

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-515674
(P2017-515674A)

(43) 公表日 平成29年6月15日(2017.6.15)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)	
B01J 29/76 (2006.01)	B01J 29/76	A	3G091
B01J 35/04 (2006.01)	B01J 35/04	301N	3G190
B01J 37/30 (2006.01)	B01J 37/30		4D148
B01J 35/10 (2006.01)	B01J 35/10	301F	4G169
B01D 53/94 (2006.01)	B01D 53/94	222	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-501521 (P2017-501521)	(71) 出願人	590004718 ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミテッド、カンパニー JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY イギリス国ロンドン、ファリドン、ストリート、25、フィフス、フロア
(86) (22) 出願日	平成27年3月27日 (2015.3.27)	(74) 代理人	110002077 園田・小林特許業務法人
(85) 翻訳文提出日	平成28年11月17日 (2016.11.17)	(72) 発明者	バウアー、ユルゲン ドイツ国 96215 リヒテンフェルス、ビュルガーマイスター・シュタイナーシュトラーーゼ 4
(86) 國際出願番号	PCT/GB2015/050947		
(87) 國際公開番号	W02015/145178		
(87) 國際公開日	平成27年10月1日 (2015.10.1)		
(31) 優先権主張番号	102014205783.3		
(32) 優先日	平成26年3月27日 (2014.3.27)		
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		

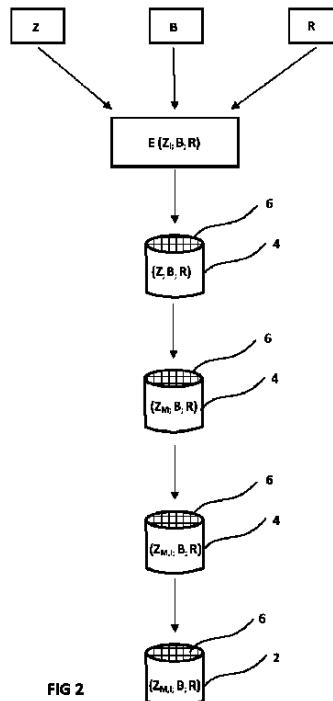
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】窒素の酸化物を還元するためのSCR法及び同法のための触媒の製造方法

(57) 【要約】

選択的触媒還元 (SCR) により内燃機関の排気ガス中の窒素酸化物を還元する方法であって、アンモニア及び酸素も含有する排気ガスを、触媒 (2) を含む触媒コンバーターと接触させることを含み、前記触媒は、4面体の基本的構築ブロック 8 つからなる最大開環を有する、少なくとも一つの結晶質小孔モレキュラーシーブの触媒的に活性な成分 (ZM, I) を含み、前記結晶質小孔モレキュラーシーブの触媒的に活性な成分 (ZM, I) はメソ細孔を有する、方法。

【選択図】図 2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

選択的触媒還元 (SCR) により内燃機関の排気ガス中の窒素酸化物を還元する方法であって、アンモニア及び酸素も含有する排気ガスを、触媒 (2) を含む触媒コンバーターと接触させることを含み、前記触媒は、4面体の基本的構築ブロック 8つからなる最大開環を有する、少なくとも一つの結晶質小孔モレキュラーシーブの触媒的に活性な成分 ($Z_{M,I}$) を含み、前記結晶質小孔モレキュラーシーブの触媒的に活性な成分 ($Z_{M,I}$) はメソ細孔を有する、方法。

【請求項 2】

少なくとも一つの結晶質小孔性の触媒的に活性な成分が、アルミノシリケートゼオライト、シリコアルミノホスフェートモレキュラーシーブ又はアルミノホスフェートモレキュラーシーブ ($Z_{M,I}$) である、請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 3】

モレキュラーシーブが促進剤金属を含む、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

結晶質モレキュラーシーブが促進剤金属によりイオン交換されている、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

促進剤金属が鉄又は銅である、請求項 3 又は 4 に記載の方法。

【請求項 6】

結晶質モレキュラーシーブが、フレームワーク構造CHA、AEI、ERI又はAFXのうちの一又は複数である、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。 20

【請求項 7】

無機結合剤成分 (B, B_A) を含む、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

無機結合剤成分 (B, B_A) が、孔幅 2 ~ 50 nm のメソ多孔性又は 50 nm を上回る孔幅のマクロ多孔性を有する多孔性粒子を含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

無機結合剤成分 (B_A) が触媒的に活性化されている、請求項 7 又は 8 に記載の方法。

【請求項 10】

無機結合剤成分 (B_A) が、触媒的に活性な層でコーティングされているか又は粒子形態を保持しながらゼオライトフレームワーク構造に変換されている粒子を含む、請求項 9 に記載の方法。 30

【請求項 11】

押出成形された触媒の形態の、又は触媒がウォッシュコートとして触媒的に不活性な押出成形された担体上に存在する、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

押出成形された触媒が、ハニカム触媒又はウォールフロー型フィルターの形態である、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

結晶質小孔モレキュラーシーブの触媒的に活性な成分 ($Z_{M,I}$) の割合が、最終的に組み立てられ、焼結されたセラミック製触媒本体の全体の重量に基づき、50 から 95 wt % の範囲である、請求項 11 又は 12 に記載の方法。 40

【請求項 14】

請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の方法に使用される触媒 (2) を備える押出成形体の製造方法であって、前記触媒が少なくとも一つの結晶質小孔モレキュラーシーブの触媒的に活性な成分 ($Z_{M,I}$) を含み、且つ 4 面体の基本的構築ブロック 8 つからなる最大開環を有し、前記結晶質小孔モレキュラーシーブの触媒的に活性な成分 ($Z_{M,I}$) はメソ細孔を含み、本方法は、少なくとも一つの結晶質小孔モレキュラーシーブの触媒的に活性な成分 ($Z_{M,I}$) を含み、且つ 4 面体の基本的構築ブロック 8 つからなる開環を 50

