

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5020830号
(P5020830)

(45) 発行日 平成24年9月5日(2012.9.5)

(24) 登録日 平成24年6月22日(2012.6.22)

(51) Int. Cl. F 1
B 0 1 J 3 1/22 (2006.01) B 0 1 J 3 1/22 M

請求項の数 1 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2007-552249 (P2007-552249)	(73) 特許権者	501056142
(86) (22) 出願日	平成18年1月19日 (2006. 1. 19)		クリーン ディーゼル テクノロジーズ
(65) 公表番号	特表2008-526510 (P2008-526510A)		インコーポレーテッド
(43) 公表日	平成20年7月24日 (2008. 7. 24)		アメリカ合衆国 カリフォルニア州 93
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/001815		003 ベンチュラ スイート 206
(87) 国際公開番号	W02006/078764		テレフォン ロード 4567
(87) 国際公開日	平成18年7月27日 (2006. 7. 27)	(74) 代理人	100095407
審査請求日	平成20年6月6日 (2008. 6. 6)		弁理士 木村 満
(31) 優先権主張番号	11/038, 371	(74) 代理人	100109449
(32) 優先日	平成17年1月19日 (2005. 1. 19)		弁理士 毛受 隆典
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100132883
			弁理士 森川 泰司
		(74) 代理人	100123618
			弁理士 雨宮 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多成分金属燃焼触媒を使用する低排出物燃焼

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

白金組成物及びセリウム及び / 又は鉄組成物を含む多成分燃焼触媒を、低芳香含量のディーゼル燃料と混合し、

生成粒子量を減らし炭素沈積物の燃焼能力を高めるような時間及び条件下で有効量の触媒を用いる処理条件において、前記多成分燃焼触媒の存在下で前記低芳香含量のディーゼル燃料を空気中で燃焼することからなり、

前記多成分燃焼触媒中において、白金のレベルは 0 . 0 0 0 5 p p m から 2 . 0 p p m であり、及び、セリウム及び / 又は鉄のレベルは 0 . 5 p p m から 1 0 p p m であり、

前記セリウム及び / 又は鉄対前記白金の比率は 7 5 : 1 から 1 0 : 1 であり、

前記低芳香含量のディーゼル燃料の硫黄成分含量は、0 . 0 0 1 5 重量%より低く、

前記低芳香含量のディーゼル燃料の芳香成分含量は、1 から 8 重量%である、

ことを特徴とする炭素含有燃料の燃焼方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は化石燃料燃焼源の効率を改善する新規な組成物及び新規な方法に関する。白金及び少なくとも一つの追加の金属からなる燃料可溶性触媒を使用すると、不完全燃焼によって生ずるタイプの汚染物、例えば、微粒子、未燃焼炭化水素及び一酸化炭素の生成を減少させる。

【背景技術】

【0002】

ディーゼルエンジンは、オットータイプのエンジンに対して多くの重要な利点をもっている。とりわけ、燃料の経済性、修理の容易さと長寿命があげられる。しかしながら、排ガスの見地からみると、スパーク - 点火対向部品よりもよりシビアな問題点が存在する。排ガス問題は微粒子、窒素酸化物 (NO_x)、未燃焼炭化水素 (HC) 及び一酸化炭素 (CO) に関する。エンジン操作の改良が、ディーゼルエンジンにおける微粒子及び未燃焼炭化水素を減少させるためになされるときには、NO_xの排出が増加する傾向がある。

【0003】

ディーゼル微粒子フィルター (DPF) 及びディーゼル酸化触媒 (DOC) のような後処理装置が、ディーゼルエンジンからの微粒子及びガス状炭化水素や一酸化炭素の排出を減少させるために提案されてきている。これらの装置は古いエンジンにおいて特に強調されるが、より新しいエンジンにおいては効率の改良が必要である。全ての場合において、大部分は、使用される貴重な金属のコストにより高価となるので、効率が要求される。DOC又はDPF装置のコストを減少させること又はそれらを一緒に低減化させることが望ましい。

10

【0004】

これを成し遂げるための方法は燃料可溶性触媒 (fuel borne catalyst; FBC) を採用することであると信じられてきたが、しかしながら、それらは比較的高レベル (濃度) で使用されるときは必ずしも効果的ではない。FBCは灰 (アッシュ) を生じ、またヨーロッパのVERTプログラムで刊行されたデータは、20 ppm、又は100 ppmのセリウムの高FBC投与割合で超微粒子の数がベースラインを超えてドラマティックに増加することを示している。しかしながら、0.5 / 7.5又は0.25 / 4 ppmで使用する二元金属の場合は、超微粒子の数に顕著な増加は認められない。FBCの低レベルでは、分離した超微粒酸化物粒子ピークは存在せずそして金属酸化物はスス中で完全な粒子サイズ分布をもって含まれている。全体のエンジン排出物に対して金属灰の寄与を低減化させることが望ましい。1998年制定のエンジン排出基準の場合、微粒子排出は100,000 µg / hp - hr (0.1 g / hp - hr) に制限されている。燃料中で30 ppmで使用したセリウムFBCは、金属6000 µg / hp - hr、又は未処理エンジン排出物のおおまかに6%に相当するエンジンへの金属触媒導入負荷を表している。

20

30

【0005】

現在のレベルよりも低減化した、さらに言えば、ディーゼルエンジンから微粒子、HC及びCOの排出を直接的に低減化させることによって、後処理装置が削除できるか又は触媒負荷又はススの洗滌周期の頻度を低減化できるような高い効果をもつFBCを含むディーゼル燃料を提供することが必要である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の課題は、ディーゼルエンジンから微粒子、HC及びCOの排出を直接的に低減化させることによって、後処理装置が削除できるか又は触媒負荷又はススの洗滌周期の頻度を低減化できるような高い効果をもつ燃料可溶性触媒 (FBC) を含むディーゼル燃料を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

ディーゼルエンジンの場合に、フィルター又は触媒、例えば、ディーゼル微粒子フィルター (DPF) 又はディーゼル酸化触媒 (DOC) のような後処理装置を使用しないで改良が達成できることが本発明の一つの利点である。

【0008】

もし、DOC又はDPFのような後処理装置が適用される場合には、その装置は貴重な

50

金属の使用を少なくしても改良された性能をもつような、ディーゼルエンジンからの排出に改良がなされる点が本発明の更なる利点である。

【0009】

本発明に従って使用される燃料は、低又は超低レベルの触媒金属添加物を含む炭素質燃料、例えば、化石燃料からなる。触媒金属添加物は、好ましくは燃料に可溶性又は分散性で白金及びセリウム及び/又は鉄組成物を含む。

