

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



PCT



(10) 国际公布号

WO 2010/069157 A1

(43) 国际公布日
2010 年 6 月 24 日 (24.06.2010)

- (51) 国际专利分类号:
B01J 23/32 (2006.01) *B01J 23/10* (2006.01)
B01J 23/83 (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2009/070086
- (22) 国际申请日: 2009 年 1 月 8 日 (08.01.2009)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
200810154191.1 2008 年 12 月 17 日 (17.12.2008) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 天津大学 (TIANJIN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。
- (72) 发明人: 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 沈美庆 (SHEN, Meiqing) [CN/CN]; 中国天津市南开区卫津路 92 号天津大学化工学院, Tianjin 300072 (CN)。 翁端

(WENG, Duan) [CN/CN]; 中国北京市海淀区清华园 1 号清华大学材料科学与工程系, Beijing 100084 (CN)。 王建强 (WANG, Jianqiang) [CN/CN]; 中国天津市南开区卫津路 92 号天津大学化工学院, Tianjin 300072 (CN)。 王军 (WANG, Jun) [CN/CN]; 中国天津市南开区卫津路 92 号天津大学化工学院, Tianjin 300072 (CN)。

(74) 代理人: 北京三高永信知识产权代理有限公司 (BEIJING SAN GAO YONG XIN INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国北京市海淀区学院路蓟门里和景园 A-1-102, Beijing 100088 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

[见续页]

(54) Title: AUTO-EXHAUST CATALYSTS FOR ETHANOL-BLENDED GASOLINE AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 乙醇燃料汽油机尾气净化催化剂及其制备方法

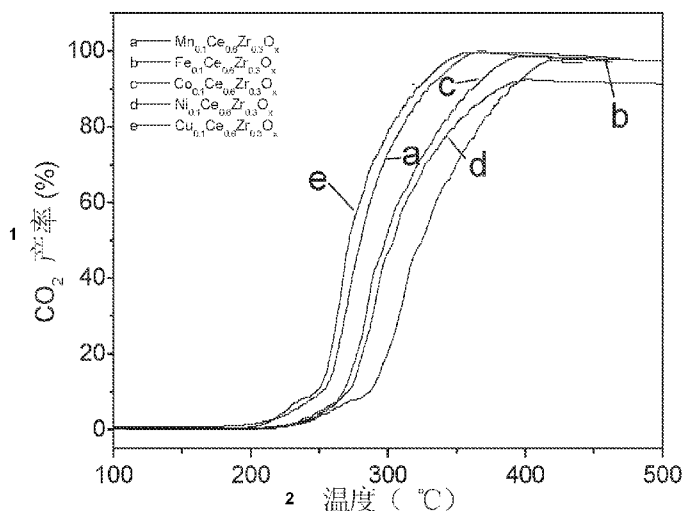


图 2 / Fig.2

1 CONVERSION
2 TEMPERATURE

(57) Abstract: The auto-exhaust catalysts for ethanol-blended gasoline and preparation method thereof are provided. The catalysts consist of CeO₂: 50-70%, ZrO₂: 20-30%, transitional metal oxide: 1%-20%. The transitional metal (Mn, Fe, Co, Ni or Cu) doped ceria-zirconia solid solution catalysts are prepared by sol-gel method or co-precipitation method.

(57) 摘要:

乙醇燃料汽油机尾气净化催化剂及其制备方法。该催化剂组成: CeO₂: 50—70%, ZrO₂: 20—30%, 过渡金属氧化物: 1%—20%。采用溶胶—凝胶法或共沉淀法制得过渡金属 (Mn、Fe、Co、Ni 或 Cu) 掺杂铈锆固溶体催化剂。

WO 2010/069157 A1



MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
ZA, ZM, ZW。

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,
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

- (84) **指定国** (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH,

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

说明书

乙醇燃料汽油机尾气净化催化剂及其制备方法

5 技术领域

本发明涉及乙醇燃料汽油机尾气净化技术，特别是一种乙醇燃料汽油机尾气净化催化剂及其制备方法，具体是一种用于乙醇燃料汽油机尾气净化的铈基氧化物复合过渡金属催化剂及制备方法。在铈基材料中添加过渡金属形成固熔体，提高铈基材料的热稳定性和低温活性，促进催化性能的提高。

10

背景技术

石油作为主要的汽车燃料在促进经济发展方面起了巨大作用。然而，随着经济发展对能源需求量的增加和石油不断减少及其不可再生性之间的矛盾日益突出。同时，石油的过度使用造成的环境污染问题也受到人们的广泛关注。醇类燃料以其高热值、低污染和可再生的巨大优势，成为汽车燃料的替代品引起人们的高度重视。燃料乙醇即是理想的车用替代燃料之一。

