

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3755038号
(P3755038)

(45) 発行日 平成18年3月15日(2006.3.15)

(24) 登録日 平成18年1月6日(2006.1.6)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 29/70 (2006.01)
C 1 O G 35/095 (2006.01)

B O 1 J 29/70 M
C 1 O G 35/095

請求項の数 2 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2003-64024 (P2003-64024)	(73) 特許権者	304019399
(22) 出願日	平成15年3月10日 (2003.3.10)		国立大学法人岐阜大学
(65) 公開番号	特開2004-267945 (P2004-267945A)		岐阜県岐阜市柳戸1番1
(43) 公開日	平成16年9月30日 (2004.9.30)	(72) 発明者	杉 義弘
審査請求日	平成15年3月25日 (2003.3.25)		岐阜県岐阜市柳戸1-1 岐阜大学工学部内
		(72) 発明者	窪田 好浩
			岐阜県岐阜市柳戸1-1 岐阜大学工学部内
		(72) 発明者	西村 陽一
			岐阜県岐阜市柳戸1-1 岐阜大学産官学融合センター内
		(72) 発明者	プスパラツ
			岐阜県岐阜市柳戸1-1 岐阜大学工学部内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 n-パラフィンの異性化用触媒組成物及びn-パラフィンの異性化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ベータゼオライトからなるn-パラフィン異性化用触媒であって、該ベータゼオライトはセリウムを含有し、該ゼオライト中の該セリウムの割合は該ゼオライト中のケイ素原子に対するセリウム原子の比 $[Ce]/[Si]$ で $0.001 \sim 0.2$ の範囲にあり、かつ該ベータゼオライトはドライゲル法により合成されたもので、その平均粒子径が $0.01 \sim 0.1 \mu m$ であることを特徴とするn-パラフィンの異性化用触媒。

【請求項2】

n-パラフィンを触媒の存在下で異性化する方法において、該触媒として、請求項1に記載の触媒を用いることを特徴とするn-パラフィンの異性化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、n-パラフィンの異性化用触媒およびn-パラフィンの異性化方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ガソリン留分中に存在するn-パラフィンはオクタン価が低いため、ガソリン使用の自動車燃料油として好ましくない。一方、その異性体であるイソパラフィンはオクタン価が高いためにガソリン中のイソパラフィン含有率を向上させることが求められる。このため、

n - パラフィンの異性化はガソリン製造の重要なプロセスとして知られている。工業的異性化法として、塩素処理した白金担持アルミナ ($Pt - Al_2O_3$) 触媒を使用したプロセスが知られている。しかし、これらのプロセスは触媒から塩素が流出するため、常時塩素源を供給しなければならない。また、流出塩素は装置の腐蝕、生成油中に微量の塩素が残存すること、塩素による環境汚染などの問題がある。また、触媒寿命を長くするために、不活性化の原因となる原料油パラフィンの水分、硫黄分などを 1 ppm 以下に精製する必要がある。このため、クリーンな異性化プロセス開発が望まれている。

【0003】

環境負担性の低い n - パラフィン異性化触媒として、結晶性アルミノシリケート (ゼオライト)、硫酸ジルコニアや三酸化モリブデンなどが知られている。結晶性アルミノシリケートの中ではベータゼオライトが高い異性化活性を示すことも知られている。

10

【0004】

ベータゼオライトは、三次元の 12 酸素員環細孔からなるアルミノ珪酸塩であり、その結晶構造、化学組成については非特許文献 1 に記されている。ベータゼオライトの製造方法については、例えば、米国特許第 3308069 号明細書 (特許文献 1) や、米国特許第 4642226 号明細書 (特許文献 2)、特開平 5 - 201722 号公報 (特許文献 3)、特開平 6 - 91174 号公報 (特許文献 4)、特表平 8 - 509452 号公報 (特許文献 5) 等に記載されている。また、ドライゲル法による合成法が非特許文献 2 に記載されている。

ベータゼオライトは、n - パラフィンの異性化能には優れているものの、炭素析出が多いので、短時間に急激な活性劣化が起こり、触媒寿命が短いという欠点を有する。触媒活性低下を抑制する手段として、該ゼオライトに貴金属を担持させたゼオライトが使用されているが、より活性低下を抑えるために、触媒本体の炭素析出能を抑制することが必要である。

20

【0005】

【非特許文献 1】

Atlas of Zeolite Framework Types, Fifth Revised Edition 2001, Ch. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, 2001, Elsevier

【非特許文献 2】

Topics in Catalysis, 9, 1441 (1999).