有する押出成形可能な組成物を調製すること、この押出成形可能な組成物を成形体に押出成形すること、及び成形体中の少なくとも一つの結晶質小孔モレキュラーシーブに、アルカリ処理によりメソ細孔を導入することを含む方法。

【請求項 1 5】

メソ細孔の導入に続いて、触媒的に活性な促進剤金属イオンを結晶質小孔モレキュラーシーブ成分に導入することにより、触媒的に活性なセルを形成する、請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 6】

メソ細孔の導入に続いて、モレキュラーシーブを、直接的に金属イオン交換するか、又は金属イオン交換が行われる前にまず中間形態に変換する、請求項 1 5 に記載の方法。

10

【請求項 1 7】

促進剤金属が鉄又は銅である、請求項 1 5 又は 1 6 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、選択的触媒還元 (S C R) により内燃機関の排気ガス中の窒化酸化物を還元する方法であって、アンモニア及び酸素も含有する排気ガスを、触媒を含む触媒コンバーターに接触させることを含む方法と、更にはこのような使用のための触媒を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

固定式及び移動式燃焼システム両方（具体的には自動車）の排気ガス中における窒素酸化物レベルの低下は、選択的触媒還元 (S C R) の既知の方法を使用して達成される。これは、アンモニア及び酸素の存在下において窒素酸化物を窒素へ還元することを伴う。原理上、この反応を加速させるための様々な種類の触媒及びシステムが既知である。特に自動車の移動式用途のために比較的最近注目されている触媒の一分類は、結晶質モレキュラーシーブに基づく触媒、具体的にはゼオライトベースの触媒コンバーターの分類である。ここで特に注目に値する触媒的に活性な成分は、鉄交換又は銅交換ゼオライトを含む。

20

【0 0 0 3】

モレキュラーシーブ、具体的にはゼオライトは、体積に対して高いミクロ多孔性を有する特異的な形態を有し、その結果比較的大きな表面積を有するので、コンパクトな設置に適している。触媒活性は、銅又は鉄イオンの取り込みにより得られる。

30

【0 0 0 4】

自動車に今日使用されている触媒コンバーターは、通常は不活性のセラミック基材、特にハニカムセラミック基材にコーティングされた触媒ウォッシュコートである。

或いは、近代的な触媒コンバーターは、典型的にはハニカム体の形態の、押出成形されたセラミック製触媒とすることができます。運転時には、浄化される排気ガスは、コーティングされた基材又は押出成形された触媒本体のチャネルを通って流れる。

【0 0 0 5】

ここで、いわゆる全活性 (a l l - a c t i v e) 押出成形物と、「ウォッシュコート」として知られるコーティングされた担体との基本的な区別をつける。全活性押出成形物の場合、押出成形された本体は触媒的に活性な触媒材料からなり、これは触媒の個々のチャネル壁全体が触媒的に活性な材料から形成されていることを意味する。ウォッシュコートの場合、触媒的に不活性な押出成形された担体本体が、実際に触媒的に活性な材料でコーティングされている。これは通常、押出成形された担体本体を、触媒材料を含む懸濁液中に浸すことにより行われる。

40

【0 0 0 6】

押出成形された触媒本体を製造するために、一般に、セラミック製の押出成形組成物は、押出成形プロセスのために適切に設定されたレオロジー特性を備える。この押出成形化合物はプラスチック（即ち容易に成形されるか又は変形可能な）材料である。所望のレオ

50

ロジー特性を設定するために、典型的には結合剤又は添加剤が押出成形化合物に添加される。

【0007】

全活性押出成形物の場合、触媒的に活性な成分が押出成形組成物中に存在する。従来の触媒は、例えば二酸化チタン／五酸化バナジウムシステムに基づいており、結合剤の割合は、典型的には数重量パーセント、例えば2から8 w t %の範囲内である。

【0008】

しかしながら、ゼオライトが触媒的に活性な成分として使用される場合、ゼオライトの押出成形が比較的困難であることから、押出成形が困難となる。また、もう一つの問題が、ゼオライトベースの触媒システムの機械的安定性の低下にも見られる。この観点から、押出成形に適したレオロジー特性を設定するため、更には十分な機械的安定性を達成するために、二酸化チタン／五酸化バナジウムシステムと比較した場合、もっと高い割合で結合剤を使用することが必要である。

【0009】

しかしながらこの結果、触媒的に活性な成分の量が触媒全体に対して全体的に低下し、結合剤の割合が増加する結果、全体として単位体積当たりの特定の触媒活性が低下する。

【0010】

本明細書において用語「結合剤」は、概して、焼結工程後、最終的に得られるセラミック触媒に強度と安定性を付与する成分を指す。この結合剤は特に、触媒的に活性な成分への焼結ブリッジを形成するか、又はこれら成分間に機械的係合をもたらす。

【0011】

触媒に関して、基本的な目標は、最大の触媒活性、即ち可能な限り高いNO_x変換レベルである。この目的にとって重要なのは、触媒的に活性な材料と浄化対象の排気ガスとの間の極めて効率的な接触である。触媒的変換は、排気ガスが流れる特定のフローチャネルの壁の表面近傍領域において行われることが重要である。結果として、特に押出成形された本体の全体が触媒活性材料からなる全活性押出成形ハニカム触媒の場合、触媒材料の比較的大きな体積領域がNO_x変換のために利用されないままとなる。

【0012】

結晶質モレキュラーシーブ、具体的にはゼオライトが触媒的に活性な成分として使用される場合、これら成分の多孔性は、表面近傍に極めて大きな利用可能な触媒表面積があることを意味する。特にいわゆる小孔ゼオライトの場合、但し特に、例えば高結晶サイズ(μmの範囲)との組み合わせにおいて、浄化のための排気ガスがゼオライトの低部体積領域(lower-lying volume regions)に到達することが更に困難である。