15

研究表明，使用乙醇汽油具有以下优点：一可以提高燃油品质。乙醇汽油作为“绿色”增氧剂，可完全替代汽油中含氧添加剂 MTBE 的使用。乙醇是很好的辛烷值改进剂，将燃料乙醇按 10% 的比例混配入汽油，可使辛烷值提高 2-3 个单位，提高油品的抗爆性能。二车用乙醇汽油由于燃烧充分，能有效消除火花塞、燃烧室、气门、排气管消声器部位积炭的形成，优化工况行为，避免了因积炭的形成而引起的故障，延长部件使用寿命。而且乙醇是一种性能优良的溶剂，具有很好的清洁作用，能有效消除汽油车箱及燃油供给系统中燃油杂质的沉淀和凝结，具有油路疏通作用。对乙醇燃料汽油机的排放特性研究表明，采用乙醇汽油可以明显改善降低碳氢化合物和一氧化碳的排放。但是，与普通汽油车尾气排放相比，乙醇汽油增加了未燃烧的乙醇，乙醛，乙醚，酸等挥发性有机物的排放量。

20

25

针对乙醇燃料汽油机尾气中的乙醇等有机污染物，国内外学者进行了探索研究。催化净化法目前是降低机动车尾气排放最有效的措施。净化尾气中乙醇使用的催化剂，大多以贵金属 Pt、Pd、Ag 和某些非贵金属 (Cu、Mn) 作活性组分；相对于贵金属而言，过渡金属催化剂廉价易得；而且在乙醇，乙醛等有机物的氧化过程中，过渡金属显示了较好的活性；但是过渡金属催化剂也存在高温失活问题。因此，如何保持过渡金属在高温下的活性和热稳定性，将

30

是其在乙醇燃料汽油机尾气净化应用中的关键。

发明内容

本发明的目的是提供一种乙醇燃料汽油机尾气净化催化剂及其制备方法，利用铈锆储氧材料的高热稳定性和过渡金属的高低温活性，通过在铈基材料中添加过渡金属形成固熔体，
5 提高铈基材料的热稳定性和低温活性，促进催化性能的提高。该催化剂制备过程简单，成本低，活性高等优点。

本发明提供的一种乙醇燃料汽油机尾气净化催化剂是以铈锆储氧材料为原料，添加过渡金属制成的固溶体，质量组成为：

CeO₂ 50%～70%

10 ZrO₂ 20%～30%

过渡金属：1%—20%

过渡金属为 Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu。

本发明提供的乙醇燃料汽油机尾气净化催化剂包括的步骤是：

15 在加热和搅拌条件下，可溶性铈盐、锆盐和过渡金属盐的水溶液与柠檬酸及乙二醇反应形成湿凝胶，干燥，焙烧；具体为：

1) 按计量将铈、锆和过渡金属的硝酸盐或铈、锆和过渡金属的醋酸盐混合，将制成的水溶液与柠檬酸溶液混合，搅拌 30～60min，得到混合溶液，其中，金属离子：柠檬酸=0.5～4，摩尔比；或铈、锆和过渡金属的硝酸盐或铈、锆和过渡金属的醋酸盐混合溶液中加入沉淀剂，pH 值控制在 8～11，搅拌反应 10～60min，得到混合溶液；沉淀剂为 NH₃·H₂O、NH₄HCO₃ 或 NH₄NO₃。
20

2) 混合溶液再加入乙二醇搅拌反应 2—4h；乙二醇：混合溶液=1：10～30（体积）。

3) 在 70—80℃温度下加热反应 10—20 小时至形成湿凝胶；

4) 在 80—120℃干燥 6—10 小时，碾磨，400—600℃焙烧 3—7 小时。

采用过渡金属（Mn、Fe、Co、Ni 或 Cu）掺杂铈锆固熔体作为乙醇汽油机动车尾气净化
25 催化剂，乙醇氧化起燃温度（T₅₀）为 300～400℃，完全转化温度为（T₉₀）400～500℃。

本发明提供的乙醇燃料汽油机尾气净化催化剂及其制备方法是利用铈锆储氧材料的高热稳定性和过渡金属的高低温活性，采用溶胶—凝胶法或共沉淀法制得过渡金属（Mn、Fe、Co、Ni 或 Cu）掺杂铈锆固熔体催化剂，大大提高铈基材料的热稳定性和低温活性，促进催化性能的提高，用于乙醇燃料汽油机尾气净化，具有较高的去除效率。该催化剂制备过程简单，成本
30 低，活性高等优点。

