

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年10月3日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/145316 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 39/20 (2006.01) *C04B 41/85* (2006.01)
B01D 39/14 (2006.01) *C04B 41/87* (2006.01)
B01D 46/00 (2006.01) *F01N 3/02* (2006.01)
B01J 29/76 (2006.01) *F01N 3/022* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/058744
- (22) 国際出願日: 2012年3月30日(30.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5038604 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地 Gifu (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 神保 直幸 (JINBO Naoyuki) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣北事業場内 Gifu (JP). 春日 貴史 (KASUGA Takafumi) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣北事業場内 Gifu (JP). 牧野 美沙子 (MAKINO Misako) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣北事業場内 Gifu

(JP). エムディー サイドウザマン (MD Saiduzzman) [BD/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣北事業場内 Gifu (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & Associates); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).

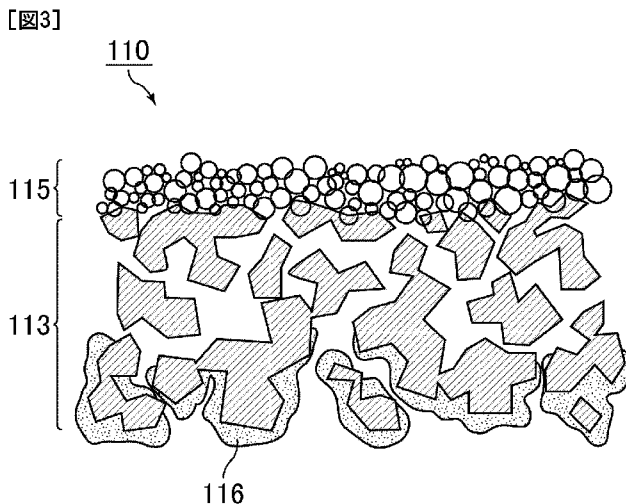
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: HONEYCOMB FILTER AND PRODUCTION METHOD FOR HONEYCOMB FILTER

(54) 発明の名称: ハニカムフィルタ及びハニカムフィルタの製造方法



(57) Abstract: This honeycomb filter comprises: a ceramic honeycomb base material having a plurality of cells for causing fluid to flow therethrough aligned in the longitudinal direction and having cell walls therebetween, said base material having one end section sealed on either the fluid inflow side or the fluid outflow side of the cells; a filter layer formed on, among the surfaces of the cell walls, the surface of cell walls of cells having the end section on the fluid inflow side open and the end section on the fluid outflow side sealed; and, in the cell walls having the filter layer formed thereon, an SCR catalyst supported by the surface of the cell walls of cells having the end section on the fluid inflow side sealed and the end section on the fluid outflow side open. The honeycomb filter is characterized by including a section fulfilling $a < b$, when the average pore diameter of pores in the filter layer is a (μm) and the average particle diameter of particles configuring the SCR catalyst is b (μm).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/145316 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明のハニカムフィルタは、流体を流通させるための多数のセルがセル壁を隔てて長手方向に並設され、上記セルの流体流入側又は流体流出側のいずれかの端部が封止されてなるセラミックハニカム基材と、上記セル壁の表面のうち、上記流体流入側の端部が開口され、上記流体流出側の端部が封止されたセルのセル壁の表面に形成された濾過層と、上記濾過層が形成されたセル壁において、上記流体流入側の端部が封止され、上記流体流出側の端部が開口されたセルのセル壁の表面に担持されたSCR触媒とを備え、上記濾過層が有する気孔の平均気孔径を a (μm)、上記SCR触媒を構成する粒子の平均粒子径を b (μm) としたとき、 $a < b$ を満たす部分を含むことを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：ハニカムフィルタ及びハニカムフィルタの製造方法
技術分野

[0001] 本発明は、ハニカムフィルタ及びハニカムフィルタの製造方法に関する。

背景技術

[0002] ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排ガス中には、スス等のパーティキュレート（以下、PMともいう）が含まれており、近年、このPMが環境又は人体に害を及ぼすことが問題となっている。また、排ガス中には、CO、HC及びNO_x等の有害なガス成分も含まれていることから、この有害なガス成分が環境又は人体に及ぼす影響についても懸念されている。

[0003] そこで、排ガス中のPMを捕集したり、有害なガス成分を浄化したりするために、排ガス浄化装置が用いられている。

このような排ガス浄化装置は、セラミック等の材料からなるハニカム構造体を用いて作製される。ハニカム構造体内に排ガスを通過させることによって排ガスを浄化することができる。