30

【特許文献 1】

米国特許第 3308069 号明細書

【特許文献 2】

米国特許第 4642226 号明細書

【特許文献 3】

特開平 5 - 201722 号公報

【特許文献 4】

特開平 6 - 91174 号公報

【特許文献 5】

特表平 8 - 509452 号公報

40

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、n - パラフィンの異性化用触媒において、炭素析出を減少させた触媒を提供するとともに、該触媒を用いる n - パラフィンの異性化方法を提供することをその課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、以下に示す n - パラフィンの異性化用触媒及び n - パラフィンの異性化方法が提供される。

50

(1) ベータゼオライトからなる n - パラフィン異性化用触媒であって、該ベータゼオライトはセリウムを含有し、該ゼオライト中の該セリウムの割合は該ゼオライト中のケイ素原子に対するセリウム原子の比 $[Ce] / [Si]$ で $0.001 \sim 0.2$ の範囲にあり、かつ該ベータゼオライトはドライゲル法により合成されたもので、その平均粒子径が $0.01 \sim 0.1 \mu m$ であることを特徴とする n - パラフィンの異性化用触媒。

(2) n - パラフィンを触媒の存在下で異性化する方法において、該触媒として、前記(1)に記載の触媒を用いることを特徴とする n - パラフィンの異性化方法。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明の n - パラフィン異性化用触媒は、セリウム元素を含有するドライゲル法により合成されたベータゼオライト（以下、Ce - Z と略記する）からなり、そのセリウム含有量は、ケイ素原子 (Si) に対する原子比 $[Ce] / [Si]$ で、 $0.001 \sim 0.2$ 、好ましくは $0.002 \sim 0.1$ である。

【0009】

前記 Ce - Z は、ドライゲル法によるベータゼオライトの合成に際して、(i) アルカリ金属カチオン源、(ii) Al_2O_3 源、(iii) SiO_2 源、(iv) 有機構造規制物質（有機テンプレート）及び(v) 水とともに、(vi) セリウム源を用いることによって合成することができる。

【0010】

アルカリ金属イオン源としては、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等が用いられる。
 Al_2O_3 源としては、硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、アルミニウムイソプロポキシド、アルミナ等が用いられる。
 SiO_2 源としては、コロイド状シリカ、シリカヒドロゾル、ケイ酸、ケイ酸塩、ケイ酸水酸化物、シリカゲル、オルト珪酸エチル、オルト珪酸メチル等が挙げられる。

【0011】

有機テンプレートとしては、ベータゼオライトを与えるものであればよく、従来公知の各種の窒素又は燐を含む各種の有機化合物が用いられる。

このようなものには、第1級～第3級アミン化合物や第4級アンモニウム化合物が包含される。アミン化合物の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、エチレンジアミン、プロピルアミン、ジエチルアミン、ベンジルアミン、ピリジン、ピペリジン等が挙げられる。アンモニウム化合物の具体例としては、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、ジベンジルジメチルアンモニウム等の水酸化物又は各種塩（塩化物、臭化物等）が挙げられる。

【0012】

セリウム源としては、硝酸セリウム、酢酸セリウムなどのセリウム塩、セリウムエトキシド、セリウムメトキシドなどのセリウムアルコキシドが用いられる。

【0013】

本発明で用いる Ce - Z において、その組成モル比は、以下の通りである。

SiO_2 / Al_2O_3 : $20 \sim 300$ 、好ましくは $60 \sim 200$

CeO_2 / SiO_2 : $0.001 \sim 0.2$ 、好ましくは $0.002 \sim 0.1$

OH / SiO_2 : $0.2 \sim 0.6$ 、好ましくは $0.4 \sim 0.5$

H_2O / SiO_2 : $5 \sim 30$ 、好ましくは $10 \sim 20$

M / SiO_2 : $0.04 \sim 0.10$ 、好ましくは $0.06 \sim 0.08$

R / SiO_2 : $0.2 \sim 0.6$ 、好ましくは $0.3 \sim 0.5$

前記において、M はアルカリ金属カチオン、R は有機テンプレートを示す。

【0014】

セリウムを含有するベータゼオライトに関する調製方法としては水熱合成法がある。この方法では、予め調製したベータゼオライトに硝酸セリウム、酢酸セリウムなどのセリウム塩、セリウムエトキシド、セリウムメトキシドなどのアルコキシド等を含浸担持させることにより製造できる。さらに、セリウム塩を用い予め合成されたベータゼオライトのプロ

