(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3912819号

(P3912819)

(45)発行日　平成19年5月9日(2007.5.9)　(24)登録日　平成19年2月9日(2007.2.9)

(51)Int.Cl.		F I		
B01D 53/72	(2006.01)	B01D	53/34	120E
B01D 53/77	(2006.01)	B01D	53/14	102
B01D 53/14	(2006.01)	B01D	53/34	ZAB
B01D 53/34	(2006.01)			

請求項の数 5　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平8-166115
(22)出願日　平成8年6月26日(1996.6.26)
(65)公開番号　特開平9-10552
(43)公開日　平成9年1月14日(1997.1.14)
審査請求日　平成15年6月2日(2003.6.2)
(31)優先権主張番号　195 23 493:6
(32)優先日　平成7年6月28日(1995.6.28)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(73)特許権者　500399828
アベンティス・クロプサイエンス・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュレンクテル・ハフツング
ドイツ連邦共和国、６５９２６　フランクフルト・アム・マイン（番地なし）
(74)代理人　100069556
弁理士　江崎　光史
(74)代理人　100092244
弁理士　三原　恒男
(74)代理人　100093919
弁理士　奥村　義道
(74)代理人　100111486
弁理士　鍛冶澤　實

最終頁に続く

(54)【発明の名称】プロセスオフガスの浄化方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

プロセスオフガスから、周期律表の第III 、IVまたはV 主族元素であって酸素と反応する化合物を除去する方法であって、

７～２５重量％の過酸化水素、

３～７重量％の硫酸、

８～３０重量％のカルボン酸、および

２０～９２重量％までの水

からなるスクラビング溶液を用いてプロセスオフガスをスクラビングすることを含み、前記の酸素と反応する化合物が、式R_nBH_{4-n}、R_nSiH_{4-n}、R_nGeH_{4-n}、R_nPH_{3-n}、R_nAsH_{3-n}またはR_nSbH_{3-n}（式中、R は、アルキル（直鎖または分岐）またはアリールを意味し、n は１、２または３である）に相当することを特徴とする上記方法。

【請求項２】

カルボン酸が、ギ酸、酢酸またはプロピオン酸である請求項１に記載の方法。

【請求項３】

スクラビング溶液の温度が１５～４５℃である、請求項１または２に記載の方法。

【請求項４】

スクラビング溶液のレドックス電位が５５０ mV 以上である、請求項１～３のいずれかに記載の方法。

【請求項５】

プロセスオフガスをスクラビング溶液を通して流す、請求項１～４のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プロセスオフガスから酸素と反応する化合物を除去する方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

プロセスオフガスは、実質的に全ての公知の化学プロセスにおいて生じる。これらのプロセスオフガスを大気中に放出する前に、清浄化することが現在必要であるか、または将来必要となる。プロセスオフガスのタイプおよびそこに含まれている除去される化合物に応じて、この目的のための種々な適した方法がある。

【０００３】

LittlejohnおよびChang(Ind. Eng. Chem. Res. 1990, 29, 1420)は、過ギ酸、過酢酸、過プロピオン酸およびパーオキソ一硫酸の水溶液が、オフガスから二酸化硫黄および一酸化硫黄を除去するのに適していると説明している。

特開昭６３－１６２０２５号公報および特開昭６３－１６２０２６号公報には、次亜塩素酸ナトリウム溶液または塩素ガス溶液を用いて酸化的にスクラビングすることによって、例えば半導体材料の製造において生じるアルシン－およびホスフィン－含有オフガスを清浄化することが記載されている。

【０００４】

特開昭６３－４９２２７号公報には、塩化鉄、塩素酸ナトリウムおよび塩酸の水溶液、塩素ガス水溶液、次亜塩素酸塩溶液、過マンガン酸カリウム溶液またはヨウ素水を用いて、PH_3 、AsH_3およびB_2H_4を含有するオフガスを清浄化することができることが記載されている。

しかしながら、上記した不純物の他に、さらに有機成分（溶剤蒸気）または有機置換基を有する生成物を含むプロセスオフガスの場合には、これらの化合物のハロゲン化作用のために、廃水中にAOX の混入が起こる（AOX は、一般に活性炭を用いて測定される吸着性有機ハロゲン化合物(adsorbable organic halogen compound) の略語である）。

【０００５】

清浄剤としての過マンガン酸カリウムの工業的な使用においては、著しい量のマンガン塩が水中に導入され、これが種々の酸化マンガンの析出をもたらし、このためにそのようなプラントの長時間の操作が困難になる。