[0004] 排ガス浄化装置において排ガス中のPMを捕集するために用いられるハニカム構造体では、多数のセルがセル壁を隔てて長手方向に並設され、セルのいずれか一方の端部が封止されている。そのため、一のセルに流入した排ガスは、必ずセル同士を隔てるセル壁を通過した後、他のセルから流出するようになっている。すなわち、このようなハニカム構造体が排ガス浄化装置に備えられていると、排ガス中に含まれるPMは、ハニカム構造体を通過する際に、セル壁により捕捉される。従って、ハニカム構造体のセル壁は、排ガスが浄化されるフィルタとして機能する。

[0005] ハニカム構造体がPMを捕集する初期の段階では、セル壁の細孔にPMが侵入し、セル壁の内部でPMが捕集され、セル壁の細孔が閉塞される「深層濾過」の状態になる。深層濾過の状態では、セル壁の内部（細孔）にPMが堆積していく。そのため、PMの捕集開始直後に、セル壁の実質的な気孔率が

低下し、急激に圧力損失が上昇するという問題がある。

[0006] 一方、排ガス浄化装置において排ガス中のNO_xを浄化するために用いられるハニカム構造体として、セルのいずれの端部も封止されておらず、セル壁にNO_xを浄化するための触媒が担持されているNO_x浄化用のハニカム構造体が用いられている。

[0007] 近年、排ガス中のNO_xを浄化するために、尿素SCR (Selective Catalytic Reduction、選択的触媒還元) 装置が提案されている。

尿素SCR装置では、セル壁にゼオライト等のSCR触媒が担持されたハニカム構造体を備えた排ガス浄化装置内に尿素水を噴霧する。そして、尿素の熱分解によってアンモニアを発生させて、ゼオライトの作用によりNO_xを還元させる。

このように、尿素SCR装置ではNO_xを浄化することができる。

[0008] 従来、排ガス中のPMを捕集するために用いられるハニカム構造体とNO_x浄化用のハニカム構造体は別の部材からなり、別の金属容器内にそれぞれ配置されており、排気ラインにおいて大きな体積を占めていた。そのため、排ガス浄化装置が占める体積を減らすことが要望されていた。

[0009] このような背景の下、排ガス中のPMを捕集するために用いられるハニカム構造体、すなわち、セルのいずれか一方の端部が封止されたハニカム構造体に、ゼオライト等のSCR触媒を担持させたハニカムフィルタの開発が進められている。このようなハニカムフィルタによれば、排ガス中のPMを捕集するとともに、NO_xを浄化することが可能である。

特許文献1には、ハニカム構造体のセル壁の気孔率を制御することによって、ハニカムフィルタを尿素SCR装置に用いた場合におけるNO_x浄化率を向上させる技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：国際公開2011/042992号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] しかしながら、ハニカムフィルタのセル壁に堆積したPMを燃焼し除去する際（再生の際）には、ハニカムフィルタが非常に高温になる。ゼオライト等のSCR触媒は、900℃以上の温度にさらされると、劣化してしまうため、再生を繰り返すたびに、NO_x浄化性能が落ちてしまうという問題があった。
- [0012] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、PMとNO_xの双方を浄化することができ、且つ、長期間に亘ってPM及びNO_xの浄化機能を確保することが可能なハニカムフィルタ及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0013] 請求項1に記載のハニカムフィルタは、
流体を流通させるための多数のセルがセル壁を隔てて長手方向に並設され、上記セルの流体流入側又は流体流出側のいずれかの端部が封止されてなるセラミックハニカム基材と、
上記セル壁の表面のうち、上記流体流入側の端部が開口され、上記流体流出側の端部が封止されたセルのセル壁の表面に形成された濾過層と、
上記濾過層が形成されたセル壁において、上記流体流入側の端部が封止され、上記流体流出側の端部が開口されたセルのセル壁の表面に担持されたSCR触媒とを備え、
上記濾過層が有する気孔の平均気孔径を a (μm)、上記SCR触媒を構成する粒子の平均粒子径を b (μm)としたとき、 $a < b$ を満たす部分を含むことを特徴とする。
- [0014] 請求項1に記載のハニカムフィルタにおいて、セラミックハニカム基材のセル壁の表面のうち、流体流入側の端部が開口され、流体流出側の端部が封止されたセルのセル壁の表面には、濾過層が形成されている。排ガス中のPMは、当該濾過層により捕集される。