【0013】

通常、モレキュラーシーブは、いわゆる小孔、中孔、大孔、及び巨大孔に分類される。このような分類は、外側から気体分子に到達可能な孔幅により、孔に基づいて行われる。この孔幅は、モレキュラーシーブの環構造の開環の直径により規定される。適切な結晶質モレキュラーシーブは、モレキュラーシーブ、例えばゼオライトの通常は4面体の基本的な構築ブロックからなる環構造により形成及び画定された、開いた孔又は孔チャネルを有する。「小孔」は、最大開環が、そのような基本的構築ブロック8つからなる環により形成される孔構造を指す。「中孔」及び「大孔」は、最大開環が、それぞれ10から12の基本的構築ブロックからなる環により形成される孔構造を指す。巨大孔は、12を上回る基本的構築ブロックにより形成される開環を有する。現在知られているゼオライトでは、最大環サイズは24の基本的構築ブロックを有する環構造にある。8ブロック環の場合、即ち小孔ゼオライトの場合の孔幅は、典型的にはわずか約0.3nmであり、中孔ゼオライトの場合は約0.5nmである。

【発明の概要】

【0014】

これに基づき、本発明が取り組む課題は、内燃機関の排気ガス中の窒素酸化物を、良好な触媒活性を有するモレキュラーシーブに基づいて、触媒、特に押出成形されたSCR触

10

20

30

40

50

媒を用いた選択的触媒還元（S C R）により還元する方法を特定することである。

【0015】

この課題は、請求項1の特徴を有する方法により本発明に従って解決される。触媒は、特に窒素酸化物のレベルを低下させるためのS C R触媒の形態をとる。この触媒は、少なくとも一つの小孔性、ミクロ多孔性の触媒的に活性な成分を有する。この触媒的に活性な小孔成分は、特異的なアルカリ性後処理により導入されるメソ細孔を含む。

【0016】

4面体の基本的構築ブロック8つからなる最大開環及びアルカリ処理により導入されるメソ細孔を有する、結晶質小孔モレキュラーシーブの触媒的に活性な成分（Z M, I）を作製する方法は、米国特許出願公開第2012/0258852号、同第2011/0118107号及び同第2013/0299389号（これらの内容全体が参照により本明細書に包含される）といった先行技術に既知である。

10

【0017】

本明細書においてメソ細孔は、I U P A C（国際純正・応用化学連合）の表記法に従い、2から50nmの範囲の孔幅を有する孔と理解される。触媒的に活性な成分は、元の状態で、即ちメソ細孔の導入前は、ミクロ多孔性である成分である。したがって、この成分は、最大8つの基本的構築ブロックを含む開環により規定される幅を有する孔を含む孔構造を有する。この場合の孔構造は、（I U P A Cの表記法によれば）ミクロ多孔性であり、したがって孔径は2nm未満である。

20

【0018】

原則的には、小孔性孔構造だけでなく、ミクロ多孔性成分はもっと大きな孔構造、即ち中孔又は大孔構造を有してもよい。しかしながら、好ましくは、小孔成分は、孔構造全体が8以下のブロックの環孔のみから形成される成分を意味する。処理の結果としてのみメソ細孔が導入され、このメソ細孔は、ミクロ孔の孔幅と比較して大きな孔幅を有するいわゆる「フローチャネル」を形成し、触媒的に活性な成分の下層中への拡散を含め、浄化対象の排気ガスの拡散を確実に改善する。したがって、この対処法の結果として、利用される触媒的に活性な成分の体積領域が増大し、それにより触媒活性全体が向上する。

20

【0019】

更には、浄化対象の排気ガスによる触媒内部の活性セルへの到達可能性が結果として向上することに加えて、NH₃の吸収及び貯蔵の改善も可能となる。ここで貯蔵は、纖維状態下において、即ち負荷が変化する内燃機関の場合、特に重要である。

30

【0020】

元の状態では、小孔成分は概ね、数μmから数十μmの範囲のサイズを有する粒子を含む粉末からなる。この場合、個々の粒子はミクロ多孔性を呈し、その最大孔幅は最大でも約1nmである。

【0021】

メソ細孔は、小孔成分のミクロ多孔性結晶のアルカリ性後処理により導入される。メソ細孔の導入手順の一例は以下の通りである。

【0022】

開始ゼオライト（Na形態、H形態又はイオン交換済みのCu形態）を、固体／液体比が0.05g/mlで温度が60の0.2MのNaOH溶液に1時間懸濁し、次いで濾過し、脱イオン化水で洗浄し、室温で12時間乾燥する。触媒的に活性な形態を得るため、このアルカリ処理に続いて更なる処理工程（例えば、アンモニア交換、銅交換など）を実施する。

40

【0023】

小孔性の触媒的に活性な成分は、具体的には結晶質モレキュラーシーブ、好ましくはゼオライトを含む。本明細書において用語「結晶質モレキュラーシーブ」は、特に狭義のゼオライト、即ち結晶質アルミニノシリケートを指す。

結晶質モレキュラーシーブは、アルミニノシリケートではなく、Structure Commission of the International Zeolite As

50

s o c i a t i o n (I Z A - S c) のゼオライトアトラスから明らかであるゼオライトフレームワーク構造を有する他のモレキュラーシーブも含む。これは、特にシリコアルミニノホスフェート (S A P O) 、さもなくばアルミニノホスフェート (A L P O) に関し、これらも上記ゼオライトアトラスに含まれる。

【 0 0 2 4 】

好ましくは、モレキュラーシーブは通常金属活性剤（促進剤）を含む。これは特に、銅又は鉄、さもなくばセリウム、又はこれらの混合物である。具体的には、モレキュラーシーブは一つのモレキュラーシーブ、具体的にはゼオライトであり、これはこの種の金属イオンで交換されている。したがって金属イオンがフレームワーク構造中に取り込まれているイオン交換モレキュラーシーブの代替として、これら金属活性剤がフレームワーク構造に取り込まれておらず、したがって、例えばモレキュラーシーブに化合物を含有する溶液を含浸させた結果として、モレキュラーシーブの個々のチャネル内にいわゆる「遊離」金属又は金属化合物（例えば金属酸化物）として存在する可能性も存在する。別の可能性は、イオン交換金属と遊離金属化合物をモレキュラーシーブ内において組み合わせることである。