【0010】

一態様としては、本発明は、蒸留留分からなるベース燃料、及び白金及びセリウム及び/又は鉄からなる燃料可溶性触媒からなり、白金を0.05から0.5ppm、例えば、0.1から0.5ppm、そしてセリウム又は鉄を5から10ppmのレベルで使用することを特徴とする、後処理装置の必要がなく微粒子発生が少ないディーゼルエンジン動力用のディーゼル燃料を提供する。好ましくは、ディーゼル燃料の硫黄含量は0.05%より少ない。好ましい態様においては、セリウム及び/又は鉄は合計濃度で0.5から8ppmで存在する。

10

【0011】

本発明の別の態様においては、微粒子、未燃焼炭化水素及び一酸化炭素の排出を低減化するために、燃料可溶性の白金族金属組成物及びセリウムの燃料可溶性化合物からなる少なくとも一つの他の触媒化合物を、白金を0.05から0.5ppm、例えば0.1から0.5ppm、そしてセリウム及び/又は鉄を5から10ppmのレベルでディーゼル燃料に添加し、そしてこのディーゼル燃料でディーゼルエンジンを作動させることを特徴とする、酸化剤又は微粒子捕集装置と接触する前にエンジン出口で直接的に、ディーゼルエンジンからの微粒子、炭化水素及び一酸化炭素の発生を低減化させる方法を提供する。

20

【0012】

別の観点からすると、本発明は、濃度としてわずか0.0005から0.15ppm以下の白金及び合計濃度としてわずか0.5から8ppm以下のセリウム及び/又は鉄を含む多元触媒組成物をパイロット燃料に添加することを特徴とする、主として天然ガスで作動する二元燃料ディーゼルエンジンでのパイロット燃料の燃焼を改良する方法を提供するものとして記述できる。

【0013】

さらに別の観点からすると、本発明は、白金組成物及びセリウム及び/又は鉄組成物を、白金0.0005ppmそしてセリウム及び鉄0.5ppmの低レベルで含む多成分燃焼触媒を、燃料又は燃焼空気と混合させ、この触媒の存在下で燃料を空気で燃焼させることを特徴とする炭素含有燃料の燃焼方法を提供するものと見られることもできる。

30

【0014】

別の態様においては、本発明は、白金組成物及びセリウム及び/又は鉄組成物を、白金約0.0005から2ppmそしてセリウム及び鉄約1から25ppmのレベルで含む多成分燃焼触媒を、燃料又は燃焼空気と混合させ、この触媒の存在下で燃料を空気で燃焼させ、白金組成物及びセリウム及び/又は鉄組成物のレベルを、白金0.0005ppmそしてセリウム及び鉄0.5ppmの低レベルに減少させた多成分燃焼触媒を、燃料又は燃焼空気と混合させ、この触媒の存在下で燃料を空気で燃焼させることを特徴とする炭素含有燃料の燃焼方法として与えられる。

40

【0015】

さらに、本発明は、より高い触媒濃度、例えば、白金0.5から2.0ppmそしてセリウム7.5から15ppmを用いる処理条件の少なくとも一部として、白金組成物及びセリウム及び/又は鉄組成物を、白金0.0005から0.15ppm以下のレベルでそしてセリウム及び鉄を0.05から1.0ppm以下のレベルで含む多成分燃焼触媒を、燃料又は燃焼空気と混合させ、そしてこの燃料を空気で燃焼させることを特徴とする炭素含有燃料の燃焼方法を提供する。

【発明の効果】

【0016】

50

本発明のディーゼル燃料を使用すれば、フィルター又は触媒、例えば、ディーゼル微粒子フィルター（DPF）又はディーゼル酸化触媒（DOC）のような後処理装置を使用しなくても、直接的に微粒子、HC及びCOの排出の低減化が達成できる。

さらに、DOC又はDPFのような後処理装置を適用する場合には、その装置は貴重な金属の使用を少なくとも改良された性能をもつ利点がある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明の他の利点と改良に加えて、低及び超低レベルの個々の及び組み合わせた触媒の使用は、系内で蓄積される又は消費される触媒固体の大きな低減化を含む、いくつかの観点において重要である。本発明は、後処理装置を使用しないで汚染物を減少させることができ、そして微粒子生成の減少及び炭素沈積物の燃焼能力の増加により後処理を促進することができる。セリウム及び鉄のレベルは0.05 ppmの低レベルまで減少させることができ、そして白金のレベルは0.0005 ppmの低レベルまで減少させることができる。処理方法としては、一つ以上の目立った改善が達成される時間及び条件で低及び超低レベル範囲内で効果的なレベルを使用する。

10

【0018】

上述のように、本発明は、蒸留留分燃料を含む典型的な石油から導かれた燃料のいずれかのような化石燃料を典型的に含む、ディーゼル燃料の燃焼の改善に関する。ディーゼル燃料は、ここではその全体を参照によって取り込まれている、上述の先行特許出願に開示されている調合のいずれかであることができる。燃料は、ディーゼル燃料、例えば、No. 2ディーゼル燃料、No. 1ディーゼル燃料、ジェット燃料、例えば、ジェットA、又はNo. 1ディーゼル燃料と同様な沸点と粘度をもつ類似物、超低硫黄含量ディーゼル燃料（ULSD）を含む蒸留留分燃料及び“モノアルキルエステルベースの酸化された燃料”、即ち、脂肪酸エステル、好ましくはトリグリセライド由来の脂肪酸のメチルエステルを含むもの、例えば大豆油、カノーラ油及び/又は獣脂のような生物学的に導かれた燃料からなる群から選択された一つ又はブレンド物であることができる。

20

【0019】

ジェットA及びディーゼルNo. 1は本発明では等価と見做されるが、しかし異なったASTMの規定によってカバーされている。ディーゼル燃料はASTM D975, “Standard Specification for Diesel Fuel Oils”によってカバーされている。用語の超低硫黄含量ディーゼル燃料（ULSD）は、硫黄レベルが0.0015 wt%（15 ppm）を超えないNo. 1又はNo. 2ディーゼル燃料を意味しそして或る管轄区域では低芳香族炭化水素含量、例えば、10体積%以下を要求している。

30

【0020】

用語の低芳香族超低硫黄含量ディーゼル燃料（LA ULSD）は、ここで使用されるときは、燃料中のこの成分が10体積%以下、そして好ましくは1から8%、特定的には2から5%の芳香族含量をもつことを意味している。

【0021】

下記の表はNo. 2ディーゼル及び低芳香族超低硫黄含量ディーゼル燃料 LA ULSDの典型的な分析結果を、バイオディーゼル成分（FBCと20%バイオディーゼルを含有するLA ULSD）を含む調合に加えて以下に示す。