10

20

30

40

50

トンをセリウムカチオンにイオン交換させることによりセリウムを含有させたCe-Zを製造できる。

しかしながら、本発明者らの研究によれば、前記した方法で得られたCe-Zは、n-パラフィン異性化用触媒としては、未だ不満足のものであることが判明した。

そこで、本発明者らは、ドライゲル法によりCe-Zを合成し、そのn-パラフィン異性化能を検討したところ、このドライゲル法で合成されたCe-Zは、高い異性化活性を有する上に、炭素析出が少なく、長い触媒寿命を有することを見出した。

【0015】

ドライゲル法によりCe-Zを合成するには、Al₂O₃源、SiO₂源、セリウム源、アルカリ金属カチオン源、有機テンプレート及び水からなる反応混合物を作り、これを攪拌してゲル化物とし、これを攪拌しながら80~90℃に加熱して乾燥し、固形物(ドライゲル)を得る。この固形物を粉碎して粉体とする。この粉体の平均粒径は0.1~100μm、好ましくは10~50μmである。

10

【0016】

次に、この粉体を、水蒸気の存在下、100~200℃、好ましくは150~180℃の温度に保持して結晶化させる。

この結晶化物を450~700℃、好ましくは500~600℃にて焼成して、有機テンプレートを焼失させた後、硝酸アンモニウム溶液を用いてアンモニウム化した。次いで450~700℃、好ましくは500~600℃にて焼成することより、H型Ce-Zを得た。このCe-Zの粒子径は、0.01~0.1μmであった。

20

【0017】

前記のようにして得られる微粒子状Ce-Zは、そのまま触媒として使用することも可能であるが、通常は、加圧成形し、成形物の形態で使用される。この場合の形態は、粒状、球状、円柱状、円筒状、ペレット状等の各種の形態であることができる。

また、Ce-Zを成形して成形物とする場合、成形助剤バインダーを併用することができる。バインダーとしては、γ-アルミナのような表面積が小さく、不活性な無機物質が挙げられる。

【0018】

本発明のCe-Zからなる触媒を用いてn-パラフィンの異性化を行うにはn-パラフィンを本発明触媒と接触させればよい。この場合、反応雰囲気としては、炭素析出を抑制する点から、水素雰囲気が好ましく用いられるが、本発明の場合、炭素析出量が抑制されることから、触媒寿命を長くして、安定的に運転することが出来る。

30

【0019】

反応温度(接触温度)は、300~500℃、好ましくは350~450℃である。反応圧力は0.5~100気圧、好ましくは1~10気圧である。接触方式としては、固定床方式や、流動床方式、移動床方式等の各種の方法を採用することができる。

【0020】

反応に供する原料であるn-パラフィンとしては、その炭素数が4~15、好ましくは6~12のものが用いられる。反応原料としては、n-パラフィン単独、あるいはn-パラフィンと他の炭化水素、例えば、イソパラフィンとの混合物の形態で用いることができる。生成物のオクタン価はイソパラフィンの形態、その量により決まる。また、n-パラフィンとイソパラフィンの存在率は反応温度における平衡により決まるので、原料における他の炭化水素の混合率は低いほど異性化率は高くなり、生成物のオクタン価は高くなる。このため、原料としてはn-パラフィン単独が望ましい。

40

【0021】

【実施例】

次に本発明を実施例によりさらに詳述する。

【0022】

実施例1

(ドライゲル法によるCe-Zの調製)

50

水酸化テトラエチルアンモニウム (TEAOH) 0.5 mmol を含む濃度 35 wt % の水溶液と、NaOH 0.5 mmol を含む濃度 25.2 wt % の水溶液とを混合し、この混合物に、50 mmol の SiO₂ を含むコロイダルシリカ (Ludox HS-40) 7.51 g を加え、30 分間攪拌した。

次に、この混合物に、0.01 mmol の Al₂(SO₄)₃ を加温蒸留水 5.40 ml に溶かした溶液を加え、30 分間攪拌し、次いで 0.0133 mmol の Ce(NO₃)₃ を加え、2 時間攪拌した。