10

【 0 0 2 5 】

触媒的に活性な金属イオンで交換されたこの種の金属シーブの触媒活性は特に良好である。小孔モレキュラーシーブにメソ細孔を導入することの特定の利点の一つは、メソ細孔によりやはり比較的容易に体積中へ貫通することができるため、イオン交換、即ちモレキュラーシーブのフレーム構造中への金属イオンのインターラーニングが向上することである。これは、銅イオンと比較して大きな直径を有し、したがって小孔モレキュラーシーブのフレームワーク構造中にほとんど導入することのできない鉄イオンについて特に言えることである。

20

【 0 0 2 6 】

これに代えて又はこれと組み合わせて、小孔モレキュラーシーブとして有効に使用されるのは、フレームワークタイプ C H A 、 A E I 、 A F X 又は E R I を有するモレキュラーシーブである。これらフレームワークタイプは、最大で 8 つの基本的構築ブロックを有する開環を有する。これに加えて又は代えて、フレームワークタイプ A F R 又は A F S を有するゼオライトの使用も好ましい。

30

これらのタイプ、並びに 8 ブロック式環構造も、大きな孔開口を有している。

【 0 0 2 7 】

ここでのモレキュラーシーブ、具体的にはゼオライトへの言及は、通常 S t r u c t u r e C o m m i s s i o n o f t h e I n t e r n a t i o n a l Z e o l i t e A s s o c i a t i o n (I Z A - S C) のゼオライトアトラスによるモレキュラーシーブへの言及と理解されたい。本明細書において使用される命名法は、このゼオライトアトラスに使用される命名法に回帰する。

【 0 0 2 8 】

小孔性の触媒的に活性な成分の割合は、最終的に組み立てられて焼結されたセラミック触媒本体の全重量に基づき、好ましくは 50 から 95 w t % の範囲に含まれる。

40

【 0 0 2 9 】

加えて、触媒は、有益には、無機結合剤成分を有する。この成分は、一つには、それが焼結プロセス後に確実に機械的にロバストな触媒となるために、ゼオライト粒子間の結合リンクとして機能する。更に、結合剤成分により、押出成形される触媒の場合に有効な押出可能性が得られる。

【 0 0 3 0 】

この無機結合剤成分の割合は、好ましくは 5 から 50 、具体的には 10 から 35 w t % の範囲内である。活性成分、具体的にはゼオライト、及び結合剤の割合以外に、残りの成分、例えば、纖維又は他の押出成形補助剤なども存在しうるが、このような成分の割合は好ましくは 10 w t % 以下である。

【 0 0 3 1 】

50

触媒の例示的成分は、例えば以下の通りである。

成分	割合 (w t %)
Cuイオン交換CHAゼオライト	60
Al ₂ O ₃ 及び粘土	31
ガラス纖維	9

【0032】

10

比較的高い無機結合剤の割合の効果は、特に、有効な押出可能性を可能にすることとともに、高い強度を生むことである。このように無機結合剤の割合が比較的高いという観点から、更に触媒活性を維持するために、有用な展開において、元の状態では触媒的に不活性である無機結合剤成分は、触媒的に活性化される。元の状態では、結合剤成分は、触媒的活性を有さない粉末粒子からなる。特別な処理により、これら粒子は触媒活性を付与され、それにより触媒の活性全体に寄与する。

【0033】

20

このために、第1の好ましい実施態様によれば、個々の粒子は、触媒的に活性なコーティングを備える。これに代えて又は加えて、触媒活性は、粉末粒子からなるフレームワーク構造の、粒子形態を保持したままの、ゼオライトフレームワーク構造への少なくとも部分的な変換によっても獲得される。ここで、「粒子形態を保持したままの」とは、ナノ構造の範囲、即ち最大でも1nmの範囲の変化のみが起こり、例えば基礎的な粒子形態又は粒子のメソ多孔性若しくはマクロ多孔性といった、もっと大きな構造が保持されることを意味する。

【0034】

30

結合剤成分の粒子は、通常多孔性であり、特に2~50nmの孔幅(メソ多孔性)又は50nmを上回る孔幅(マクロ多孔性)を有するメソ多孔性又はマクロ多孔性を有する。ゼオライト中に導入されるメソ細孔と同様に、結合剤成分の多孔性粒子は、触媒の下層中の移動を含む、浄化対象排気ガスの有効物質移動をもたらす。

【0035】

40

触媒的に活性化された結合剤粒子の触媒コンバーターへの使用は、本出願人により同時に出願されたドイツ国特許出願DE 10 2014 205 760.4(発明の名称「Process for producing a catalyst and catalyst」)に記載されている。この出願をここで完全に参照し、その開示内容を本明細書に包含する。

【0036】

結合剤成分の粒子は、特に粘土鉱物であるか、さもなくば珪藻土若しくはシリカである。珪藻土は、その高い多孔性により特に適性であるとして浮上した。珪藻土も、特にゼオライトへの少なくとも部分的な変換のために利用される。良好な触媒活性を有するイオン交換ゼオライト、具体的には鉄交換又は銅交換ゼオライトを得るために、ゼオライトへの変換に続いて、好ましくは更に金属イオン交換も実施される。

【0037】

適切であるとして浮上した別の材料は、無機ピラーにより感覚を空けて配置される粘土層を特徴とする柱状粘土鉱物である。触媒活性のために、個々の粘土層の間の隙間に触媒的に活性な中央部が導入されることが好ましい。