40

【0022】

【表 1】

表 1

燃 料	典型的なNO ₂ ディーゼル	LA ULSD	FBC入り LA ULSD及び バイオディーゼル
API重量	36.36	35-40	35-40
硫黄 wt%	0.0323	<0.0015	<0.0015
セタン価	47.7	>47	>50
炭素 wt%	86.84	<87	<85
水素 wt%	13.16	>13	>13
芳香族 wt%	29.9	<10	ND
オレフィン vol%	0.5	ND	ND
飽和物 vol%	69.6	ND	ND
粘度40℃(cs)	2.3	2-3	ND
引火点 ℉	157.4	>180	ND

IBP, ℉	351.1	420-430	430
5%, ℉	393.3	ND	449
10%, ℉	414.0	>440	459
20%, ℉	439.0	ND	478
30%, ℉	459.5	ND	493
40%, ℉	477.9	ND	509
50%, ℉	494.6	>490	526
60%, ℉	511.3	ND	544
70%, ℉	529.0	ND	567
80%, ℉	550.4	ND	592
90%, ℉	580.3	>560	618
95%, ℉	606.7	ND	633
EP, ℉	641.7	<640	643

【 0 0 2 3 】

生物学的に導かれた燃料は従来文献では“バイオディーゼル”と呼ばれている。バイオディーゼルは典型的には、ディーゼル燃料ブレンド物を少量、典型的には1から35%、例えば、15から25%のオーダーで含む。ブレンド物は典型的には約20%のバイオディーゼルを含み、この生物学的に導かれた燃料成分は“モノアルキルエステルベースの酸化された燃料”、即ち、例えば大豆油、カノーラ油及び/又は獣脂のような脂肪酸エステル、好ましくはトリグリセライド由来の脂肪酸エステルからなる。ここで使用されるとき、用語“脂肪酸エステル”とは、ポリオール及び置換されたアルコール、等々、しかし好ましくは揮発性アルコール、例えば、C1 - C4アルコール(好ましくはメチル)、2 - メトキシエチルのエステル及び約8以上(例えば8から22)の炭素原子を含む脂肪酸の

ベンジルエステル及びそのようなエステルの混合物を含む、アルコール部分が容易に取り除かれる如何なる化合物も包含することを意図している。揮発性アルコールが非常に好ましい。メチルエステルは最も好ましいエステル反応物である。好適なエステル反応物はジアゾアルカンと脂肪酸の反応によって調製でき、又は脂肪又はオイル中で自然に起こる脂肪酸のアルコール化によって得られる。

【 0 0 2 4 】

好適な脂肪酸エステルは合成又は天然の、飽和した又は不飽和の脂肪酸から得られそして位置異性体及び幾何学的異性体を含む。好適な好ましい飽和脂肪酸としては、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、イソミリスチン酸、イソマルガリン酸、ミリスチン酸、カプリル酸、及びアンテイスアラカジン酸が包含される。好適な好ましい不飽和脂肪酸としては、ミリストール酸、バルミトール酸、リシノール酸、リノール酸、オレイン酸、エライジン酸、リノレン酸、エレアステリン酸、アラキドン酸、エルカ酸、及びエリスロゲン酸を包含する。大豆油、パーム油、サフラワー油、菜種油、カノーラ（低エルカ酸）、及びコーン油から得られる脂肪酸の混合物は特にここでの使用に好ましい。脂肪酸はそのまま及び/又は水素化後に、及びアイソマー化して、及び精製して使用できる。例えば、菜種油はC 2 2脂肪酸のための良好な原料であり、C 1 6 - C 1 8の脂肪酸は獣脂、大豆油、又は綿実油から得られ、そしてより短鎖の脂肪酸はココナッツ、パームカーネル、又はババースーオイルから得られる。ラード、オリーブ油、ピーナッツ油、ゴマ油、及びヒマワリ油はその他の天然脂肪酸原料である。

10

20

【 0 0 2 5 】

バイオディーゼルに含まれる好ましいエステルは、低級アルキルエステル、例えば、大豆油又は獣脂脂肪酸のメチル、エチル、プロピル及びブチル、特にメチルエステルである。下記は、2001年12月に、ナショナルバイオディーゼルボードによって設定されたバイオディーゼル（B 1 0 0）のスペック（性能表）であり、それはまた本発明を明瞭化及び定義する目的にも採用されている。このように、バイオディーゼルは、圧縮着火（ディーゼル）エンジンでの使用のために、野菜油又は動物油から得られる長鎖脂肪酸のモノアルキルエステルとして定義される。このスペックは使用前又はディーゼル燃料とブレンド前の純粋（100%）バイオディーゼル用のものである。アメリカにおいては、バイオディーゼル20%とディーゼル燃料80%のブレンド物はかなりの実績がある。バイオディーゼル（B 1 0 0）は使用できるが、ディーゼル燃料と20%以上のバイオディーゼルのブレンド物は、さらに実績が積まれるまでケースバイケースで評価されるべきである。同じ本質的な機能をもち、50%までの、好ましくは20%以下の組成変化がある等価物もまた使用できる。ある場合には、上述したその他の原料源で、98%ディーゼル燃料にバイオディーゼル2%しかブレンドできないものもある。

30

【 0 0 2 6 】

【表 2】

表 2

性 質	ASTM法	限 界	単 位
引火点	D93	130分	°C
水及び沈殿物	D2709	0.005最大	vol %
重力粘度, 40°C	D445	1.9-6.0	mm ² /秒
硫酸灰	D874	0.020最大	質量 %
流黄 S 15グレード	D5453	15最大	ppm
S500グレード		500最大	
銅片腐食	D130	No.3最大	
セタン	D613	47分	
露点	D2500	好ましくは -2°C又は報告	°C
炭素残量 (100%サンプル)	D4530 ¹	0.050最大	質量 %
酸価	D664	0.80最大	KOHmg/g
遊離グリセリン	D6584	0.020最大	質量 %
合計グリセリン	D6584	0.240最大	質量 %
リン含量	D4951	0.001最大	質量 %
蒸留温度 大気等価温度 90%回収	D1160	360最大	°C

¹特定の操作条件に適合するために、購入者、販売者及び製造者の間で個々の限界の要求の変更を同意可能である。

【 0 0 2 7 】

このタイプの製品の一つは、ナショナルバイオディーゼルボードのメンバーによって商標名バイオディーゼルとして市販されておりそして“メチルソイエート、菜種油(RME)、メチルタロエート”として同定されている。製造者はまたその燃料を“モノアルキルベースの酸化された燃料、野菜油又は動物油から作られた燃料”と呼んでいる。それは酸素を11wt%含んでいると言われている。彼らはその製品を脂質源からのメチルエステル、CAS番号67784-80-9と記載している。

