いて該ZrO₂に担持されたパラジウムとよりなることを特徴とする窒素酸化物吸着材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は窒素酸化物を効率よく吸着する窒素酸化物吸着材に関する。

【0002】

【従来の技術】

自動車からの排ガス中に含まれるHC、CO及び窒素酸化物（NO_x）を浄化する排ガス浄化用触媒として、三元触媒が広く用いられている。この三元触媒は、アルミナ（Al₂O₃）、シリカ（SiO₂）、ジルコニア（ZrO₂）、チタニア（TiO₂）などの多孔質酸化物担体に、白金（Pt）、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）などの貴金属を担持してなるものである。この三元触媒は、排ガス中のHC及びCOを酸化して浄化するとともに、NO_xを還元して浄化するものであり、理論空燃比近傍のストイキ雰囲気中で燃焼されたストイキ雰囲気の排ガスにおいて最も効果的に浄化することができる。

【0003】

また近年、二酸化炭素（CO₂）の低減を目的として酸素過剰雰囲気中で燃焼するリーンバーンエンジンが用いられている。このリーンバーンエンジンは、常時は酸素過剰のリー

ン条件で燃焼させ、一時的にストイキ〜リッチ条件とすることにより排ガスを還元雰囲気として NO_x を還元浄化するシステムによって駆動されている。そしてこのシステムに最適な触媒として、リーン雰囲気では NO_x を吸蔵し、ストイキ〜リッチ雰囲気では吸蔵された NO_x を放出する NO_x 吸蔵還元型触媒が開発されている。

【0004】

この NO_x 吸蔵還元型触媒を用いれば、空燃比をリーン側からパルス状にストイキ〜リッチ側となるように制御することにより、リーン側では NO_x が NO_x 吸蔵元素に吸蔵され、それがストイキ又はリッチ側で放出されて HC や CO などの還元性成分と反応して浄化されるため、リーンバーンエンジンからの排ガスであっても NO_x を効率良く浄化することができる。このようにパルス状にストイキ〜リッチ側となるように空燃比を制御することは、「リッチスパイク」と表現されている。

10

【0005】

そして特開平7-163871号公報には、 CeO_2 などからなる NO_x 吸着材が開示され、 NO_x 還元触媒などと組み合わせることで NO_x 浄化活性を高めることが記載されている。

【0006】

ところが従来の三元触媒においては、エンジン始動時など貴金属の触媒活性温度以下の低温域では浄化が困難となるために、低温域における HC や NO_x の浄化能が低いという問題がある。

20

【0007】

また NO_x 吸蔵還元型触媒では、排ガス温度が特に 300°C 未満の低温域における NO_x 吸蔵能が不十分であり、低温域になるほど NO_x 吸蔵能が低下するという不具合がある。そのため始動時や冷間時などの排ガスが低温域にある場合には、高温域に比べて NO_x 浄化能が低下するという問題があった。

【0008】

そして特開平7-163871号公報には、 NO_x 吸着材によって NO_x 浄化能が向上することは記載されているものの、 300°C 未満の低温域における NO_x の浄化に関する記載はない。

【0009】

30

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、触媒の浄化挙動について鋭意研究した結果、 NO_x が除去された排ガスを排ガス浄化用触媒に接触させることにより、 HC 及び CO が低温域から効率よく浄化されることを発見した。そして排ガス浄化用触媒の上流側に窒素酸化物吸着材を配置することで、低温域から HC 及び CO を浄化することができ、浄化温度ウィンドウが広がることが明らかとなった。このようになる原因は明らかではないが、 NO_x が存在しないことで HC 及び CO と O_2 との反応性が向上したこと、 NO_x による貴金属表面の被毒が生じにくいことなどが考えられる。