【0038】

50

触媒は、好ましくは、押出成形された触媒、具体的にはハニカム触媒の形態である。したがって、その製造のために、様々な触媒成分を含む、押出成形可能なペースト状触媒材料が手供され、この材料から、触媒本体、具体的にはハニカム体が押出成形により形成されて、その後乾燥及び焼結される。

【0039】

一変形例によれば、この触媒本体は、触媒的に活性なコーティングでコーティングされ、これは押出成形された本体と同じでも、異なっていてもよい。この種のコーティングは、D E 1 0 2 0 1 2 2 1 3 6 3 9 A 1 (この内容全体が参照により本明細書に包含される)に明らかにしたように、例えば、ウォッシュコートコーティングとして適用される。具体的には、問題となる触媒は、押出成形されたS C Rハニカム触媒である。代替的な一実施態様によれば、コーティングは適用されない。

【0040】

好みの一実施態様では、押出成形された触媒、具体的には押出成形されたハニカム触媒は、いわゆるウォールフロー型フィルターの形態をとり、この場合、運転中に排気ガスは多孔性壁を通って流れる。これとは異なり、フロースルーモノリス(同様にセラミック製ハニカム触媒の形態を取ることが多い)は、排気ガスのフローチャネルにより長手方向に広がる触媒本体を有する。ウォールフロー型フィルターへの発展は、多孔性の適切な調整により達成される。この種のウォールフロー型フィルターは、例えば、D E 1 0 2 0 1 1 0 1 0 1 0 6 A 1 に記載されている(この内容全体が参照により本明細書に包含される)。

10

【0041】

触媒は、好みは、S C R触媒の形態を取り、したがって所望のd e N O x反応のための触媒活性を有する。

20

【0042】

しかしながら、本明細書に記載される概念は、S C R触媒のための使用に制限されない。この概念は、原則的に、触媒活性の向上を目的とする、すべての種類の触媒コンバーターに適している。

30

【0043】

具体的には、触媒は、例えば、いわゆる炭化水素トラップと呼ばれる、具体的には追加の触媒コーティングを含まない触媒を構成する。この種の触媒コンバーターは、それらの炭化水素のための貯蔵能力のために、コールドスタート触媒とも呼ばれ、内燃機関の始動期間の間に排気ガス中のH Cの割合を制御する。このようなコールドスタート触媒は、例えば国際公開第2 0 1 2 / 1 6 6 8 6 8号に記載されている(この内容全体が参照により本明細書に包含される)。この種の触媒は、特に、結晶質モレキュラーシープを有する押出成形されたハニカム触媒の形態、特にこの種のモレキュラーシープと貴金属(例えば具体的にはパラジウム(P d))との混合物の形態も取る。この場合、貴金属は、卑金属と共にゼオライトに添加されてもよい。研究により、パラジウムを含浸させた、特に鉄を含まない結晶質モレキュラーシープは、同様にコールドスタート触媒の所望の特性を呈することが示されている。このようなコールドスタート触媒の一つは、例えば、良好なN O x貯蔵能及び比較的低温でのN₂に対する高い選択性での変換能、低温での良好な貯蔵能及び炭化水素の変換、並びに改善された一酸化炭素酸化活性を示す。

30

【0044】

このような好みはコーティングを有さない、炭化水素トラップの形態の押出成形触媒の別の態様では、触媒は、コーティングされた、炭化水素トラップの品質を有する押出成形ハニカム触媒の形態を取る。この場合の触媒は、好みは、例えばH⁺形態、具体的には「金属化されていない(unmetallized)」(即ち金属活性剤を含まない)、結晶質モレキュラーシープを有する。別の態様では、結晶質モレキュラーシープはパラジウム及び/又は銀を含む。この変形例では、この種の押出成形されたハニカム体は、具体的にはディーゼル酸化触媒又は三元触媒の形成のために触媒的に活性なコーティングを施されるか、又はウォールフロー型フィルターへの変換がなされており、続いている触媒化ストフィルター(C S F)に変換するために(ディーゼル酸化触媒と同様に)酸化触媒でコーティングされる。三元触媒の一例は、国際公開第2 0 1 1 / 0 9 2 5 1 7号(この内容全体が参照により本明細書に包含される)に開示されており、押出成形されたディーゼル酸化触媒の一例と、更には押出成形された触媒化ストフィルターの一例

40

50

が、例えば国際公開第2011/092519（この内容全体が参照により本明細書に包含される）に開示されている。

【0045】

更に、触媒は、プレート型触媒、又は例えば押出成形ペレットの形態、若しくは他の何らかの形態の、バルク材料の形態を取ることもできる。

【0046】

メソ細孔の導入により処理される小孔性の触媒的に活性な成分の他に、原則的には触媒系の一部として存在する更なる触媒的に活性な成分があつてもよい。その場合問題となる系は、好ましくは、卑金属をベースとする非ゼオライト系である。

【0047】

第1の変形例によれば、この場合の触媒はチタン-バナジウム系触媒であり、バナジウムが触媒的に活性な成分である。全体として、種々の変形例において、異なるチタン-バナジウム系が使用される。特に、二酸化チタン(TiO_2)と五酸化バナジウム(V_2O_5)の混合物を含む酸化物系が使用される。別の態様では、チタン-バナジウム系は、特に鉄バナデート($FeVO_4$)及び/又は鉄-アルミニウムバナデート($Fe_{0.8}Al_{0.2}VO_4$)を含む、バナジウム-鉄化合物を触媒的に活性な成分として含む。このような構成は、国際公開第2014/027207号に開示されている（この内容全体が参照により本明細書に包含される）。

【0048】

酸化物系の場合、具体的には、チタン-バナジウム-タングステン系、チタン-バナジウム-タングステン-シリコン系、チタン-バナジウム-シリコン系が存在する。バナジウム-鉄化合物を含む第2の群の場合、これらはチタン-バナジウム-タングステン-鉄系、チタン-バナジウム-タングステン-シリコン-鉄系又はチタン-バナジウム-シリコン-鉄系である。