このようにして得られたゲルを、攪拌しながら、80~90 の油浴上で約 2.5 時間乾燥した。ゲルが高粘性になった時点で、テフロン (商標) 製ロッドを用いて、それが乾燥するまで (約 30 分) かき混ぜた。

10

【0023】

このようにして、得られた白色の固形物を粉碎して微粉末とし、テフロン (商標) 製カップ (内径 37 mm、高さ 55 mm) に移した。このカップを、テフロン (商標) で内張りしたオートクレーブ (125 ml) に入れた。このオートクレーブの底部には、少量の水 (乾燥ゲル 1 g 当たり約 0.2 g) を存在させた。このオートクレーブを 175 で 2 日間加熱することにより、その乾燥ゲルを結晶化させた。次いで、オートクレーブを冷水で冷却し、ゼオライトをカップから取出し、水洗した後、室温で乾燥した。

次に、このゼオライトを 550 に焼成してそれに含まれる有機テンプレート (TEAOH) を焼失させた後、硝酸アンモニウム水溶液を用いてアンモニウム化し、次いで 550 で 7 時間焼成した。このようにして、プロトン型 (H 型) のセリウム含有ベータゼオライト (試料 1) を得た。

20

【0024】

このゼオライトの組成 (モル比) は、以下の通りである。

SiO₂ : 1、Al₂O₃ : 0.01、CeO₂ : 0.0062

【0025】

また、このゼオライトの X 線回折線の詳細を図 1 に示す。

さらに、このゼオライトの構造については、ICP、TG-DTA、IR、NH₃-TPD、NMR 等の分析法によりベータゼオライト構造であることを確認した。

【0026】

実施例 2

30

(n-ヘキサンの異性化)

実施例 1 で得たセリウムを含むベータゼオライト (H 型 Ce-Z、試料 1) を触媒として用いて、n-ヘキサンの異性化を以下のようにして行った。

触媒 1 g を充填した流通式反応装置に、n-ヘキサンを流速 0.15 ml / 分で、流速 20 ml / 分のキャリアーガス (N₂) とともに流通させた。この際、反応温度を、400、反応圧力を 1 気圧に設定した。

【0027】

イソパラフィン選択率は、以下の式で定義される。

イソパラフィン選択率 = (X / Y) × 100

この際、X 及び Y は以下の通りの式で示される。

40

X = 2-MP + 3-MP + 2, 3-DMB + 2, 2-DMB + 2-MB + IB なお、2-MP は 2-メチルペンタン、3-MP は 3-メチルペンタン、2, 3-DMB は 2, 3-ジメチルブタン、2, 2-DMB は 2, 2-ジメチルブタン、2-MB は 2-メチルブタン、IB はイソブタンの各生成量を表す。

Y は反応したヘキサンの量を表す。

【0028】

イソパラフィン収率は、以下の式で定義される。

イソパラフィン収率 = (イソパラフィン選択率 × Y) × 100

【0029】

表 1 に試料 1 による流通時間と n-ヘキサンの転化率、イソパラフィンの収率と選択率お

50

よびコーク析出量（重量％）を併せて示した。初期にコークの沈着による活性の低下が認められるが、流通時間が経過してもコーク析出は増加せず、活性に著しい低下は認められないことがわかる。

【 0 0 3 0 】

【表 1】

流通時間 (分)	n-ヘキサン 転化率 (%)	イソパラフィン		コーク 生成量 (%)
		収率 (%)	選択率 (%)	
10	42.98	23.14	53.85	0.96
60	39.94	19.54	48.93	0.95
110	33.47	16.07	48.00	1.05
160	31.68	14.54	45.91	1.15
210	38.50	18.39	47.77	1.20
260	28.91	13.02	45.02	1.42

10

【 0 0 3 1 】

実施例 3

Ce(NO₃)₃ 量を 0.026 mmol とした以外は、実施例 1 と同様の方法により、H 型 Ce-Z (試料 2) を調製した。

このゼオライトの組成（モル比）は、以下の通りである。

SiO₂ : 1、Al₂O₃ : 0.01、CeO₂ : 0.0064

【 0 0 3 2 】

上記触媒を用いて実施例 2 と同反応条件にて n-ヘキサンの異性化反応を調べた。

【 0 0 3 3 】

表 2 に試料 2 による流通時間と n-ヘキサンの転化率、イソパラフィンの収率と選択率およびコーク析出量（重量％）を併せて示した。流通時間が経過してもコーク析出は増加せず、活性に著しい低下は認められないことがわかる。