従来の技術では、今までのところプロセスオフガスから酸素と反応する化合物、すなわち酸化性化合物を取り除くためのハロゲン化方法によらない方法はない。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の課題は、酸素と反応する化合物を実質的にプロセスオフガスから取り除き、その際プロセスガス成分のハロゲン化を伴わない方法を提供することにある。

【０００７】

【課題を解決する手段】

この課題は、プロセスオフガスから酸素と反応する化合物を取り除く方法において、過酸化水素、硫酸、カルボン酸および水からなるスクラビング溶液を用いて、プロセスオフガスをスクラビングする上記方法によって達成される。

本発明のスクラビング溶液は、好ましくは以下の濃度を有する：

$[H_2O_2]$　　＝５～４０重量％、

$[H_2SO_4]$　　＝１～１０重量％、

［カルボン酸］＝５～５０重量％、

水　　＝１００重量％までの残部、

ここで、以下の式：

【０００８】
【外２】

$$[\text{カルボン酸}] = \frac{a}{[H_2O_2] + b} + c$$

（式中、
ａ＝５５５．６・［H_2SO_4］＋８３．４６
ｂ＝５６．９２・［H_2SO_4］－１３２．５
ｃ＝－１．０１・［H_2SO_4］＋２．１３）
が適用される。
【０００９】
特に好ましくは、このスクラビング溶液は、７～２５重量％のH_2O_2、３～７重量％のH_2SO_4、８～３０重量％のカルボン酸および２０～９２重量％の水からなる。
好ましくは、酸素と反応する化合物は、周期律表の第III 、IVまたはV 主族元素の化合物である。
【００１０】
本発明の第一の改善点では、酸素と反応する化合物は、ホウ素化合物である。
好ましくは、ホウ素化合物は、式 $R_n B_2H_{4-n}$（式中、R は、アルキル（直鎖または分岐）またはアリールを意味し、n は１、２または３である）で表される化合物に相当する。
本発明のオフガスのスクラビングの方法によって、代表的には以下のホウ素化合物を取り除くことができる：
メチルボラン、ジメチルボラン、エチルボラン、ジエチルボラン、プロピルボラン、ジプロピルボラン、ブチルボラン、ジブチルボラン、シクロヘキシルボラン、フェニルボランおよび／またはジフェニルボラン。
【００１１】
本発明のさらなる改善点では、酸素と反応する化合物は、ケイ素化合物またはゲルマニウム化合物である。
好ましくは、ケイ素化合物またはゲルマニウム化合物は、式 $R_n SiH_{4-n}$または式 $R_n GeH_{4-n}$（式中、R は、アルキル（直鎖または分岐）またはアリールを意味し、n は１、２または３である）で表される化合物に相当する。
【００１２】
本発明のオフガスのスクラビングの方法によって、代表的には以下のケイ素化合物またはゲルマニウム化合物を取り除くことができる：
メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、エチルシラン、ジエチルシラン、トリエチルシラン、プロピルシラン、ジプロピルシラン、トリプロピルシラン、ブチルシラン、ジブチルシラン、トリブチルシラン、フェニルシラン、メチルジシラン、メチルゲルマン、ジメチルゲルマン、トリメチルゲルマン、エチルゲルマン、ジエチルゲルマン、トリエチルゲルマン、プロピルゲルマン、ジプロピルゲルマン、トリプロピルゲルマン、ブチルゲルマン、ジブチルゲルマン、トリブチルゲルマンおよび／またはフェニルゲルマン。
【００１３】
本発明のさらなる改善点では、酸素と反応する化合物は、リン化合物、ヒ素化合物またはアンチモン化合物である。
好ましくは、酸素と反応するリン化合物は、式 $R_n PH_{3-n}$ に、酸素と反応するヒ素化合物は、式 $R_n AsH_{3-n}$に、そして酸素と反応するアンチモン化合物は、式 $R_n SbH_{3-n}$に相当し、これらの式中において、R は、アルキル（直鎖または分岐）またはアリールを意味し、n は１、２または３である。
【００１４】