附图说明

图 1 为本发明催化剂样品的 XRD 图。

图 2 为本发明催化剂样品对乙醇催化活性图。

5

具体实施方式

本发明结合实施例和附图进一步详细说明，但并不是对本发明作任何限制。

实施例中的原料来源：铈盐是硝酸铈（III）、醋酸铈（III）中的一种。锆盐是硝酸氧锆、醋酸锆中的一种。锰离子从硝酸锰、醋酸锰中获得；铁离子从硝酸铁、醋酸铁中获得；钴离子从硝酸钴、醋酸钴中获得；镍离子从硝酸镍、醋酸镍中获得；铜离子从硝酸铜、醋酸铜中获得。共沉淀法采用的沉淀剂是氨水、碳酸氢铵或硝酸氨中的一种。

图 1 为本发明催化剂样品的 XRD 图，图 2 为本发明催化剂样品对乙醇催化活性图。其中， CeO_2 、 ZrO_2 与过渡金属氧化物（ MO_x ）的质量比为：6：3：1； $x=1/2$ 、1 或 $3/2$ ， $M=\text{Mn}$ 、 Fe 、 Co 、 Ni 或 Cu 。

15 a 为 $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2-\text{MnO}_x$ ，b 为 $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2-\text{FeO}_x$ ，c 为 $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2-\text{CoO}_x$ ，d 为 $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2-\text{NiO}_x$ ，e 为 $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2-\text{CuO}_x$ 。

实施例 1

称取 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 27.342 g， $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 8.667g， $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 3.579g 配成 200ml 溶液，称取柠檬酸 50.4336g 配成 1548ml 溶液，混合均匀后，加入乙二醇 30ml，室温搅拌 30min，80℃水浴加热 12h，湿凝胶 100℃干燥 8 小时，碾磨，500℃焙烧 5 小时，制得 $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2-\text{MnO}_x$ 催化剂。

该催化剂用于模拟乙醇汽油车尾气催化活性测试：采用固定床反应器，取催化剂 0.25g 装于直径为 12mm 的石英管反应器中，反应物为乙醇和空气的混合气，通过 500ml/min 的空气将乙醇带入反应体系，空速为 30000 h^{-1} ，采用程序升温（10℃/min），用红外检测产物中 CO_2 的浓度。催化评价结果如图 2 所示。

实施例 2

称取 $\text{Ce}(\text{Ac})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 11.6312 g， $\text{Zr}(\text{Ac})_4$ 4.4748g， $\text{Fe}(\text{Ac})_3$ 4.04g 配成 200ml 溶液，称取柠檬酸 65.016g 配成 1548ml 溶液，混合均匀后，加入乙二醇 30ml，室温搅拌 30min，80℃水浴加热 12h，湿凝胶 100℃干燥 8 小时，碾磨，500℃焙烧 5 小时，制得 $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2-\text{FeO}_x$ 催化剂。催化评价结果如图 2 所示。

30

实施例 3

称取 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 27.342 g, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 8.667g, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 2.91g 配成 200ml 溶液; 加入浓度为 2M $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 最终 pH 值控制在 10, 持续搅拌 30min。在持续搅拌下, 加入乙二醇, 乙二醇: 混合溶液=1: 20, 搅拌 3h; 然后在 70—80℃恒温水浴加热 12h, 抽滤, 在 100℃干燥 8 小时, 碾磨, 500℃焙烧 5 小时, 制得 $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2\text{—CoO}_x$ 催化剂。催化评价结果如图 2 所示。

实施例 4

称取 $\text{Ce}(\text{Ac})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 11.6312 g, $\text{Zr}(\text{Ac})_4$ 4.4748g, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2.908g 配成 200ml 溶液, 加入浓度为 2M NH_4HCO_3 , 最终 pH 值控制在 10, 持续搅拌 30min。在持续搅拌下, 加入乙二醇, 乙二醇: 混合溶液=1: 20, 搅拌 3h; 然后在 70—80℃恒温水浴加热 12h, 抽滤, 在 100℃干燥 8 小时, 碾磨, 500℃焙烧 5 小时, 制得 $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2\text{—NiO}_x$ 催化剂。催化评价结果如图 2 所示。

实施例 5

称取 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 27.342 g, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 8.667g, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 2.416g 配成 200ml 溶液, 加入浓度为 2M NH_4NO_3 , 最终 pH 值控制在 10, 持续搅拌 30min。在持续搅拌下, 加入乙二醇, 乙二醇: 混合溶液=1: 20, 搅拌 3h; 然后在 70—80℃恒温水浴加热 12h, 抽滤, 在 100℃干燥 8 小时, 碾磨, 500℃焙烧 5 小时, 制得 $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2\text{—CuO}_x$ 催化剂。催化评价结果如图 2 所示。