【0010】

つまり窒素酸化物吸着材は NO_x を吸着しやすく、低温域でも NO_x を吸着する。したがって排ガス流の上流側に窒素酸化物吸着材を配置し、その下流側に NO_x 吸蔵還元型触媒を配置しておけば、低温域においては NO_x をほとんど含まない排ガスが NO_x 吸蔵還元型触媒に供給されるので、 NO_x 吸蔵還元型触媒から排出される排ガス中には NO_x はほとんど含まれない。そして排ガス温度が上昇すると、吸着されていた NO_x が窒素酸化物吸着材から脱離して NO_x 吸蔵還元型触媒に供給され、 NO_x 吸蔵還元型触媒で還元浄化される。

40

【0011】

この窒素酸化物吸着材としては、アルカリ金属の酸化物、アルカリ土類金属の酸化物、希土類元素の酸化物、 Co_3O_4 、 NiO_2 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 ZrO_2 などの遷移金属酸化物、ゼオライトなどが例示される。これらを単独であるいは複数種類組み合

50

わせて窒素酸化物吸着材とすることができる。また Al_2O_3 、 SiO_2 、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 ZrO_2 、 TiO_2 、ゼオライトなどの多孔質酸化物担体にアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる金属元素を担持したものなども用いることができる。

【0012】

また ZrO_2 などの塩基性担体は、 TiO_2 などの酸性担体に比べて NO_x を吸着しやすい。したがって ZrO_2 にアルカリ金属やアルカリ土類金属を添加したものは、他の窒素酸化物吸着材と比較して特に優れた NO_x 吸着能を示す。そして、アルカリ金属やアルカリ土類金属を添加した ZrO_2 に、Pt, Rh, Pd などの貴金属、あるいは Co_3O_4 、 NiO_2 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 などの遷移金属酸化物を担持すると、 NO_x 吸着能がさらに向上する。これは、Pt や Co_3O_4 、 NiO_2 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 などによって酸化活性が発現し、排ガス中の NO が NO_2 に酸化されることによって NO_x 吸着量が増加するためと考えられている。

10

【0013】

ところが本発明者らのさらなる研究によれば、上記した窒素酸化物吸着材は、低温吸着性は高いものの、 NO_x の吸着速度が遅く NO_x の吸着量も少ないことが明らかとなった。

【0014】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、 NO_x 吸着能を向上させることで、低温域における NO_x 吸着能をさらに向上させることを目的とする。

20

【0015】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する本発明の窒素酸化物吸着材の特徴は、 ZrO_2 と、白金コロイド薬液を用いて ZrO_2 に担持された白金と、パラジウム塩薬液を用いて ZrO_2 に担持されたパラジウムとよりなることにある。

【0018】

【発明の実施の形態】

排ガス中の NO は、それ自体でもある程度塩基性担体に吸着されるが、酸化されて NO_x となることによって塩基性担体により吸着されやすくなると考えられる。そこで窒素酸化物吸着材の NO_x の吸着速度を向上させ、かつ NO_x の吸着量を増大させるためには、NO の酸化反応を促進することが有効である。

30

【0019】

Pt はきわめて酸化活性が高く、NO の酸化反応の促進に最適である。ところが Pt は、酸化白金となったり、他の元素で覆われたりすると酸化活性が低下してしまうという不具合がある。例えば一般的な白金錯塩水溶液などを用いて担持された Pt は、微細な原子状として担持されているため酸化されて PtO_2 などになりやすい。

【0020】

そこで本発明では、Pt を Pt コロイド薬液を用いて担持している。このようにして担持された Pt は、10～数千1000の原子が集まった粒径が 1～5 nm の比較的大きな粒子となって存在している。これにより金属状態を維持しやすいと考えられ、担持状態がより金属ライクとなるため NO と Pt との間の電子授受がより活発化されることによって NO の酸化活性がさらに向上する。

40

【0021】

また Pd には、 NO_x を吸着する特性があることが明らかとなった。したがって Pd を塩基性担体に担持することによって NO_x の吸着サイトが増え、 NO_x 吸着量が増大する。そこで本発明の窒素酸化物吸着材は、 ZrO_2 と、 ZrO_2 に担持された Pt 及び Pd とから構成されている。Pt は酸化能に優れるため、排ガス中の NO を酸化して NO_2 などの NO_x とする。この NO_x が ZrO_2 に吸着するとともに、Pd にも吸着するため、本発明の窒素酸化物吸着材は高い NO_x 吸着能を有している。