本発明のオフガスのスクラビングの方法によって、代表的には以下のリン化合物、ヒ素化合物および／またはアンチモン化合物を取り除くことができる：
メチルホスフィン、ジメチルホスフィン、エチルホスフィン、ジエチルホスフィン、プロピルホスフィン、ジプロピルホスフィン、ブチルホスフィン、ジブチルホスフィン、オクチルホスフィン、ジオクチルホスフィン、フェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、メチルアルシン、ジメチルアルシン、エチルアルシン、ジエチルアルシン、プロピルアルシン、ジプロピルアルシン、ブチルアルシン、ジブチルアルシン、フェニルアルシン、メチルスチビン、ジメチルスチビン、エチルスチビン、ジエチルスチビン、プロピルスチビン、ジプロピルスチビン、ブチルスチビン、ジブチルスチビンおよび／またはフェニルスチビン。

【００１５】
好ましくは、カルボン酸は、ギ酸、酢酸またはプロピオン酸である。
スクラビング溶液の好ましい温度は、１５～４５℃である。
スクラビング溶液のレドックス電位は、好ましくは≧５５０ｍＶである。
一般的に、この方法は、所望の清浄効果が達成されるまで、プロセスオフガスをスクラビング溶液を通して流すようにして実施される。

【００１６】
【実施例】
図１に示した装置を使用して実験を行った。この装置は、４リットルの貯蔵容器（１）、ポンプ（２）、径が５０ｍｍである長さ２ｍの充填塔（３）、塔の底部で導入される一回分のガスのための混合バッテリー、スクラビング塔の上流および下流でのガスサンプルの取り出しのための２つのバルブ（４）および（５）、そして下流のオフガス焼却炉からなる。貯蔵容器は、温度、ｐＨおよびレドックス電位を測定するための装置を備えている。

【００１７】
取り除かれる汚染物質の含有量のスクラビング前とスクラビング後の比率を表す減耗ファクター(depletion factor)で、オフガススクラビングの特性を示す。
実施例１（比較例）
１０重量％のH_2O_2、１０重量％のH_2SO_4 および８０重量％の水からなる２ｋｇのスクラビング溶液を、図１に従った装置の貯蔵容器に導入し、０．０６０m^3／ｈの流動速度で充填塔を通して循環した。この溶液を、２８℃、ｐＨ＜０、レドックス電位６０２ｍＶとした。次いで、キャリアーガスとして０．３２m^3／ｈの窒素をこの塔に向流で流し、これに比較的少量（約０．００２m^3／ｈ）の$MePH_2$ をスクラビングで除去されるガスとして混合し、従って塔に導入されるガス混合物のリン含有量は９．０ｇ／m^3（バルブ（４）で取り出されるサンプルを測定）であった。３０分の操作の後に、スクラビング塔（３）の下流のバルブ（５）でガスサンプルを取り出した。サンプル分析により、リン含有量は、６．１ｇ／m^3 であった。従って、このスクラビングによる減耗ファクターは１．４８であった。
実施例２（比較例）
１０重量％のH_2O_2、１０重量％のCH_3COOHおよび８０重量％の水からなるスクラビング溶液を使用して、実施例１と同様に実施した。この溶液を、２７℃、ｐＨ０．９、レドックス電位５７５ｍＶとした。バルブ（５）で取り出したガスサンプルを分析した結果、リン含有量は、４．９ｇ／m^3 であり、これは１．８４の減耗ファクターに相当する。
実施例３（比較例）
１０重量％のH_2O_2、２０重量％のCH_3COOHおよび７０重量％の水からなるスクラビング溶液を使用して、実施例１と同様に実施した。この溶液を、２７℃、ｐＨ１．３、レドックス電位５４４ｍＶとした。リン含有量が、７．９ｇ／m^3 であるガス混合物を導入した。バルブ（５）で取り出したガスサンプルを分析した結果、リン含有量は、３．９ｇ／m^3 であり、これは２．０３の減耗ファクターに相当する。
実施例４（比較例）
１０重量％のH_2O_2、２０重量％のCH_3COOH、１重量％のH_2SO_4 および６９重量％の水から

なるスクラビング溶液を使用して、実施例１と同様に実施した。この溶液を、２５℃、ｐＨ０．６、レドックス電位５４９ｍＶとした。リン含有量が、９．７ｇ／m^3 であるガス混合物を導入した。バルブ（５）で取り出したガスサンプルを分析した結果、リン含有量は、１．７ｇ／m^3 であり、これは５．７１の減耗ファクターに相当する。