【0049】

この場合、チタン/バナジウムの重量比(Ti/V)は、通常35から90の範囲内である。酸化物チタン-バナジウム系の場合、酸化チタンと五酸化バナジウムの重量比(TiO_2/V_2O_5)は、典型的には20から60の範囲内である。

【0050】

卑金属ベースの触媒システムの第2の変形例によれば、酸化タングステン-酸化セリウム系又は安定化酸化タングステン-酸化セリウム系(WO_3/CeO_2)が触媒系に使用される。安定化タングステン/セリウム系は、具体的にはCe-ジルコニウム混合酸化物を含有するジルコニウム-安定化系である。本明細書においては、遷移金属、具体的にはこの種の担体材料に分散された鉄が好ましい。使用される遷移金属は、具体的にはCr、Ce、Mn、Fe、Co、Ni、W及びCuからなる群より選択され、特にFe、W、Ce及びCuからなる群より選択される。

【0051】

触媒系は、特に国際公開第2009/001131号（この内容全体が参照により本明細書に包含される）の図3に関連して記載されているように、具体的にはFe-W/CeO₂又はFe-W/CeZrO₂系を含む。この場合触媒中の遷移金属の割合は、例えば、触媒の総重量に基づき例えば0.5~20wt%の範囲である。

【0052】

問題は更に、請求項14の特徴を有する触媒製造方法により、本発明に従って解決される。触媒に関連して列挙される利点及び好ましい実施態様を、本方法に準用してもよい。

【0053】

この場合好ましい一実施態様によれば、第1の工程では、小孔成分、即ち具体的には小孔ゼオライトに導入されるメソ細孔が提供され、必ずその後で、フレームワーク構造中にイオン交換により導入される触媒的に活性な金属イオン、具体的には銅イオン若しくは鉄イオンが提供されて、触媒的に活性なセルが形成される。イオン交換手順に先立つメソ細孔の形成は、その後のイオン交換手順を促進及び簡略化し、金属イオンのインターカレー

10

20

30

40

50

ションを改善し、均一性を高めるため、触媒活性を向上させる。

【0054】

金属イオン交換ゼオライトの製造においては、通常、複数の製造工程が実施される。ゼオライトの合成では、すべてのアルカリ開始形態の一つ目(Na^+ 形態)が得られ、ここで Na^+ イオンは格子構造に取り込まれる。ゼオライトは通常、次に中間段階へ、いわゆるアンモニア形態(NH_4^+)へと、又は続く更なる温度処理(か焼)により H^+ 形態へと変換され、それに続いて例えば銅イオン若しくは鉄イオンによるイオン交換が行われる。

【0055】

メソ多孔性を導入するためのアルカリ処理では、アンモニウム又は H^+ 形態が、変換により少なくとも部分的に Na^+ 開始形態に戻される。銅イオン若しくは鉄イオンの導入のために、第1の好ましい実施態様によれば、ゼオライトはまず、メソ多孔性の導入後、アンモニウム形態若しくは H^+ 形態に変換され、その後続いて銅又は鉄イオン交換が実行される。

10

【0056】

しかしながら、研究により、 Na^+ 開始形態のナトリウマイオンと銅金属若しくは鉄イオンとの直接的なイオン交換の方がよいことが示された。したがって、第2の変形例では、アンモニウム形態若しくは H^+ 形態を生成する中間段階は好ましくは省略され、触媒的に活性な金属イオンによる金属イオン交換は、メソ細孔の導入の後に、アンモニウム形態若しくは H^+ 形態への変換を挟むことなく直接実行される。

20

【0057】

Na^+ 初期形態の変換を、早ければゼオライト開始粉末を提供する間に止めることが有用である。これにより、製造コストを削減することができる。

【0058】

本方法の有用な実施態様では、成形可能な触媒材料が、具体的には押出成形化合物としてはじめに提供される。この化合物からは、成形体、具体的には、浄化される排気ガスのフローチャネルを有する押出成形ハニカム体が続いて形成される。この成形体が形成された後でのみ、メソ細孔が小孔ゼオライトに導入される。この場合の特定の利点は、結果として、メソ細孔が既に優先配向を有し、フローチャネルと触媒材料の間の境界面により触媒材料の体積中に方向付けられていることと考えられる。結果として、特に効率的な方法では、浄化される排気ガスのために、触媒材料の体積中に到達する粗大孔フローチャネルが生成される。この結果、全体として触媒の体積内部において活性セルの到達可能性が向上する。また、この変形例では、金属イオン交換が、好ましくはメソ細孔の導入後に行われることにより、更に効果的な陽イオン分布が得られる。

30

【0059】

したがって、メソ細孔の導入と、それに続くイオン交換は、別法では、ゼオライトの当初の粉末状態で、さもなくば処理状態で、例えばゼオライトを含む押出成形ハニカム体で行われる。

【実施例】

【0060】

後述では、本発明の実施例について、二つの異なる変形例における触媒製造方法を概略的に示す二つの図を用いて詳細に説明する。

40

【0061】

両変形例において、完全に製造された焼結体としての押出成形SCRハニカム触媒2が製造される。いずれの場合も、異なる開始成分から、押出成形可能な触媒材料Eがまず提供され、フローチャネル6を有するハニカム体4へと押出成形される。乾燥後、ハニカム体を焼結し、完全に組み立てられた触媒2を形成する。両方の方法の変形例において、触媒2は、触媒的に活性で、イオン交換された、メソ細孔を備える小孔ゼオライト $Z_{\text{M},\text{I}}$ と、触媒的に活性化された結合剤成分 B_{A} とから構成され、必要に応じて及び必要なときは、更なる固体成分Rも含む。

50

【0062】

ここで、参照記号M及びIは、メソ細孔が組み込まれた小孔ゼオライト（参照記号M）及びイオン交換ゼオライト（参照記号I）を意味し、この場合特に、銅イオンさもなくば鉄イオンが微細構造中に導入されている。結合剤成分Bの参照記号Aは、結合剤成分Bの個々の粒子が触媒的に活性化していることを示す。