【0022】

50

PtによるNOの酸化とPdによるNO_xの吸着とをさらに効率よく行うためには、PtとPdとを近接担持することが望ましい。そこで、Pt及びPdはPt-Pd複合コロイド薬液を用いて担持することが考えられる。Pt-Pd複合コロイドでは、Ptの粒子の周りにPd粒子が複数個付着した状態のコロイド粒子となっているため、Pt-Pd複合コロイド薬液を用いて担持することによりPtとPdを近接担持することができ、これによりNO_x吸着能がさらに向上する。

【0023】

ところがPt-Pd複合コロイド薬液を用いて担持した場合には、PtがPdによって覆われた状態となっているため、PtによるNOの酸化活性が低下しNO_x吸着能が低下する懸念がある。そこで本発明の窒素酸化物吸着材では、PtをPtコロイド薬液を用いて担持するとともに、PdをPd塩薬液を用いて担持している。これによりPtはコロイドとして比較的大きな粒子で担持され、Pdは原子状の微細な状態で均一に担持されるので、Ptの周囲にPdが凝集して覆うような不具合がない。したがって金属ライクなPtの表出面積を大きくすることができ、Ptの酸化活性を高く維持したままPdのNO_x吸着活性を発現させることができる。

10

【0024】

塩基性担体としては、塩基性が高くNO_xの吸着特性に優れ、かつ吸着したNO_xをリッチスパイク時に放出しやすいZrO₂を用いる。またLa、K及びCaから選ばれる少なくとも一つの元素を含むZrO₂を用いれば、熱安定性が向上し耐久性が向上するとともに、NO_x吸着速度及びNO_x吸着量が一層向上する。

【0025】

このような元素の添加が効果的な原因は明らかではないが、この元素がZrO₂格子中に固溶して複合化され、それによってZrO₂表面が改質されて新たにNO_x吸着サイトが生成されるからであろうと考えられる。

20

【0026】

なおLa、K及びCaから選ばれる少なくとも一つの元素の含有量は、1～10モル%の範囲とすることが望ましい。含有量がこの範囲より少ないと熱安定性を保つのが困難であり、この範囲より多くなるとZrO₂のNO_x吸着サイトである水酸基を有効に利用できず、NO_xの吸着能が低下するとともにNO_x浄化能も低下する。

【0027】

貴金属コロイド薬液は、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールなどの水溶性高分子の水溶液中に水溶性貴金属塩とアルコールを混合して加熱し、高分子保護貴金属コロイドを形成することで調製することができる。この方法は高分子保護法と称されている。そして、この高分子保護貴金属コロイドの水溶液中に上記した塩基性担体粉末を分散させ、それを乾燥・焼成することで貴金属を比較的大きな粒子として担持することができる。また、静電効果を利用する方法、高分子鎖の担体への吸着を利用する方法などを用いて担持してもよい。

30

【0028】

Ptコロイド薬液を用いて担持されているPtの粒径としては、1～5nmの範囲とすることが好ましい。理論的には、粒径を1～5nmとすれば構成原子数は10～3000となる。Ptの粒径が1nmより小さいと原子状態に近くなり、Pdに覆われやすくなるためNO酸化活性の低下によりNO_xの吸着能が低下する。また粒径が5nmより大きくなると表面積が低下するため活性点が少なくなり、NO酸化活性の低下によりNO_xの吸着能が低下する。

40

【0029】

Pd塩薬液としては硝酸パラジウム、塩化パラジウムなどの酸性の薬液を用いることができる。なおPtをPtコロイド薬液を用いて担持し、PdをPd塩薬液を用いて担持する場合、その順序は問わない。なかでも、先ずPdを担持した後にPtを担持することが特に望ましい。このようにすれば、PtがPdによって覆われるのを確実に回避することができるので、特に高いNO_x吸着能が発現される。