一方で、濾過層が形成されたセル壁において、流体流入側の端部が封止され、流体流出側の端部が開口されたセルのセル壁の表面には、SCR触媒が担持されている。

従って、捕集されたPMとSCR触媒との接触を防ぐことができるため、PMを燃焼させる再生処理を行った際に、熱によってSCR触媒が劣化してしまうことを抑制することができる。これにより、長期間に亘ってNO_xの浄化機能を確保することができる。

[0015] さらに、請求項1に記載のハニカムフィルタでは、濾過層が有する気孔の平均気孔径を a 、SCR触媒を構成する粒子の平均粒子径を b としたとき、 $a < b$ を満たす部分を含むことを特徴としている。

濾過層が有する気孔の平均気孔径 a がSCR触媒を構成する粒子の平均粒子径 b よりも小さいと、SCR触媒が濾過層に詰まりにくくなる。従って、圧力損失の上昇を抑制することができる。

[0016] 請求項2に記載のハニカムフィルタにおいて、 a は $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ であり、 b は $0.7 \sim 5.0 \mu\text{m}$ である。

a が $0.5 \mu\text{m}$ 未満であると、ガスが濾過層を透過しにくくなるため、透過抵抗が大きくなってしまう。一方、 a が $3.0 \mu\text{m}$ を超えると、PMが濾過層を通過しやすくなるため、十分なPMの捕集効率が得られにくくなる。

また、 b が $0.7 \mu\text{m}$ 未満であると、SCR触媒を構成する粒子が小さすぎるため、該粒子が濾過層に詰まりやすくなる。一方、 b が $5.0 \mu\text{m}$ を超えると、SCR触媒を構成する粒子は濾過層に詰まりにくくなるものの、該粒子の比表面積が小さくなるため、十分なNO_x浄化率が得られにくくなる。

[0017] 請求項3に記載のハニカムフィルタにおいて、上記 $a < b$ を満たす部分は、ハニカムフィルタ全体の40%以下である。

$a < b$ を満たす部分をハニカムフィルタ全体の40%以下とすることにより、SCR触媒が濾過層に詰まることを防止することができる。従って、圧力損失の上昇を抑制することができる。

[0018] 請求項4に記載のハニカムフィルタにおいて、上記セル壁の平均気孔径は、
15～30 μm である。

セル壁の平均気孔径が15 μm 未満であると、セル壁にSCR触媒を担持させた後の圧力損失が上昇しやすくなる。一方、セル壁の平均気孔径が30 μm を超えると、セル壁の表面に濾過層を形成することが困難となる。

[0019] 請求項5に記載のハニカムフィルタにおいて、上記SCR触媒の担持量は、
80～200 g/Lである。

SCR触媒の担持量が80～200 g/Lであると、上記ハニカムフィルタを尿素SCR装置に用いた場合に、排ガス中のNO_xを十分に浄化することができる。

SCR触媒の担持量が80 g/L未満であると、尿素SCR装置用のハニカムフィルタとしてのNO_x浄化性能が充分ではない。一方、SCR触媒の担持量が200 g/Lを超えると、SCR触媒がセルを塞いでしまい、PMが堆積しない状態でも圧力損失が上昇しやすくなる。

[0020] 請求項6に記載のハニカムフィルタにおいて、上記セル壁の気孔率は、55～70%である。

セラミックハニカム基材のセル壁の気孔率が55～70%であると、セル壁に多量のSCR触媒を担持させることができる。

セル壁の気孔率が55%未満であると、セラミックハニカム基材に多量のSCR触媒を担持させた場合、セル壁の気孔部分にSCR触媒が詰まってしまい、排ガスがセル壁を通りにくくなるため、排ガスが拡散しにくくなり、SCR触媒の作用が十分に発揮されにくくなる。一方、セル壁の気孔率が70%を超えると、セラミックハニカム基材の強度が低下しやすくなる。

[0021] 請求項7に記載のハニカムフィルタにおいて、上記濾過層の厚さは、3～60 μm である。

濾過層の厚さが3 μm 未満であると、濾過層が薄すぎるため、PMが捕集されにくくなる。一方、濾過層の厚さが60 μm を超えると、濾過層が厚すぎるため、圧力損失が上昇しやすくなる。

[0022] 請求項 8 に記載のハニカムフィルタにおいて、上記濾過層は、耐熱性酸化物からなる。

また、請求項 9 に記載のハニカムフィルタにおいて、上記耐熱性酸化物は、アルミナ、シリカ、ムライト、セリア、コージェライト、ジルコニア及びチタニアからなる群から選択される少なくとも一種である。