【 0 0 2 8 】

本発明の方法は、燃料可溶性で、好ましくは燃料可溶性白金及びセリウムか鉄或いはセリウムと鉄の両方を含む多元金属触媒を採用している。セリウム及び/又は鉄は典型的には0.5から20ppmそして白金は0.0005から2ppmでの濃度で使用され、セリウム及び/又は鉄の好ましいレベルは5から10ppm、例えば7.5ppmであり、そして白金は0.0005から0.5ppm、例えば0.15ppm以下、そしてある場合には0.1ppm以下、即ち0.01から0.09ppmのレベルで使用される。いくつかの態様においては、処理方法は初期に、より高い触媒濃度を必要とし又はある間隔で又は過去に必要であった全体の処理ではないが必要に応じてなされる。ある場合には、白金濃度は1ppmまで高くでき、必要ならば2ppmまで上げることできる。セリウム及び/又は鉄は、セリウム及び/又は鉄のレベルが2から10ppm、例えば、3-8p

ppm、そして白金は0.05から0.5ppm、例えば、0.1から0.5ppm、例えば、典型的な操作では0.15ppmが使用される。これらのレベルで実行された以下のテストは、エンジン排出において驚くべき結果を示す。

【0029】

セリウム及び/又は鉄：白金の好ましい比は100,000：1から3：1、例えば、100：1から20,000：1であるが、しかしより典型的には50,000：1から500：1である。上述の範囲内の好ましい比及びテストによって驚くべき効果が示されたのは、セリウム及び/又は鉄：白金が75：1から10：1の比をもつときである。0.15ppmの白金、10ppmのセリウム及び5ppmの鉄を使用した調合が代表的である。別の好ましい調合は0.15ppmの白金と7.5ppmのセリウムを含む。低レベルの触媒（合計で約3から15ppm）、好ましくは12ppm以下及びより好ましくは8ppm以下の利点は、金属酸化物排出から生ずる超微粒子の減少である。ヨーロッパのVERTプログラムから刊行されたデータは、20ppm、又は100ppmのセリウムの高FBC投与割合において、超微粒子の数がベースラインを越えてドラマティックに増加することを示している。しかしながら、0.5/7.5又は0.25/4ppmの二元系金属の場合には、超微粒子の数の顕著な増加は認められない。低レベルのFBCにおいては、分離した超微粒子酸化物ピークは存在せずそして金属酸化物はスス中に全体の粒子サイズ分布を超えて含まれていることが見出された。本発明によって予測される低投与割合の更なる利点は、エンジン排出物全体に対する金属灰の寄与の減少である。1998年のUSエンジン排出量基準の場合、微粒子排出量は100,000 $\mu\text{g}/\text{hp}\cdot\text{hr}$ （0.1 $\text{g}/\text{hp}\cdot\text{hr}$ ）に制限されている。燃料中30ppmで使用されるセリウムFBCは金属6000 $\mu\text{g}/\text{hp}\cdot\text{hr}$ 、又は未処理エンジン排出物のおおまかに6%に相当するエンジンへの金属導入負荷を表している。それゆえに、二元金属又は三元金属FBCとしての8ppm以下そして好ましくは4ppm以下の本発明で使用される低レベル触媒は、例えば、エンジンに対してたった800-1600 $\mu\text{g}/\text{hp}\cdot\text{hr}$ の触媒負荷又はベースラインスス排出量の0.8-1.6%に寄与するに過ぎない。これは金属灰排出量減少の利点であり全体の微粒子物質排出へのFBCの寄与又は下流の排出量制御装置への金属灰負荷を低減化させる。

【0030】

燃料は清浄剤（例えば、50-300ppm）、潤滑用添加剤（例えば、25-約500ppm）、その他の添加剤、及び好適な燃料可溶性触媒金属組成物、例えば、0.1-2ppmの燃料可溶性白金族金属組成物、例えば白金COD又は白金アセチルアセトナート及び/又は2-20ppmの燃料可溶性セリウム又は鉄組成物、例えば、可溶性化合物又は懸濁物としてのセリウム、オクタン酸セリウム、フェロセン、オレイン酸鉄、オクタン酸鉄等々を含むことができる。燃料は、その他の処理装置を、特にディーゼルのハイレベルコントロールのために使用することができるのであるが、特に必要としないで燃焼させることもできる。

【0031】

燃料中の白金と鉄及び/又はセリウムの低濃度での組み合わせは、炭素又はススの沈積又は排出の低減化において、白金無しで、セリウム、鉄又はその他の金属の非常に高濃度の場合と同じくらい効果的である。組み合わせにおける数ppmの金属濃度は、鉄及び/又はセリウムを単独で使用するときの30-100ppmと同じくらい有効である。

【0032】

一態様においては、本発明は、白金組成物及びセリウム及び/又は鉄組成物を、白金0.0005ppmそしてセリウム及び鉄0.5ppmの低レベルで含む多成分燃焼触媒を、燃料又は燃焼空気と混合させ、この触媒の存在下で、一つ以上の目立った改良を達成するような時間及び条件下で効果的な触媒レベルを使用する処理をして、燃料を空気で燃焼させることからなる。一態様においては、低触媒レベルは、高い初期投与及び/又は間歇的に高い触媒レベルを使用することを含む処理方法の少なくとも一部として使用することができる。

【 0 0 3 3 】

本発明はまた、主として天然ガスで作動するが、より煙の出易いレギュラーディーゼル燃料のようなパイロット燃料を使用する二元燃料ディーゼルエンジンの分野における使用でも顕著な利点をもつ。或る場合には、本発明に従った触媒濃度は、処理条件の少なくとも一部分として、濃度としてわずか0.0005から0.15 ppm以下、例えば0.1 ppm以下の白金及び合計濃度としてわずか0.5から8 ppm以下のセリウム及び/又は鉄を含む上述のような低触媒レベルであることができる。或る場合には、0.05 ppm以下の白金と5 ppm以下の合計触媒レベルを使用することも有用である。

【 0 0 3 4 】

これらの二元及び三元の白金系組み合わせは、流出点低下剤、抗酸化剤、腐食防止剤等々のような、蒸留留分及び蒸留残渣燃料に対する標準添加成分と共存することができる。

10

【 0 0 3 5 】

セリウム化合物の中でもとりわけ、セリウムIIIアセチルアセトナート、セリウムIIIナフテナート、及びオクタン酸セリウム、オレイン酸セリウム及びステアリン酸塩、ネオデカン酸塩、及びC₆からC₂₄アルカノン酸塩のようなその他の石鹸及びその類似物がよい。セリウム化合物の多くは式： $Ce(OOCR)_3$ 、(ここでR = 炭化水素、好ましくはC₂からC₂₂、そして脂肪族、脂環式、アリアル及びアルキルアリアル)に適合する三価の化合物である。セリウムは燃料の1から15 ppmセリウムw/v、例えば、4から15 ppmの濃度が好ましい。好ましくは、セリウムは、セリウムヒドロキシオレエートプロピオネート錯体(セリウム40 wt%)又はセリウムオクトエート(セリウム12 wt%)として供給される。好ましいレベルはこの範囲の下限である。