【0030】

Ptの担持量は、塩基性担体120g当たり1～5gの範囲が好ましい。担持量がこれより少ないとNO酸化活性の低下によりNO_xの吸着能が低くなり、これより多く担持

50

しても効果が飽和するとともにコストアップとなる。またPdの担持量は、塩基性担体120g当たり0.5～2.5gの範囲が好ましい。担持量がこれより少ないとNO_x吸着活性の低下によりNO_xの吸着能が低くなり、これより多く担持しても効果が飽和するとともにコストアップとなる。

【0031】

そして本発明の窒素酸化物吸着材は、下記のような排ガス浄化方法に用いることができる。つまり本発明の窒素酸化物吸着材を先ず酸素過剰のリーン雰囲気中の排ガス中に配置して排ガス中のNO_xを吸着する。排ガス中のNOは、Ptの触媒作用により効率よく酸化されてNO_xとなり、塩基性担体及びPdに効率よく吸着される。したがって低温域においてもNO_xをよく吸着し、吸着速度が大きく吸着量も多い。このリーン雰囲気としては特に制限がないが、空燃比(A/F)を15～50として燃焼された排ガス雰囲気が適当である。

10

【0032】

続いて排ガス中の酸素濃度を一時的に低下させストイキ～リッチ雰囲気とすると、窒素酸化物吸着材に吸着されていたNO_xが放出され、放出されたNO_xは担持されている金属ライクなPtとPdの触媒作用により排ガス中のCO、HCなどと反応して還元浄化される。このストイキ～リッチ雰囲気も特に制限されないが、空燃比(A/F)を10～14程度として燃焼された排ガス雰囲気が適当である。また酸素濃度を一時的に低下させるリッチスパイクの時間あるいは頻度は、目的に応じて種々設定することができる。

【0033】

20

上記したように、本発明の窒素酸化物吸着材だけでも、NO_xを吸着して還元することが可能である。しかし、NO_xをさらに効率よく還元浄化するためには、本発明の窒素酸化物吸着材の下流側の排ガス流路に三元触媒又はNO_x吸蔵還元型触媒を配置することが望ましい。これにより窒素酸化物吸着材から放出されて窒素酸化物吸着材では還元しきれなかったNO_xを下流側の触媒で還元浄化することができ、ストイキ～リッチ雰囲気におけるNO_xの排出量を一層低減することができる。また下流側の触媒にNO_x吸蔵還元型触媒を用いれば、上記と同様にストイキ～リッチ雰囲気におけるNO_xの排出量を一層低減することができるとともに、排ガス中のNO_xが異常に多く窒素酸化物吸着材で吸着しきれなかったNO_xをNO_x吸蔵還元型触媒に吸蔵することができるので、酸素過剰のリーン雰囲気におけるNO_xの排出量も一層低減することができる。

30

【0034】

【実施例】

以下、参考例、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

【0035】

(参考例1)

水200gにPtCl₄(5H₂O)を2.1893gと、PdCl₃(3H₂O)を2.8418gとを混合した水溶液と、水200g数平均分子量25,000のポリビニルピロリドン5.74gを混合した水溶液とをそれぞれ調製し、両水溶液を混合後攪拌して均一な水溶液を調製した。この水溶液に200gのエタノールを加え、90℃で4時間環流してPt-Pd複合コロイド(Pt:50重量%、Pd:50重量%)薬液を得た。

40

【0036】

このPt-Pd複合コロイド薬液中に所定量のZrO₂粉末を投入し、200℃で約2時間攪拌して蒸発乾固させた。これを120℃で2時間乾燥後500℃で2時間焼成し、窒素酸化物吸着材粉末を得た。この窒素酸化物吸着材粉末では、ZrO₂の120gに対してPtが1g、Pdが1g担持されている。この粉末を65MPa×2分の条件でCIP成形し、それを粉砕して大きさ0.5～0.8mmのペレット状とした。

【0037】

(実施例1)

水200gとPtCl₄(5H₂O)4.3786gとを混合した水溶液と、水200gに数平均分子量25,000のポリビニルピロリドン5.74gを混合した水溶液とをそれぞれ調製し、両水溶液を混合後