実施例５（比較例）

１．６重量％のH_2O_2、５．４重量％のHCl および９３重量％の水からなるスクラビング溶液を使用して、実施例１と同様に実施した。この溶液を、２４℃、ｐＨ０．１、レドックス電位６２７ｍＶとした。リン含有量が、１０．８ｇ／m^3 であるガス混合物を導入した。バルブ（５）で取り出したガスサンプルを分析した結果、リン含有量は、７．３ｇ／m^3 であり、これは１．４８の減耗ファクターに相当する。

実施例６（比較例）

１０重量％のH_2O_2、２０重量％のCH_3COOH、５重量％のH_2SO_4 および６５重量％の水からなるスクラビング溶液を使用して、実施例１と同様に実施した。さらに、スクラビングで除去される$MePH_2$ をPH_3 と置き換えた。この溶液を、２５℃、ｐＨ＜０、レドックス電位６１６ｍＶとした。リン含有量が、２７．７ｇ／m^3 であるガス混合物を導入した。バルブ（５）で取り出したガスサンプルを分析した結果、リン含有量は、２１．９ｇ／m^3 であり、これは１．２６の減耗ファクターに相当する。

実施例７

１０重量％のH_2O_2、２０重量％のCH_3COOH 、５重量％のH_2SO_4 および６５重量％の水からなるスクラビング溶液を使用して、実施例１と同様に実施した。この溶液を、２５℃、ｐＨ＜０、レドックス電位６１６ｍＶとした。リン含有量が、１３６ｇ／m^3 であるガス混合物を導入した。バルブ（５）で取り出したガスサンプルを分析した結果、リン含有量は、０．０８ｇ／m^3 であり、これは１７００の減耗ファクターに相当する。

実施例８

２０重量％のH_2O_2、２０重量％のCH_3COOH 、１重量％のH_2SO_4 および５９重量％の水からなるスクラビング溶液を使用して、実施例１と同様に実施した。この溶液を、２５℃、ｐＨ＜０、レドックス電位６０２ｍＶとした。リン含有量が、１１７ｇ／m^3 であるガス混合物を導入した。バルブ（５）で取り出したガスサンプルを分析した結果、リン含有量は、０．７９ｇ／m^3 であり、これは１４８１の減耗ファクターに相当する。

実施例９

２０重量％のH_2O_2、２０重量％のCH_3COOH 、５重量％のH_2SO_4 および５５重量％の水からなるスクラビング溶液を使用して、実施例１と同様に実施した。この溶液を、２５℃、ｐＨ＜０、レドックス電位６５３ｍＶとした。リン含有量が、１４３ｇ／m^3 であるガス混合物を導入した。バルブ（５）で取り出したガスサンプルを分析した結果、リン含有量は、＜０．０５ｇ／m^3 （検出限界）であり、これは２８６０の減耗ファクターに相当する。

実施例１０

１０重量％のH_2O_2、２０重量％のHCOOH 、５重量％のH_2SO_4 および６５重量％の水からなるスクラビング溶液を使用して、実施例１と同様に実施した。この溶液を、２６℃、ｐＨ＜０、レドックス電位６４１ｍＶとした。リン含有量が、２９．２ｇ／m^3 であるガス混合物を導入した。バルブ（５）で取り出したガスサンプルを分析した結果、リン含有量は、＜０．０５ｇ／m^3 （検出限界）であり、これは＞５５６の減耗ファクターに相当する。

実施例１１

１０重量％のH_2O_2、２５重量％のCH_3CH_2COOH、５重量％のH_2SO_4 および６０重量％の水からなるスクラビング溶液を使用して、実施例１と同様に実施した。この溶液を、２６℃、ｐＨ＜０、レドックス電位６１２ｍＶとした。リン含有量が、２９．４ｇ／m^3 であるガス混合物を導入した。バルブ（５）で取り出したガスサンプルを分析した結果、リン含有量は、＜０．０５ｇ／m^3 （検出限界）であり、これは＞５８８の減耗ファクターに相当する。