20

【 0 0 3 6 】

鉄化合物の中でもとりわけ、フェロセン、第二鉄及び第一鉄アセチルアセトナート、オクタン酸塩及びステアリン酸塩(通常、 $Fe(III)$ 化合物として市販されている)のような鉄石鹸、ナフテン酸鉄、トール酸鉄及びその他のC₆からC₂₄のアルカノン酸鉄、鉄ペンタカルボニル $Fe(CO)_5$ 及びその類似物がある。

【 0 0 3 7 】

白金族金属化合物のいくつか、例えば、1,5-シクロオクタジエン白金ジフェニル(白金COD)は特許文献1、特許文献2及び特許文献3に記載されており、白金源として使用できる。その他の好適な白金族金属触媒組成物としては、市販されている或いは容易に合成できる、置換した(例えば、アルキル、アリアル、アルキルアリアル置換した)及び未置換のアセチルアセトナートを含む白金族金属アセチルアセトナート、白金族金属ジベンジリデンアセトネート、及びテトラミン白金金属錯体、例えば、テトラミン白金オレエートの脂肪酸石鹸を包含する。白金は燃料の0.05から2.0 ppm白金w/v(mg/l)、例えば、約1.0 ppm以下の濃度が好ましい。好ましいレベルはこの範囲の下限(例えば、0.15 - 0.5 ppm)である。白金CODは燃料に添加する白金の好ましい形態である。セリウム又は鉄は典型的には金属の0.5から25 ppmそして白金0.0005から2 ppmを与える濃度で使用され、セリウム又は鉄の好ましいレベルは5から10 ppm、例えば、7.5 ppm、そして白金は0.1から0.5 ppm、例えば、0.15 ppmのレベルで使用される。セリウム及び/又は鉄：白金の好ましい比は100,000:1から10:1、例えば、50,000:1から500:1である。例証としては、白金0.0015 ppmとセリウム10 ppm及び鉄5 ppmを使用する調査は、(セリウム+鉄):白金の比で約10,000:1をもつ。代替の例証組成物としては、白金0.0015 ppmと鉄10 ppm及びセリウム5 ppmを含む。別の組成物は白金0.1から0.5 ppmに対してCeとFeの組み合わせで3から10 ppmを含む。別の選択燃料は白金0.05から0.5 ppmを含みそしてセリウム及び/又は鉄0.5から10 ppm、特にセリウム及び/又は鉄を合計濃度で3から8 ppm含む。

30

40

【 0 0 3 8 】

本発明に従った燃焼は、オイル相がディーゼル燃料の重量基準で1から30%の水を含む水で乳化している水とのエマルジョンであることができる。好ましい形態としては、そ

50

のエマルジョンは支配的には油中水タイプで好ましくは上述のその他の成分に加えて、界面活性剤、潤滑剤及び/又は腐食防止剤を含んでいる。好適なエマルジョン形態と添加剤については特許文献4に見出すことができる。燃焼は燃焼効率を改善できそしてディーゼルエンジンの排ガスコントロールを促進するために、酸化触媒や微粒子フィルターを使用しなくても微粒子の低減化ができる。また、開放炎燃焼源における良好な炭素燃焼は熱交換器表面への炭素沈積を少なくしそして下流の熱回収装置のスス酸化温度を低くすることができる。

【0039】

ベース燃料と低レベルの白金とセリウム及び/又は鉄化合物をベースとする燃料可溶性触媒を含む本発明の燃料は、従来技術のものよりも良好なエンジン排出物を与え、さらに、ディーゼル酸化触媒(DOC)又はディーゼル微粒子フィルター(DPF)のような後処理装置と一緒に使用するときは、PM、HC、CO、NO_x及びNO_xのパーセンテージとしてのNO₂に関しては期待していなかった良好な結果を与える。微粒子反応器、部分フィルター又はNO_x吸収器もまた本発明のエンジン排出量を低減化するために使用できそして利点がある。用語“ディーゼル微粒子フィルター”とは、複雑な内部構造内に微粒子の一部を補足することによって微粒子排出量を低減化させる排ガスフィルターとして従来技術で公知の装置を意味する。それらは、沈積物が蓄積すると再生するか交換しなければならない。それらは、例えば、セラミック、金属、SiC又はワイヤーメッシュのような如何なる好適な構造もとることができる。用語“ディーゼル酸化触媒”とは、ディーゼル微粒子フィルター内でなされるような微粒子の補足場所において触媒表面と接触させることによって、微粒子、炭化水素及び一酸化炭素の排出を低減化させる排ガス処理触媒として従来技術で公知の装置を意味する。NO₂と微粒子排出を低減化させるための接触的後処理装置を用いたエンジンの排出結果とFBCの効果は以下の実施例を参照されたい。如何なる理論によっても束縛されることは望まないが、エンジン出口排出と同様に後処理装置での期待以上の良好な結果は、NO₂の過剰量を生成するのに十分な量の白金は存在せずそしてセリウム及び/又は鉄の低レベルの存在で微粒子中の炭素の酸化を促進するのに足る幾分かNO₂又はその他の化学種を生成するためであると考えられる。NO₂は肺に強い炎症を与えそして、DOC、DPF又はその組み合わせのような高度の触媒型後処理装置の在来からの使用によって大量に生成する。NO₂生成が制限される全体の結果は、低白金濃度と、少ないがしかし期待された微粒子(同様に不完全酸化で生ずるその他の種)の減少よりも多くを生成しそして同時に発生し開放されたNO₂の量を制御するのに十分な量のセリウム及び/又は鉄の存在による。先行技術と異なり、本発明は、NO₂の大量発生は必ずしも必要ないことが見出され、そして勿論、人に炎症を与えることが少ない排出ガスを与える方法を見出した。

【0040】

以下の実施例は本発明をさらに説明し例証するためのものであって、如何なる点においても本発明を限定する意図があると見做してはならない。特に断りが無い限り、全ての部及び%は重量基準である。