50

攪拌して均一な水溶液を調製した。この水溶液に 100 g のエタノールを加え、90℃で4時間還流してPtコロイド薬液を得た。

【0038】

一方、所定量のZrO₂粉末を所定濃度の硝酸パラジウム水溶液の所定量中に投入し、200℃で約2時間攪拌して蒸発乾固させた。これを120℃で2時間乾燥後500℃で2時間焼成してPd/ZrO₂粉末を得た。

【0039】

次に、このPd/ZrO₂粉末を上記Ptコロイド薬液中に投入し、200℃で約2時間攪拌して蒸発乾固させた。これを120℃で2時間乾燥後500℃で2時間焼成して、さらにPtを担持した。この窒素酸化物吸着材粉末では、ZrO₂の120gに対してPtが1g担持され、Pdが1g担持されている。この粉末を65MPa×2分の条件でCIP成形し、それを粉砕して大きさ0.5～0.8mmのペレット状とした。

10

【0040】

(実施例2)

水200gとPtCl₄(5H₂O)4.3786gとを混合した水溶液と、水200gに数平均分子量25,000のポリビニルピロリドン5.74gを混合した水溶液とをそれぞれ調製し、両水溶液を混合後攪拌して均一な水溶液を調製した。この水溶液に100gのエタノールを加え、90℃で4時間還流してPtコロイド薬液を得た。

【0041】

20

硝酸パラジウム水溶液中にZrO₂粉末を投入後、約5分後にPtコロイド薬液を投入し、200℃で約2時間攪拌して蒸発乾固させた。これを120℃で2時間乾燥後500℃で2時間焼成し、窒素酸化物吸着材粉末を得た。この窒素酸化物吸着材粉末では、ZrO₂の120gに対してPtが1g、Pdが1g担持されている。この粉末を65MPa×2分の条件でCIP成形し、それを粉砕して大きさ0.5～0.8mmのペレット状とした。

【0042】

(比較例1)

水200gとPtCl₄(5H₂O)4.3786gとを混合した水溶液と、水200gに数平均分子量25,000のポリビニルピロリドン5.74gを混合した水溶液とをそれぞれ調製し、両水溶液を混合後攪拌して均一な水溶液を調製した。この水溶液に100gのエタノールを加え、90℃で4時間還流してPtコロイド薬液を得た。

30

【0043】

このPtコロイド薬液中にZrO₂粉末を投入し、200℃で約2時間攪拌して蒸発乾固させた。これを120℃で2時間乾燥後500℃で2時間焼成し、窒素酸化物吸着材粉末を得た。この窒素酸化物吸着材粉末では、ZrO₂の120gに対してPtが2g担持されている。この粉末を65MPa×2分の条件でCIP成形し、それを粉砕して大きさ0.5～0.8mmのペレット状とした。

【0044】

(比較例2)

40

水200gにPtCl₄(5H₂O)2.1893gと、RhCl₃(3H₂O)2.5597gとを混合した水溶液と、水200gに数平均分子量25,000のポリビニルピロリドン5.74gを混合した水溶液とをそれぞれ調製し、両水溶液を混合後攪拌して均一な水溶液を調製した。この水溶液に100gのエタノールを加え、90℃で4時間環流してPt-Rh複合コロイド(Pt:50重量%、Rh:50重量%)薬液を得た。

【0045】

このPt-Rh複合コロイド薬液中にZrO₂粉末を投入し、200℃で約2時間攪拌して蒸発乾固させた。これを110℃で2時間乾燥後500℃で2時間焼成し、窒素酸化物吸着材粉末を得た。この窒素酸化物吸着材粉末では、ZrO₂の120gに対し

50

てPtが1g、Rhが1g担持されている。この粉末を65MPa×2分の条件でCIP成形し、それを粉砕して大きさ0.5～0.8mmのペレット状とした。

【0046】

<試験・評価>

それぞれの窒素酸化物吸着材を評価装置に配置し、図1に示す条件でNO吸着量をそれぞれ測定した。まずN₂ガス雰囲気にて昇温速度17.5℃/分で室温から450℃まで加熱し、450℃で10分間保持する。その後100℃まで冷却し、表1に示すモデルガスを流して100℃で30分間NOを吸着させる。モデルガスの流量は7L/分である。その後昇温速度17.5℃/分で450℃まで加熱し、450℃で10分間保持する。そして出ガス中のNO_x濃度を連続的に測定し、NO吸着量を求めた。それぞれの結果を図2に示す。