【0063】

ゼオライトZ_M、Iは、好ましくは、フレームワークタイプCHAを有するゼオライトを含む。これに代えて又はこれと組み合わせて、小孔ゼオライトとして、フレームワークタイプAEI/ERIのゼオライトが使用される。これに代えて又は加えて、フレームワークタイプAFX、AFR及び/又はAFSのゼオライトが使用される。

10

【0064】

好ましくは、結合剤成分B_Aとして利用されるのは、触媒的に活性化された珪藻土である。この場合の触媒活性化は、微細構造を、好ましくは活性成分として使用されるゼオライトZ_M、Iと同じ種類のゼオライト微細構造へと部分的に又は完全に変換することにより達成される。

【0065】

結合剤成分B_Aは、必ずしも触媒的に活性化する必要ない。研究は、単純に多孔性結合剤成分B、例えば珪藻土の導入により、結合剤成分Bのメソ又はマクロ多孔性により触媒材料内部の活性中央部への到達可能性が向上するため、それに伴う触媒的に活性な材料の量の低減にも関わらず、触媒の触媒活性が（全体の重量が同一であることを前提として）少なくとも一定であることを示した。

20

【0066】

図1による変形例では、まず出発材料として、イオン交換されていないか又はメソ細孔を有さない小孔ゼオライトZが利用される。このゼオライトは、通例粉末形態である。第1の処理段階では、メソ細孔が、記載されるようにしてこの小孔ゼオライト中に導入され、メソ細孔を有する小孔ゼオライトZ_Mが生成される。最後に、既知の方法により、イオン交換が実施されて、特に銅イオンがフレームワーク構造中に導入され、メソ細孔を有する粉末形態のイオン交換ゼオライトZ_M、Iが生成される。

【0067】

結合剤成分Bは、準備段階において触媒的に活性化され、触媒的に活性化された結合剤成分B_Aが生成される。この成分は、メソ細孔を有するイオン交換された小孔ゼオライトZと、任意選択的に、例えば無機多孔性フィルターを含む残留分R又は纖維分との混合物と組み合わされて押出成形可能な化合物Eを形成する。これに続く工程は、ハニカム体4を形成するための押出成形と、触媒2を形成するための最後の乾燥及び焼結だけである。

30

【0068】

図2による変形例では、メソ細孔の形成と金属イオン交換は、押出成形の後にのみ行われるか、又は、一般に、触媒材料から触媒本体を成形した後にのみ行われる。したがって、ウォッシュコートの場合、これら工程は、不活性の担体上に触媒材料を適用した後まで行われない。

40

【0069】

したがって、イオン交換もメソ細孔の形成も行われていない小孔ゼオライトZは、この実施例では活性化されていない結合剤成分Bと、必要に応じて及び必要なときには、残留分Rと、化学結合して押出成形可能な化合物Eを形成し、その後押出成形されてハニカム体4が得られる。方法の次の工程では、生成されたハニカム体4にアルカリ処理を施し、ゼオライトZを、メソ細孔を有するゼオライトZ_Mに変換する。これに続いて金属イオン交換が行われ、メソ細孔を有する所望の状態のイオン交換ゼオライトZ_M、Iが得られる。その後、完全に組み立てられた触媒2を得るための焼結がある。

【0070】

この場合の特定の利点は、メソ細孔がフローチャネル6から始まり、したがって既定の優先配向を有することである。その結果、続く展開として、触媒材料の体積中への排気ガ

50

スの輸送を効率化することが可能となる。

【0071】

本発明は、以下の一つ又は複数によっても定義されうる。

1. 少なくとも一つの小孔性、ミクロ多孔性の触媒的に活性な成分 ($Z_{M,I}$) を含む触媒 (2)、特に S C R 触媒、であって、この小孔性の触媒的に活性な成分 ($Z_{M,I}$) がアルカリ処理により導入されるメソ細孔を含む、触媒。

2. 小孔性、ミクロ多孔性の触媒的に活性な成分が、モレキュラーシーブ、具体的にはゼオライト ($Z_{M,I}$) である、1に記載の触媒 (2)。

3. モレキュラーシーブが、金属活性剤を含み、具体的にはイオン交換ゼオライト ($Z_{M,I}$) である、2に記載の触媒 (2)。 10

4. モレキュラーシーブが、代替的に又は小孔性の触媒的に活性なモレキュラーシーブ ($Z_{M,I}$) として組合せて使用されるフレームワーク構造 C H A、A E I、E R I 又は A F X を有する、2又は3に記載の触媒 (2)。

5. 小孔性、ミクロ多孔性の触媒的に活性な成分 ($Z_{M,I}$) の割合が 50 から 95 wt % の範囲である、1から4のいずれか一つに記載の触媒 (2)。

6. 無機結合剤成分 (B, B_A) を含む、1から5のいずれか一つに記載の触媒 (2)。

7. 無機結合剤成分 (B, B_A) が多孔性粒子を含む、6に記載の触媒 (2)。

8. 無機結合剤成分 (B_A) 触媒的に活性化される、6又は7に記載の触媒コンバーター (2)。 20

9. 無機結合剤成分 (B_A) が、触媒的に活性な層でコーティングされた粒子又は粒子形態を保持しながらゼオライトフレームワーク構造へと少なくとも部分的に変換された粒子を含む、8に記載の触媒 (2)。

10. 押出成形された触媒、具体的にはハニカム触媒又はウォールフロー型フィルターの形態の、1から9のいずれか一つに記載の触媒 (2)。

11. 小孔性の触媒的に活性な成分 ($Z_{M,I}$) を含む、具体的には1から10のいずれか一つに記載の触媒 (2) を製造するための方法であって、アルカリ処理によりメソ細孔を小孔成分 ($Z_{M,I}$) に導入する方法。 30