【実施例1】

【0041】

この実施例は、本発明の好ましい態様に従った低排出物ディーゼル燃料の調製について記載しているが、燃料は上述で分析したコロニアルパイプラインカンパニー社製の代替可能な航空機用ケロセングレード55(ジェットA、及びNo.1ディーゼルと同様な沸点と粘度をもつ)を添加剤(TFA4690-C清浄剤100ppm、テキサコ社製潤滑剤225ppm)及び白金CODとして供給されている0.15ppmの白金及び7.5ppmのセリウムヒドロキシオレートプロピオネート錯体(セリウム40wt%を含む溶液)を含む燃料可溶性触媒(FBC)を使用してブレンドした。これらのppmの値は、燃料1リットル当たりの金属重量mgである。燃料は、1998DDCデトロイトディーゼルシリーズ60、400hpエンジンのテストで使用され、そして対照としてのハイウエーNo.2CARBULSD(California Air Resources

10

20

30

40

50

Boad Ultra Low Sulfur Diesel) 燃料に比較して顕著に改善された結果を示した。テストデータを下記表にまとめて示すが、ここで、FTPのテスト結果、遷移組成物はテストされた種々の燃料に対して与えられる。

【0042】

【表3】

表3

燃料 BSFC (lbs/hp-時)	硫黄 (ppm)	排出物 (g/bhp-時)			
		HC	CO	NO _x	PM
VS 1998標準	<500	1.3	15.5	4.0	0.10
2D 0.398	450	0.15	1.13	4.05	0.075
CARB ULSD 0.392	50	0.08	0.96	3.72	0.063
CARB ULSD +FBC 0.391	50	0.10	0.85	3.78	0.053
ジェットA+添加物 +FBC 0.397	<300	0.13	0.84	3.66	0.050

10

【0043】

CARB ULSD 燃料がかなりの調査と開発の主題であったという観点からみると、低レベルの白金とセリウムを含むFBC触媒を含む本発明と比較すると改善された結果を与えないことは驚くべきことである。このように、本発明は、微粒子制御に必須であると考えられていた硫黄の超低含量を達成するための困難で高価なプロセスを必要としないで汚染排出物の範囲を低減化する非常に実用的なアプローチを提供することになる。

20

【実施例2】

【0044】

この実施例は、市販の超低硫黄含量ディーゼルに白金とセリウムの二元FBCを合計4ppmの金属で使用したものと標準硫黄含量燃料及び対照ULSDを使用し1998DDCシリーズ60エンジンでテストした結果を示す。結果を下記表にまとめて示す。

【0045】

30

【表4】

表4

種々の燃料での1998DDSシリーズ60エンジンからの排出結果
(レプリカホットFTPテスト)

	gr/bhp-時				lb/hp-時
	HC	CO	NO _x	PM	BSFC
1998 標準	1.3	15.5	4.0	0.10	NS
ベース No.2	0.13	1.0	4.0	0.08	.413
ULSD+二元金属FBC 0.25 Pt/3.75 Ce	0.16	0.9	3.7	0.06	.410
参照 ULSD	0.35	0.9	3.9	0.08	.416

40

【0046】

上記の表は、添加物のない対照のULSDに対する処理した超低硫黄含量ディーゼル (ULSD) でのFBC処理燃料の改善度合い、HC (54%)、NO_x (5%)、PM (25%) 及び燃料経済性 (1.4%) を示す。

【実施例3】

【0047】

50

1990DTA-446 インターナショナル7.6リッターエンジンで20分のホット過渡テストサイクルを3回行った。NO_x、NOとNO₂及び微粒子の平均排出量をg/hp-hr単位で測定し、下記に示した。

【0048】

市販のNo.2 (>3000ppmの硫黄)及びULSD (<15ppm硫黄)のベースライン排出と、同様なNO₂排出量を、合計窒素種の17及び18%において合計NO_x種のパーセンテージとして示した。微粒子はULSDの場合0.244g/hp-hrとわずかに低かった。

【0049】

75g/cuftのPGM負荷をもつ高接触性ディーゼル酸化触媒及び14g/cuftの白金族金属(PGM)負荷をもつ低接触性ワイヤメッシュフィルター(LCWMF)の排気への装填は、ULSD燃料中で0.5/7.5ppmでの二元金属白金/セリウムFBCと一緒に使用すると、微粒子は59%減少したが、NO₂の排出は合計窒素酸化物種の58%に増加した。セリウム添加物はセリウムヒドロキシオレートプロピオネートで白金添加物は白金CODであった。

10

【0050】

DOCを取り除いたときは、微粒子減少効率は57%にわずかに低下したが、NO₂は合計窒素酸化物種の25%のみであった。さらに処理燃料で25時間作動させると微粒子とNO₂の両方共に意外にも減少した。

【0051】

20

テストにおいて観察された意外なプラス結果は、後処理装置の装着無しで、標準のNo.2D又はULSDのいずれかにFBCを添加したときに、微粒子の排出とNO₂の割合の両方とも減少したことである。No.2Dの場合、処理燃料(Pt/Ce=0.15/7.5ppm)で微粒子は0.253から0.215へと15%減少し、そして17%から13%に減少した。ULSDの場合、燃料にFBCを添加(Pt/Ce=0.5/7.5ppm)することで、微粒子は0.244から0.207に減少し、一方NO₂は18%から12%へと15%減少した。このように、FBCを単独又は接触後処理装置と一緒に使用することで微粒子やその他の排出物を低減化できる利点がある。NO₂の発生によって微粒子低減化の助けとなるとして先行技術によって唱道されている高接触性DOCは、ここでは微粒子の低減化にはFBCよりも効果がなく、そしてNO₂発生に逆効果を与えることが示されている。このことは先行技術では開示されてこなかった。

30

【0052】

【表5】

表5

1990インターナショナル7.6リットルDTA 466エンジンからの排出物の比較
(3回のホットスタートテストの比較汚染物の量(g/時一時))

燃料及び後処理	汚染物量(g/時一時)						
	NO _x	NO	NO ₂	NO ₂ %	微粒子	HC	CO
No.2D	6.1	5.0	1.1	17	0.253	0.3	1.4
No.2D+FBC(Pt/Ce@0.15/7.5ppm)	6.0	5.3	0.7	13	0.215	0.3	1.3
ULSD	5.6	4.6	1.0	18	0.244	0.3	1.1
ULSD+FBC	5.7	5.0	0.7	12	0.207	0.2	1.0
ULSD+FBC+HCDOC+LCWMF	5.5	2.3	2.2	58	0.104	0.0	0.0
ULSD+FBC+LCWMF	5.5	4.1	1.4	25	0.108	0.0	0.2
ULSD+FBC+CWMF(25時間)	5.5	4.4	1.1	21	0.094	0.0	0.2