10

【0047】

窒素酸化物吸着材にNOが飽和吸着すると、その後NOはPt上でNO_x (x>1)となった後吸着されずに素通りする。したがって、その時の入りガス(NO)と出ガス(NO+NO_x)の差を、NO酸化活性の指標とすることができる。

【0048】

【表1】

ガス種	NO (ppm)	O ₂ (%)	CO (%)	H ₂ O (%)	N ₂
濃度	600	10	6.7	3	残部

20

【0049】

図2より、各実施例の窒素酸化物吸着材は比較例1に比べてNO吸着量が多く、これはPtを複合コロイド薬液として担持するとともに、Ptに加えてPdをさらに担持したことに起因する効果であることが明らかである。

【0050】

また参考例及び実施例を比較すると、参考例1より実施例1の方がNO吸着量が多く、PdをPt-Pd複合コロイド薬液を用いて担持するより硝酸パラジウム薬液を用いて担持する方が

30

【0051】

また実施例2では、同じ原料を用いて得られた実施例1よりもNO吸着量が少ないが、これは実施例2ではPtとPdを同時に担持したためにPtがPdによって覆われてNO酸化活性が低下したためと考えられる。したがってまず硝酸パラジウム薬液を用いてPdを担持し、その後Ptコロイド薬液を用いてPtを担持するのが最適であることが明らかである。

【0052】

さらに比較例2のPt-Rh系の窒素酸化物吸着材では、PtとRhを共に複合コロイド薬液を用いて担持しているにも関わらず比較例1よりもNO吸着量が少なく、実施例1のPt-Pd系ほどの活性は到底得られない。これから、Rhは全く効果がなく、Pdが特

40

【0053】

【発明の効果】

すなわち本発明の窒素酸化物吸着材によれば、低温域におけるNO_x吸着量が多く、NO_x吸着能に優れている。したがって本発明の窒素酸化物吸着材を自動車の排ガス系に用いれば、低温域におけるNO_xの排出を一層抑制することができ、NO_x浄化率も向上する。

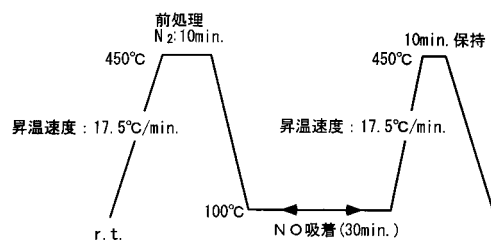
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例における試験に用いた温度条件を示すタイムチャートである。

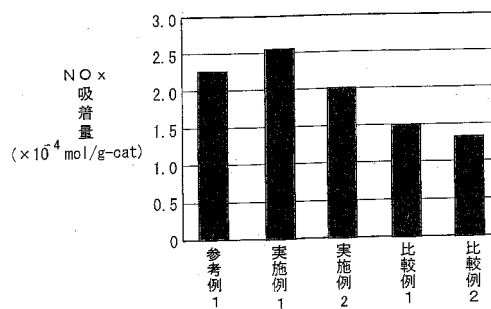
50

【図 2】 参考例、実施例及び比較例の窒素酸化物吸着材のNO吸着量を示すグラフである。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

B 0 1 J 23/44

B 0 1 D 53/34 1 2 9 A

F 0 1 N 3/08

B 0 1 D 53/36 B

F 0 1 N 3/28

(56)参考文献 国際公開第99/032223 (WO, A1)

特開平07-088363 (JP, A)

特開平10-156145 (JP, A)

特開2000-230414 (JP, A)

特開2001-259416 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

B01J 20/06

B01D 53/56

B01D 53/81

B01D 53/86

B01J 23/42

B01J 23/44

F01N 3/08

F01N 3/28