权 利 要 求 书

1、一种乙醇燃料汽油机尾气净化催化剂，它是以铈锆储氧材料为原料，添加过渡金属制成的固溶体，其特征在于质量组成为：

5 CeO_2 : 50%~70%

ZrO_2 : 20%~30%

过渡金属: 1%—20%

所述的过渡金属为: Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu。

2、权利要求 1 所述的乙醇燃料汽油机尾气净化催化剂的制备方法，其特征在于它包括的
10 步骤：

1) 按计量将铈、锆和过渡金属的硝酸盐或铈、锆和过渡金属的醋酸盐混合，将制成的水溶液与柠檬酸溶液混合，搅拌 30~60min，得到混合溶液；或

铈、锆和过渡金属的硝酸盐或铈、锆和过渡金属的醋酸盐混合溶液中加入沉淀剂，pH 值控制在 8~11，搅拌反应 10~60min，得到混合溶液；

15 2) 上述的混合溶液中加入乙二醇搅拌反应 2—4h；

3) 在 70—80℃ 温度下加热反应 10—20 小时至形成湿凝胶；

4) 在 80—120℃ 干燥 6—10 小时，碾磨，400—600℃ 焙烧 3—7 小时。

3、根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于步骤 1) 所述的混合溶液中金属离子：柠檬酸=0.5~4，摩尔比。

20 4、根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于所述的沉淀剂为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4HCO_3 或 NH_4NO_3 。

5、根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于步骤 2) 所述的乙二醇：混合溶液=1：10~30（体积）。