注:DOC=75g/cuftPGM負荷
CWMF=14g/cuftPGM負荷
FBC=0.5ppmPt/7.5ppmCe, 記載ない場合

【実施例4】

【0053】

1991年カリフォルニア及びUS環境保護協会の連邦排出基準に適合したカミンズ275hp、8.3リッターディーゼルエンジンでエンジンダイナモメーターテストを行った。テストサイクルはUS連邦テスト手順(FTP)に従ったEPA過渡テストプロトコルである。

【0054】

この過渡サイクルは、1199秒間に及ぶテストサイクルの各1秒間隔での最大トルク%及び速度%によって記載される。サイクルの最初の5分間はテストのニューヨークノンフリーウェイ(NYNF)部分と称されそして多量のアイドリング時間を含む市中走行を表す。第二の5分間はロスアンジェルスノンフリーウェイ(LANF)部分と呼ばれる。このテスト部分もまた市中走行を表すが、しかし多量のアイドリング時間は含まない。テストの第三の5分間部分はロスアンジェルスフリーウェイ(LAF)部分と呼ばれる。これはフリーウェイ(高速道路)での高速走行に相当する。最後の5分間はNYNF部分の繰り返しである。

【0055】

これらの四つの部分は20分EPA過渡サイクルを与える。結果はそれぞれの燃料に対して3回の“ホットスタート”の繰り返しテストの平均を表す。

結果は、386ppmの硫黄を含む標準No.2高速道路対照燃料からの排出と比較したそれぞれのテスト燃料の場合の炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)、酸化窒素(NO_x)及び微粒子(PM)排出量の減少をグラフで示す。

【0056】

白金0.15ppmそしてセリウム金属7.5ppm濃度での二元白金/セリウム燃料可溶性触媒(FBC)の燃料中への添加は、図1(No.2D+FBC)において11%の微粒子の減少を生み出した。市販の超低硫黄含量ディーゼル燃料と9ppm硫黄含量燃料との比較のためにFBCなしで運転したところ、図(ULSD)に示されるように、標準のNo.2Dに対して6%の微粒子減少であった。白金0.15ppmそしてセリウム金属7.5ppm濃度の燃料可溶性触媒で処理したこの同じULSDは、ベースラインのNo.2D又は未処理のULSDに対して、HC、CO及びNO_xの最も高い減少量でP

M減少13%であった。これらのデータは、標準又は超低硫黄含量燃料中のFBCが、微粒子減少を含む、エンジンからの排出汚染物の減少に効果があることを示している。結果を図1にまとめて示す。

【実施例5】

【0057】

1991年連邦排出基準で作られた1990年モデルカミンズ8.3リッターエンジンでの実施例4と異なったベースラインでの別のテストにおいては、20分過渡サイクルでの3回の“ホットスタート”でベースラインのNo.2D燃料にて作動させた。排出量は0.189g/hp-hrと測定された。超低硫黄含量ディーゼル燃料(ULSD)での作動は微粒子減少が0.182μg/hp-hrと少なかった。NO₂排出はいずれかのベースライン燃料で合計窒素酸化物排出量の15-16%を維持した。

【0058】

0.15ppmの白金及び7.5ppmのセリウムの二元金属FBCでのNo.2Dの処理は、微粒子の減少は13%で0.164g/hp-hrでNO₂の減少は0.8g/hp-hrから0.6g/hp-hrであった。これは、高接触装置を使用してNOをNO₂に変換させる微粒子低減化の伝統的なアプローチと対照的なもので、またNo.2燃料の硫黄微粒子排出物を硫黄に変換することができる。13%のPM減少は低レベルFBCに対しては驚くべきことでそしてULSD単独から達成されるマイナーのPM減少を与えることは重要である。

【0059】

更なるテストは、0.5ppmのPtと7.5ppmのCeの比で二元金属FBCの効果はULSD燃料中で維持されることを示した。ベースラインのULSDに対して、12%のPM減少が低NO₂排出を維持しながら達成された。

【0060】

【表6】

表6

1991認定排気物カミングス8.3リットルでの二元金属FBCエンジン排出データ
(3回のホットスタートテストの平均)

燃 料	HC	CO	NO _x	NO	NO ₂	NO ₂ %	PM
ベースライン No.2D	0.4	1.1	4.9	4.1	0.8	16%	0.189
ベースライン ULSD	0.4	1.1	4.7	4.0	0.7	15%	0.182
ベースライン No.2D+0.15/7.5	0.3	1.0	5.0	4.4	0.6	12%	0.164
ULSD+0.7/7.5	0.3	1.0	4.8	4.2	0.6	13%	0.160

【実施例6】

【0061】

1998デトロイトディーゼル12.7リッターエンジンで行った同様なレプリカテストを図2に表す、そして0.5ppmPt/7.5ppmCe処理割合でのNo.2D燃料におけるFBCの微粒子減少は11%で未処理ULSD燃料では15%の減少であった。ULSD燃料に添加したときは、FBCは未処理No.2D燃料のベースラインに対して28%の微粒子減少に増加した。

【0062】

これらの結果は、No.2D又はULSD燃料に添加したときの、エンジンのPMを含む排出物を減少させるFBCの能力を確認するものである。結果をまとめて図2に示す。

【実施例7】

【0063】

1990 インターナショナルハービスター7.6リッターエンジンでのテストは0.15/7.5 ppmの処理割合のFBCで処理したNo.2D燃料で15%の微粒子減少を示した。比較のために、FBCを含まない市販のULSDは3%のPM減少を与えた。ULSDに0.15/7.5 ppmの投与割合でFBCを添加すると、微粒子は18%減少し、低芳香族ULSDで使用すると、FBCは29%の微粒子減少を示した。結果をまとめて図3に示す。

【実施例8】

【0064】

過渡応答エンジンダイナモメーターを装備した1995ナビスター7.6リッターエンジンで一連のテストを行った。3回のホットテストサイクルを、No.2D燃料(>3000 ppmの硫黄)のベースラインで実施しそれから異なったFBC添加物のそれぞれに対してはULSD(<15 ppm硫黄)中で使用した。

10

【0065】

添加物Aは0.15/4/4 ppmのPt/Ce/Fe; 添加物Bは0.15 ppm/7.5 ppm Ce; そして添加物Cは0.15/5.6/2.4 ppmのPt/Ce/Feであった。全ての添加物は触媒の安定性を確保するために同じ市販の清浄剤を含んでいる。三つの全ての添加物で、HC、CO、NOx及びNO₂で同様な結果を示した。添加剤A及びCは両方ともベースラインのNo.2Dに対してPM減少25%であるのに比べ、二元金属添加剤Bでの微粒子減少は32%とわずかに良好であった。ULSDへの添加剤のブレンドは全てのケースで、NOx及びNO₂の意外に良好な減少を与えた。