実施例１２
$MePH_2$ の代わりにMe_2PH 流（約０．００３m^3 ／ｈ）を、キャリアーガスとして機能する窒素流に混合して、実施例７と同様に実施した。リン含有量が、３２．４ｇ／m^3 であるガス混合物（バルブ（４）でサンプリング）をスクラビング塔中に導入した。バルブ（５）で取り出したガスサンプルを分析した結果、リン含有量は、＜０．０５ｇ／m^3 （検出限界）であり、これは＞６４８の減耗ファクターに相当する。
実施例１３
$MePH_2$ の代わりに$EtPH_2$ 流（約０．００３m^3 ／ｈ）を、キャリアーガスとして機能する窒素流に混合して、実施例７と同様に実施した。リン含有量が、３１．６ｇ／m^3 であるガス混合物（バルブ（４）でサンプリング）をスクラビング塔中に導入した。バルブ（５）で取り出したガスサンプルを分析した結果、リン含有量は、＜０．０５ｇ／m^3 （検出限界）であり、これは＞６３２の減耗ファクターに相当する。
実施例１４
$MePH_2$ の代わりにフェニルホスフィン流（約０．００５m^3 ／ｈ）を、キャリアーガスとして機能する窒素流に混合して、実施例７と同様に実施した。リン含有量が、２９．８ｇ／m^3 であるガス混合物（バルブ（４）でサンプリング）をスクラビング塔中に導入した。バルブ（５）で取り出したガスサンプルを分析した結果、リン含有量は、＜０．０５ｇ／m^3 （検出限界）であり、これは＞５９６の減耗ファクターに相当する。
実施例１５
$MePH_2$ の代わりに$EtAsH_2$流（約０．００２m^3 ／ｈ）を、キャリアーガスとして機能する窒素流に混合して、実施例７と同様に実施した。ヒ素含有量が、４５．３ｇ／m^3 であるガス混合物（バルブ（４）でサンプリング）をスクラビング塔中に導入した。バルブ（５）で取り出したガスサンプルを分析した結果、ヒ素含有量は、＜０．０７ｇ／m^3 （検出限界）であり、これは＞６４７の減耗ファクターに相当する。
実施例１６
$MePH_2$ の代わりに$MeSiH_3$流（約０．００３m^3 ／ｈ）を、キャリアーガスとして機能する窒素流に混合して、実施例７と同様に実施した。ケイ素含有量が、３２．４ｇ／m^3 であるガス混合物（バルブ（４）でサンプリング）をスクラビング塔中に導入した。バルブ（５）で取り出したガスサンプルを分析した結果、ケイ素含有量は、＜０．０８ｇ／m^3 （検出限界）であり、これは＞４０５の減耗ファクターに相当する。
実施例１７
１５重量％のH_2O_2、３０重量％のCH_3CH_2COOH、１０重量％のH_2SO_4 および４５重量％の水からなるスクラビング溶液を使用して、実施例１と同様に実施した。この溶液を、２５℃、ｐＨ＜０、レドックス電位６４７ｍＶとした。リン含有量が、１３７ｇ／m^3 であるガス混合物を導入した。バルブ（５）で取り出したガスサンプルを分析した結果、リン含有量は、＜０．０５ｇ／m^3 （検出限界）であり、これは＞２７４０の減耗ファクターに相当する。
実施例１８
４５重量％のH_2O_2、１５重量％のCH_3CH_2COOH、３重量％のH_2SO_4 および３７重量％の水からなるスクラビング溶液を使用して、実施例１と同様に実施した。この溶液を、２５℃、ｐＨ＜０、レドックス電位６３３ｍＶとした。リン含有量が、１２７ｇ／m^3 であるガス混合物を導入した。バルブ（５）で取り出したガスサンプルを分析した結果、リン含有量は、＜０．０５ｇ／m^3 （検出限界）であり、これは＞２５４０の減耗ファクターに相当する。
実施例１９（プラントオフガスを使用）
例１と同一の実験装置中で、リン含有のプラントオフガスを用いて実験を実施した。酸化される化合物を添加した窒素キャリアーガスの代わりに、n-ブテン、ジ-n- ブチルエーテルおよびn-ブチルクロリドを含んだ$MePH_2$-含有プロセスガスを使用した。
【００１８】
２０重量％のH_2O_2、１０重量％のCH_3COOH 、５重量％のH_2SO_4 および６５重量％の水から

なる５ｋｇのスクラビング溶液を、装置の貯蔵容器に導入し、０．０６m^3／ｈの流動速度でスクラビング塔をポンプで移送して循環した。実験の開始時に、３３℃、ｐＨ＜０、レドックス電位７００ｍＶとした。プロセスオフガスのリン含有量は１．１ｇ／m^3であり、０．６m^3／ｈで塔の底部から導入した。スクラビング塔の下流（バルブ５）での分析の結果、リン含有量は、＜０．０５ｇ／m^3（検出限界）であり、これは＞２２の減耗ファクターに相当する。