说明书附图

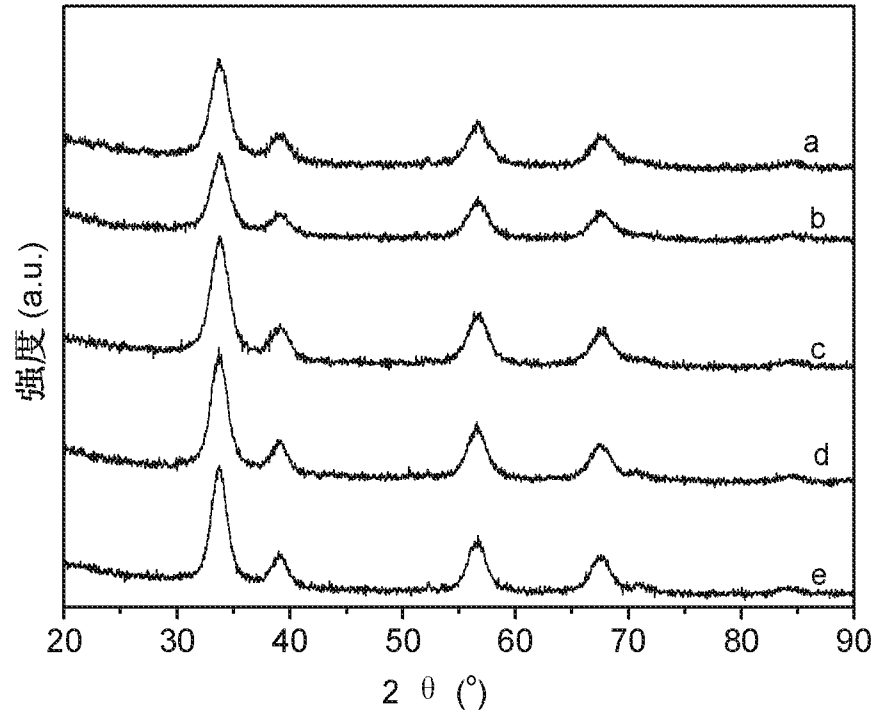


图 1

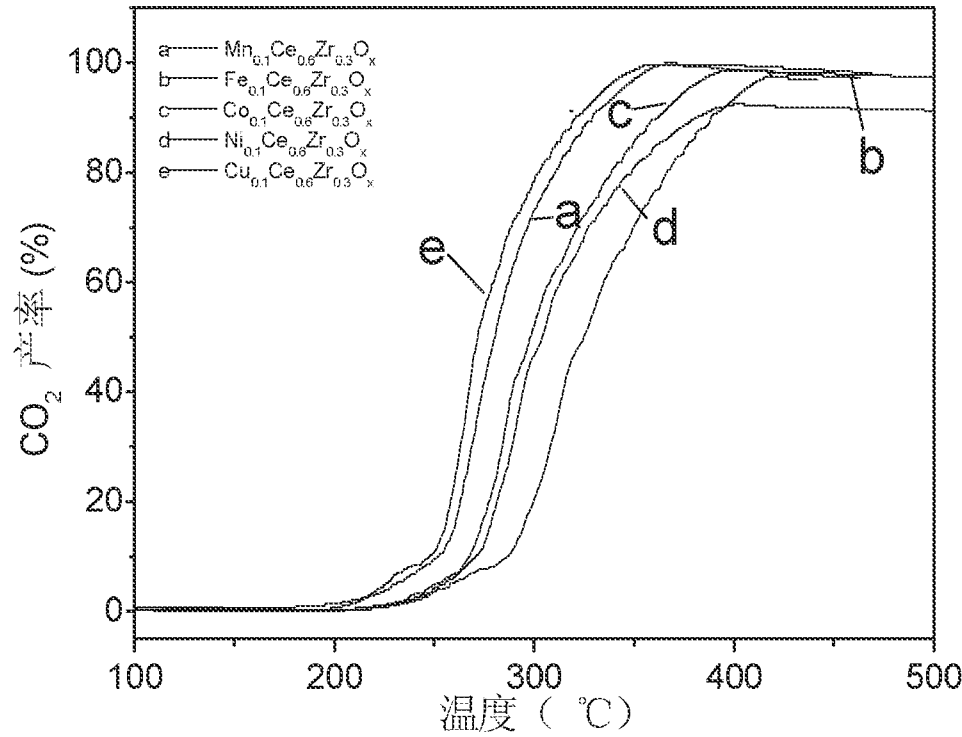


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2009/070086

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

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)

IPC: B01J/; B01D 53/-

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)

WPI; EPODOC; PAJ; CNKI; CNPAT; cerium, ce, ceria, zirconium, zr, zirconia, manganese, mn, iron, fe, cobalt, co, nickel, ni, copper, cu, exhaust

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Ting Rao, et al. Oxidation of ethanol over Mn-Ce-O and Mn-Ce-Zr-O complex compounds synthesized by sol-gel method. Catalysis Communications, 04 Feb. 2007, Vol. 8, pages 1743-1747	1-5
X	Jingjing Hao, et al. Complete oxidation of ethanol over $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_x$ and $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_x$ catalysts and structural characterization. Proceeding of the 14th National Rare Earth and catalysis Congress, 25 Oct. 2007, pages 48-55	1-5
X	Liwei Jia, et al. Dynamic oxygen storage and release over $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_x$ and $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_x$ complex compounds and structural characterization. Journal of Alloys and Compounds, 03 Jul. 2008, Vol. 473, pages 293-297	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 07 Sep. 2009 (07.09.2009)	Date of mailing of the international search report 24 Sep. 2009 (24.09.2009)
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer SUN Ruifeng Telephone No. (86-10)62413703

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2009/070086

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/32(2006.01)i
B01J 23/83(2006.01)i
B01J 23/10(2006.01)i
B01D 53/94(2006.01)i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2009/070086

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: B01J/; B01D 53/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI; EPODOC; PAJ; CNKI; CNPAT; cerium, ce, ceria, zirconium, zr, zirconia, manganese, mn, iron, fe, cobalt, co, nickel, ni, copper, cu, exhaust, 铈, 锆, 锰, 铁, 钴, 镍, 铜, 尾气

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	Ting Rao, et al. Oxidation of ethanol over Mn-Ce-O and Mn-Ce-Zr-O complex compounds synthesized by sol-gel method. Catalysis Communications, 04.2 月 2007, 第 8 卷, 第 1743-1747 页	1-5
X	郝晶晶等, $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_x$ 和 $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_x$ 的乙醇完全氧化活性及结构表征, 第十四届全国稀土催化学术会议论文集, 25.10 月 2007, 第 48—55 页	1-5
X	Liwei Jia, et al. Dynamic oxygen storage and release over $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_x$ and $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_x$ complex compounds and structural characterization. Journal of Alloys and Compounds, 03.7 月 2008, 第 473 卷, 第 293-297 页	1-5

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☐ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

07.9 月 2009 (07.09.2009)

国际检索报告邮寄日期

24.9 月 2009 (24.09.2009)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

孙瑞丰

电话号码: (86-10) **62413703**

主题的分类

B01J 23/32(2006.01)i

B01J 23/83(2006.01)i

B01J 23/10(2006.01)i

B01D 53/94(2006.01)i