30

【 0 0 3 4 】

【表 2】

流通時間 (分)	n-ヘキサ ン 転化率 (%)	イソパラフィン		コーク 生成量 (%)
		収率 (%)	選択率 (%)	
10	32.48	15.36	47.3	—
60	31.31	14.37	45.89	—
110	30.17	13.63	45.18	—
160	31.76	14.08	44.33	—
210	28.53	12.66	44.37	—
260	24.83	10.79	43.47	0.54

40

【 0 0 3 5 】

比較例 1

セリウムを含まない実施例 1 の組成でベータゼオライト（H 型 Z、比較試料 1）を調製した。

このゼオライトの化学組成（モル比）は下記の通りである。

50

$\text{SiO}_2 : 1, \text{Al}_2\text{O}_3 : 0.01$

セリウムを除いて試料 1 と同様の化学組成であった。

【0036】

比較試料 1 を触媒として、実施例 3 と同様の反応条件で n - ヘキサンの異性化反応を行った。

表 3 に比較試料 1 による流通時間経過と n - ヘキサンの転化率、イソパラフィンの収率と選択率およびコーク析出量（重量％）を示した。セリウムを全く含まないベータゼオライトは、初期活性が低く、また、流通時間の経過とともにコーク析出量が多くなった。これに伴って転化率の著しい低下が認められた。

【0037】

【表 3】

流通時間 (分)	n-ヘキサン 転化率 (%)	イソパラフィン		コーク 生成量 (%)
		収率 (%)	選択率 (%)	
60	25	15.47	61.87	2.43
110	11.22	6.17	54.97	2.35
160	10.96	6.09	55.6	3.62
210	11.47	6.23	54.29	3.7
260	9.99	4.80	48.03	3.85

【0038】

比較例 2

ドライゲル法によるセリウムの効果を調べるため、比較試料 1 に硝酸セリウムを含浸法にて Ce 担持して、セリウムを含む Z（比較試料 2）を調製した。

このゼオライトの化学組成（モル比）は下記の通りである。

$\text{SiO}_2 : 1, \text{Al}_2\text{O}_3 : 0.01, \text{CeO}_2 : 0.03$

【0039】

比較試料 2 を触媒として、実施例 2 と同様の反応条件で n - ヘキサンの異性化反応を行った。

表 4 に比較試料 2 による流通時間経過と n - ヘキサンの転化率、イソパラフィンの収率と選択率およびコーク析出量（重量％）を示した。比較試料 2 の場合、初期活性が低く、流通時間の経過に伴って、転化率が低下し、イソパラフィンの収率も低下する。また、転化率が低いにもかかわらず、コーク生成量が増加している。

【0040】

【表 4】

流通時間 (分)	n-ヘキサン 転化率 (%)	イソパラフィン		コーク 生成量 (%)
		収率 (%)	選択率 (%)	
60	20.76	11.80	56.84	1.83
110	16.86	9.53	56.53	1.89
160	14.9	8.55	57.37	2.15
210	13.36	6.81	50.99	2.22
260	12.45	6.43	51.62	2.41

10

20

30

40

50

【 0 0 4 1 】

比較例 3

(水熱法によるCe-Zの合成法)

水酸化テトラエチルアンモニウム(TEAOH)75mmolを含む濃度35wt%の水溶液と、NaOH45mmolを含む濃度25.2wt%の水溶液とを混合し、この混合物に、150mmolのSiO₂を含むコロイダルシリカ(Ludox HS-40)7.51gを加え、30分間攪拌した。

次に、この混合物に、1.5mmolのAl₂(SO₄)₃を加温蒸留水30.63mlに溶かした溶液を加え、30分間攪拌し、次いで1.99mmolのCe(NO₃)₃を加え、2時間攪拌した。このようにして得られたゲルをテフロン(商標)で内張りしたオートクレーブ(125ml)に入れた。このオートクレーブを150℃で7日間加熱することにより、その乾燥ゲルを結晶化させた。次いで、オートクレーブを冷水で冷却し、ゼオライトを水洗した後、室温で乾燥した。