【００１９】

３０～３６℃の間の日常の温度に応じて、スクラビング溶液の温度は変動した。プロセスオフガスのリン含有量は、１．１～０．５ｇ／m^3であった。

スクラビング溶液の酸化活性が十分でなくなり、メチルホスフィンがスクラバーで取り除かれなくなるまで、この装置を連続的に操作した。

７日後に、レドックス値は６１０ｍＶに低下し、スクラバーの下流（バルブ５）の排気ガス中にメチルホスフィンが始めて検出され、これはリン含有量が０．３ｇ／m^3に相当した。その時のスクラバーの上流でのリン濃度は、０．５ｇ／m^3であった。

実施例２０（プラントオフガスを使用）

実施例１９と同様の方法で実施した。実験の開始時に、３１℃、ｐＨ＜０、レドックス電位６３０ｍＶとした。n-ブテン、ジ-n- ブチルエーテル、n-ブチルクロリドおよびメチルホスフィンを含んだプラントオフガスは、リン含有量が２．１ｇ／m^3であり、これを０．６m^3／ｈで塔の底部から導入した。スクラビング塔の下流（バルブ５）での分析の結果、リン含有量は、＜０．０５ｇ／m^3であり、これは＞４２の減耗ファクターに相当する。

【００２０】

２７～３３℃の間の日常の温度に応じて、スクラビング溶液の温度は変動した。リン含有量は、２．１～１．１ｇ／m^3であった。

８日後に、レドックス値は６１０ｍＶに低下し、スクラバーの下流（バルブ５）の排気ガス中にメチルホスフィンが始めて検出され、これはリン含有量が０．１６ｇ／m^3に相当した。その時のスクラバーの上流でのリン濃度は、１．１ｇ／m^3であった。

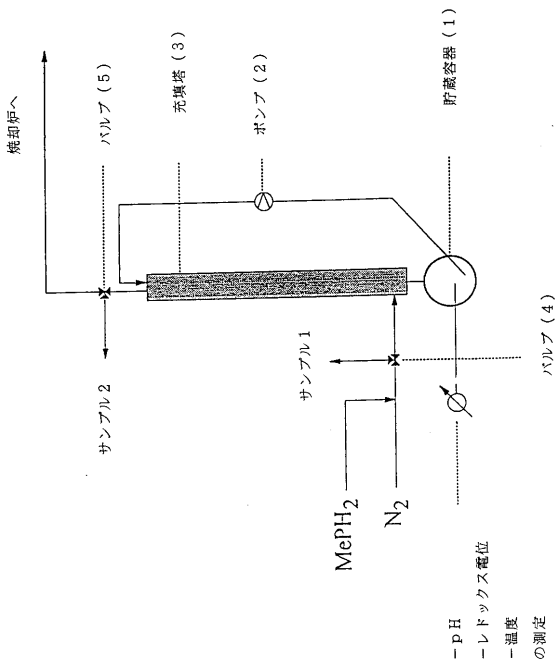
【００２１】

スクラビング溶液を分析した結果、H_2O_2含有量は１．５重量％に低下していた。リン含有量は、４．６重量％であり、P-NMR の結果、３７％のメタン亜ホスホン酸、５０％のメタンホスホン酸および１３％のジメチルホスフィン酸であった。

【図面の簡単な説明】

【図１】図１は、本発明を実施するための装置の概要図である。

【図１】


焼却炉へ
バルブ（５）
充填塔（３）
ポンプ（２）
貯蔵容器（１）
サンプル２
サンプル１
バルブ（４）
$MePH_2$
N_2
－ｐＨ
－レドックス電位
－温度
の測定

フロントページの続き

(72)発明者　グイド・ショルツ
ドイツ連邦共和国、８４５０８　ブルクキルヒエン、アルツタールストラーセ、２６
(72)発明者　ノルベルト・デルピングハウス
ドイツ連邦共和国、５０３２１　ブリュール、ボンストラーセ、１８６
(72)発明者　ユルゲン・グローセ
ドイツ連邦共和国、５０３７４　エルフシユタット、ブランケンハイマー・ヴエーク、３３

審査官　富永　正史

(56)参考文献　特開昭６２－０９５１１９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１４４７３４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１６２０２６（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－４９８２２（ＪＰ，Ａ）
特開昭５４－１４７１６７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１８６９２４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B01D53/14-18,53/34-53/85