20

【0066】

或る用途においては、三元金属の使用は二元金属に対してコスト優位性があり又はDOC、DPF、ワイヤーメッシュ又は組み合わせシステムのような排ガス後処理装置の再生における使用のために好ましい。

【0067】

【表7】

表7

1995ナビスターDT466 7.6リットルエンジンでの二元金属及び3元金属添加物のエンジン排出データ
(3回のホットスタートテスト結果の平均, g/hp-時)

30

燃料/添加物	HC	CO	NOx	NO	NO ₂	NO ₂ %	PM
ベースライン No.2D	0.2	1.2	4.7	3.3	1.4	30%	0.016
ULSD+添加物A	0.1	1.0	4.1	3.7	0.4	10%	0.079
ULSD+添加物B	0.1	1.0	4.2	3.6	0.6	14%	0.072
ULSD+添加物C	0.1	1.0	4.2	3.7	0.6	14%	0.078

注. A=0.15/4/4 Pt/Ce
B=0.15/7.5 Pt/Ce
C=0.15/5.6/2.4 Pt/Ce

40

【0068】

上述の記載は熟練した当業者が本発明を實踐できることを意図したものである。熟練した当業者が本記載を読むことで明らかとなるような全ての可能な変形や変更の全てを詳細にする意図はない。しかしながら、そのような変形や変更は、上述の記載及び添付した特許請求の範囲に見られる本発明の範囲内に包含されることは当然のことである。本特許請求の範囲は、特に断りのない限り、本発明で意図した目的に適合するのに有効な配列又は連続的な組み合わせにおける指定された要素及び工程をカバーすることを意図している。

【0069】

50

- 【特許文献1】USP 4, 891, 050
- 【特許文献2】USP 5, 034, 020
- 【特許文献3】USP 5, 266, 083
- 【特許文献4】USP 5, 743, 922
- 【産業上の利用可能性】

【0070】

本発明は、フィルター又は触媒、例えば、ディーゼル微粒子フィルター（DPF）又はディーゼル酸化触媒（DOC）のような後処理装置を使用しないでも、直接的に微粒子、HC及びCOの排出の低減化が達成できるディーゼル燃料として有用である。

【0071】

さらに、DOC又はDPFのような後処理装置を組み合わせる場合には、その装置は貴重な金属の使用を少なくしても改良された性能をもつため、本発明の燃料の使用には利点がある。

【図面の簡単な説明】

【0072】

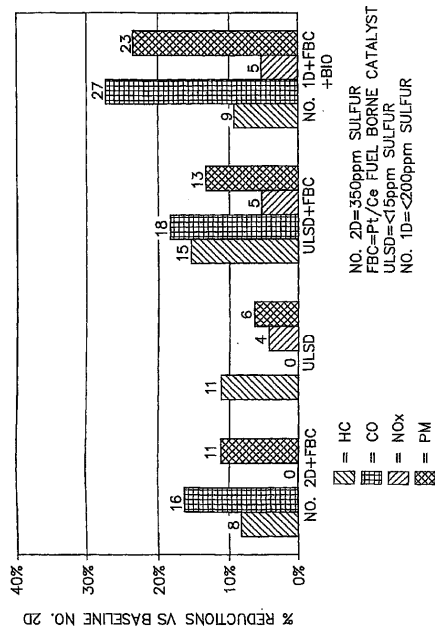
【図1】図1は実施例3からのデータをまとめたグラフであり、ディーゼルエンジンのいくつかの燃料において、低濃度での白金/セリウム燃料可溶性触媒（FBC）が評価されている。

【図2】図2は実施例6からのデータをまとめたグラフであり、ディーゼルエンジンのいくつかの燃料において、低濃度での白金/セリウム燃料可溶性触媒（FBC）が評価されている。

【図3】図3は実施例7からのデータをまとめたグラフであり、ディーゼルエンジンのいくつかの燃料において、低濃度での白金/セリウム燃料可溶性触媒（FBC）が評価されている。

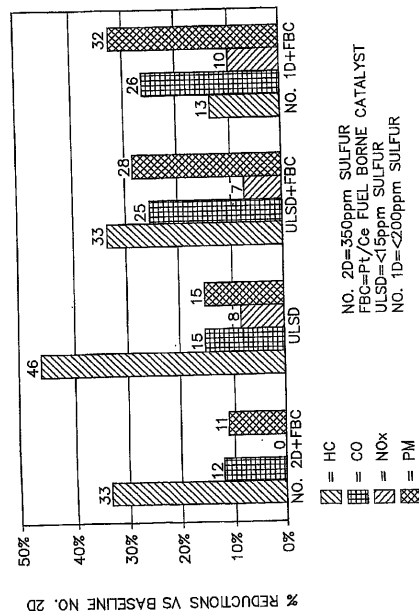
【図1】

FIG. 1



【図2】

FIG. 2

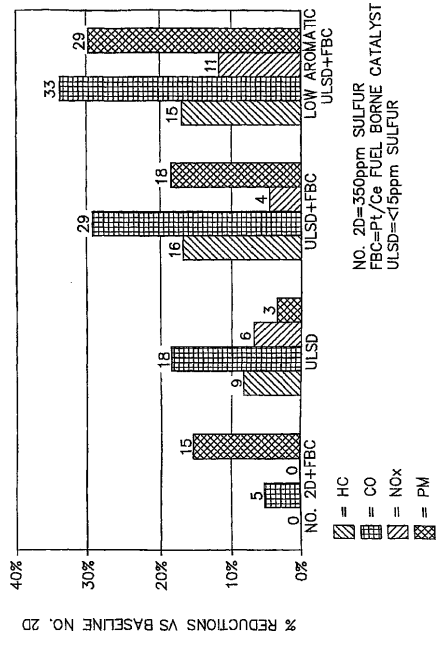


10

20

FIG. 3

【 3 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100148633
弁理士 桜田 圭
- (74)代理人 100070530
弁理士 畑 泰之
- (72)発明者 バレンタイン, ジェームス エム
アメリカ合衆国コネチカット州 06430 フェアフィールド ヘムロック ロード 480
- (72)発明者 スプラグ, パリー エヌ
アメリカ合衆国コネチカット州 06751 ベスレヘム ロング メドウ ロード 82
- (72)発明者 ピーター - ホプリン, ジェレミー ディ
イギリス国 コーンウォール PL30 3NR ボドミン ラメロン セント タディ (番地なし)

審査官 森坂 英昭

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2004/0098905 (US, A1)
特表2006-516996 (JP, A)
特開2004-035882 (JP, A)
特開平10-273682 (JP, A)
特表2000-515575 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 21/00 - 38/74