次に、このゼオライトを550℃に焼成してそれに含まれる有機テンプレート(TEAOH)を焼失させた後、硝酸アンモニウム水溶液を用いてアンモニウム化し、次いで550℃で7時間焼成した。このようにして、プロトン型(H型)のセリウム含有ベータゼオライト(比較試料3)を得た。

【 0 0 4 2 】

このゼオライトの組成(モル比)は、以下の通りである。

SiO₂:1、Al₂O₃:0.03、CeO₂:0.007

そのX線回折線の詳細を図2に示す。

【 0 0 4 3 】

比較例 4

比較例3で調製した比較試料3を用いる以外は、実施例2と同様にしてn-ヘキサンの異性化を行った。

表5に比較試料3による流通時間経過とn-ヘキサンの転化率、イソパラフィンの収率と選択率およびコーク析出量(重量%)を示した。流通時間の経過に伴って活性の低下とともに、大量のコーク生成が認められた。

【 0 0 4 4 】

【表5】

流通時間 (分)	n-ヘキサン 転化率 (%)	イソパラフィン		コーク 生成量 (%)
		収率 (%)	選択率 (%)	
10	53.83	30.28	56.26	—
60	34.45	17.72	51.43	—
110	25.16	12.43	49.4	—
160	29.2	14.81	50.71	—
210	22.32	10.88	48.73	—
260	18.88	8.74	46.27	8.15

【 0 0 4 5 】

比較例 5

実施例2において、Na型Zを硝酸セリウムでイオン交換によりセリウムを導入したCe-Z(比較試料4)を調製した。

このゼオライトの化学組成(モル比)は下記の通りである。

SiO₂:1、Al₂O₃:0.01、CeO₂:0.0062

比較例で調製した比較試料3を用い、実施例2と同様にしてn-ヘキサンの異性化を行っ

た。

【 0 0 4 6 】

表 6 に比較試料 3 による流通時間経過と n - ヘキサンの転化率、イソパラフィンの選択率およびコーク析出量（重量％）を示した。初期活性が低く、また、流通時間の経過に伴って活性が著しく低下した。またコークが大量に生成していることがわかる。

【 0 0 4 7 】

【表 6】

流通時間 (分)	n-ヘキサン 転化率 (%)	イソパラフィン		コーク 生成量 (%)
		収率 (%)	選択率 (%)	
60	30.77	15.30	49.73	—
110	23.72	11.46	48.31	—
160	19.7	9.41	47.78	—
210	19.33	9.19	47.52	—
260	20.71	9.82	47.44	4.77

10

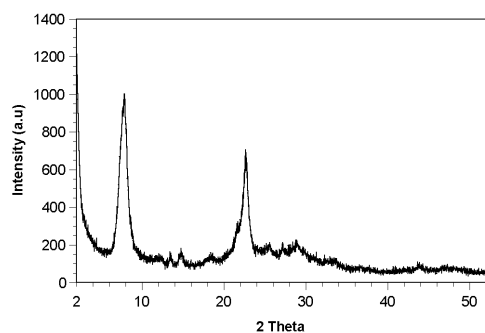
20

【 図面の簡単な説明 】

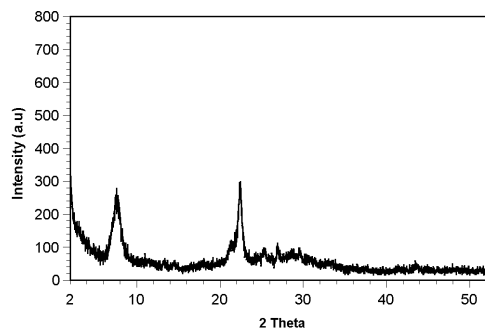
【 図 1 】 実施例 1 で得られたセリウム含有ベータゼオライトの X 線回折図を示す。

【 図 2 】 比較例 3 の水熱合成法で得られたセリウム含有ベータゼオライトの X 線回折図を示す。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

審査官 西山 義之

- (56)参考文献 特表平03 - 505839 (JP, A)
特公昭50 - 008438 (JP, B1)
特開平01 - 228554 (JP, A)
特開平02 - 172813 (JP, A)
特開2000 - 211914 (JP, A)
特開昭62 - 003013 (JP, A)
特開昭57 - 007821 (JP, A)
特開昭60 - 127221 (JP, A)
特開平03 - 193622 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00-38/74

JSTPlus(JOIS)