12. モレキュラーシーブ、具体的にはゼオライト ($Z_{M,I}$) を小孔性の活性成分として使用する、11に記載の方法。

13. イオン交換によるメソ細孔の導入に続いて、触媒的に活性な金属イオンを小孔成分に導入することにより、触媒的に活性なセルを形成する、12に記載の方法。 30

14. モレキュラーシーブは、メソ細孔の導入に続いて、代替的に直接的に金属イオン交換されるか、又は金属イオン交換が行われる前にまず中間形態に変換される、13に記載の方法。

15. 成形可能な触媒成分 (E) が

提供されて、特に押出成形により成形体 (4) に成形され、メソ細孔が成形体 (4) の成形後にのみ導入される、11から14のいずれか一つに記載の方法。

【0072】

参照記号のリスト

2 触媒

40

4 ハニカム体

6 フローチャネル

Z 小孔ゼオライト

Z_M メソ細孔を有する小孔ゼオライト

$Z_{M,I}$ メソ細孔を有するイオン交換小孔ゼオライト

B 結合剤成分

B_A 触媒的に活性化された結合剤成分

R 残留成分

【図面の簡単な説明】

【0073】

50

【図1-2】本発明による方法の実施例を示す。

【 図 1 】

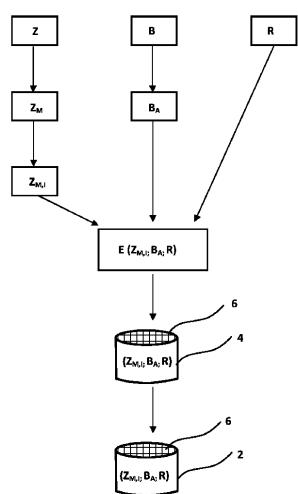


FIG 1

【 図 2 】

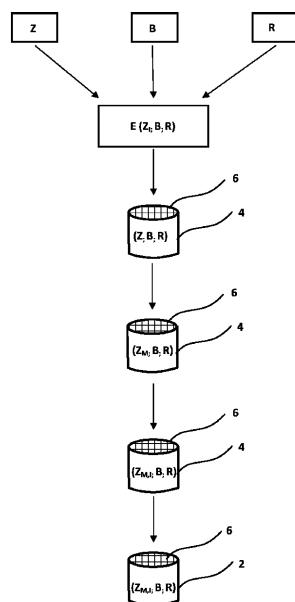


FIG 2

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				
				International application No PCT/GB2015/050947
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01D53/94 B01J29/072 B01J29/56 B01J29/70 B01J29/83 B01J29/85 B01J35/04 B01J35/10 F01N3/20 B01J37/02 B01J37/30 B01J37/00				
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) B01D B01J F01N				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages			Relevant to claim No.
Y	US 2011/165051 A1 (BEUTEL TILMAN W [US] ET AL) 7 July 2011 (2011-07-07) paragraphs [0016], [0023] - [0027], [0036], [0089] - [0094], [0098], [0100], [0138] - [0140] claims 13,15,19,20 -----			1-13
Y	US 2012/258852 A1 (MARTINEZ JAVIER GARCIA [ES] ET AL) 11 October 2012 (2012-10-11) paragraphs [0006] - [0008], [0023], [0026], [0027], [0030], [0048], [0049], [0055] - [0057], [0060] - [0065] claims 1, 15-19, 23,25 -----			1-13
A	US 2007/244341 A1 (KREMER SEBASTIEN P B [BE] ET AL) 18 October 2007 (2007-10-18) paragraphs [0002], [0006] - [0008], [0014] - [0018] -----			1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" 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 29 June 2015		Date of mailing of the international search report 22/09/2015		
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Hackenberg, Stefan		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/GB2015/050947

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-13

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/ GB2015/ 050947

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-13

a method for reducing nitrogen oxides in exhaust gas by selective catalytic reduction

2. claims: 14-17

a method for producing an extruded shaped body

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/GB2015/050947

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011165051 A1	07-07-2011	CA 2784703 A1 CN 102946997 A EP 2512669 A2 JP 2013514168 A KR 20120098892 A US 2011165051 A1 WO 2011073398 A2	23-06-2011 27-02-2013 24-10-2012 25-04-2013 05-09-2012 07-07-2011 23-06-2011
US 2012258852 A1	11-10-2012	AU 2012240093 A1 CA 2830370 A1 CN 103732537 A EP 2694438 A2 US 2012258852 A1 WO 2012138910 A2	10-10-2013 11-10-2012 16-04-2014 12-02-2014 11-10-2012 11-10-2012
US 2007244341 A1	18-10-2007	NONE	

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
F 01N 3/08 (2006.01)	B 01D 53/94	400
F 01N 3/10 (2006.01)	F 01N 3/08	B
F 01N 3/28 (2006.01)	F 01N 3/10	A
F 01N 3/022 (2006.01)	F 01N 3/28	301Z
F 01N 3/035 (2006.01)	F 01N 3/022	C
	F 01N 3/035	A

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, T J, TM), EP(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, R 0, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, H R, 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

(72)発明者 ロペス - オロズコ, ソフィア
ドイツ国 96257 レドヴィツツ アン デア ローダッハ, パーンホーフシュトラーセ
43, シー / オー ジョンソン マッセイ キャタリスト (ジャーマニー) ゲーエムベーハー

(72)発明者 ミュンヒ, イエルク ヴェルナー
ドイツ国 96215 リヒテンフェルス, アルテ コープルガー シュトラーセ 21

F ターム(参考) 3G091 AB05 AB13 BA14 GA06 GA16 GB01W GB09W HA14
3G190 BA17 CA03 CA13 CB26
4D148 AA06 AB02 AC04 BA11X BA35X BA36Y BB02 BB14
4G169 AA03 BA07A BA07B BC31A BC31B BC66A CA08 CA13 DA06 EA27
EC14X EC15X FB15 FB67 FC05 ZA14A ZA14B ZA39A ZA41A ZD01