濾過層が耐熱性酸化物から構成されていると、PMを燃焼させる再生処理を行った際にも、濾過層が溶融する等の不都合が発生しない。そのため、耐熱性に優れたハニカムフィルタとすることができる。

[0023] 請求項 10 に記載のハニカムフィルタにおいて、上記濾過層は、中空粒子を含む。

[0024] 請求項 11 に記載のハニカムフィルタにおいて、上記SCR触媒は、ゼオライトである。

[0025] 請求項 12 に記載のハニカムフィルタにおいて、上記SCR触媒は、上記濾過層の表面に担持されていない。

この場合、PMを燃焼させる再生処理を行った際に、熱によるSCR触媒の劣化を抑制することができる。

[0026] 請求項 13 に記載のハニカムフィルタにおいて、上記SCR触媒は、流体流入側の端部が開口され、流体流出側の端部が封止されたセルのセル壁の表面側よりも、流体流入側の端部が封止され、流体流出側の端部が開口されたセルのセル壁の表面側の方に多く担持されている。

この場合、捕集されたPMとSCR触媒との接触を防ぐことができる。

[0027] 請求項 14 に記載のハニカムフィルタの製造方法は、請求項 1～13 のいずれかに記載のハニカムフィルタの製造方法であって、セラミック粉末を用いて、多数のセルがセル壁を隔てて長手方向に並設され、上記セルの流体流入側又は流体流出側のいずれかの端部が封止された多孔質のハニカム焼成体を製造するハニカム焼成体製造工程と、上記セル壁の表面に濾過層を形成する濾過層形成工程と、上記セル壁にSCR触媒を担持させる触媒付与工程とを含み、

上記濾過層形成工程は、セラミック粒子の原材料を含む液滴をキャリアガス中に分散させる液滴分散工程と、上記キャリアガスを、流体流入側の端部が開口され、流体流出側の端部が封止されたセルに流入させるキャリアガス流入工程とを含み、上記触媒付与工程では、流体流入側の端部が封止され、流体流出側の端部が開口されたセルにSCR触媒を導入することにより、上記セル壁にSCR触媒を担持させることを特徴とする。

[0028] 請求項14に記載のハニカムフィルタの製造方法では、キャリアガス流入工程において、後述する乾燥工程等で形成されたセラミック粒子を含むキャリアガスを流体流入側からセルに流入させる。そのため、流体流入側の端部が開口され、流体流出側の端部が封止されたセルのセル壁の表面にセラミック粒子が堆積し、濾過層が形成される。

一方、触媒付与工程においては、流体流出側、つまり、キャリアガス流入工程においてキャリアガスを流入させた側とは反対の側から、SCR触媒がセルの内部に導入される。

すなわち、キャリアガス流入工程においてキャリアガスを流入させる方向と、触媒付与工程においてSCR触媒を導入する方向とが、逆方向である。これにより、SCR触媒は、セル壁と濾過層とのうちセル壁にのみ担持されているか、又は、セル壁と濾過層との双方に担持され、セル壁に担持されているSCR触媒の量が濾過層に担持されているSCR触媒の量よりも単位体積あたりで多くなる。

従って、捕集されたPMとの距離が遠いSCR触媒の量を多くすることができる。すなわち、PMを燃焼させる再生処理を行った際に、熱によって劣化してしまわないSCR触媒の量を多くすることができるため、長期間に亘ってNOxの浄化機能を確保することができる。

[0029] さらに、請求項14に記載のハニカムフィルタの製造方法では、濾過層が有

する気孔の平均気孔径を a 、SCR 触媒を構成する粒子の平均粒子径を b としたとき、 $a < b$ を満たす部分を含むハニカムフィルタを製造する。

従って、触媒付与工程において、SCR 触媒が濾過層に詰まることを防止することができる。その結果、圧力損失の低いハニカムフィルタを製造することができる。

[0030] 請求項 15 に記載のハニカムフィルタの製造方法では、上記液滴分散工程において、スプレーを用いて上記液滴を上記キャリアガス中に分散させる。

スプレーを用いて液滴をキャリアガス中に分散させることにより、球形の液滴を作製することができる。球形の液滴から得られるセラミック粒子は球形になるので、球形のセラミック粒子をセル壁の表面に堆積させることができる。

[0031] 請求項 16 に記載のハニカムフィルタの製造方法では、上記液滴には、上記セラミック粒子の原材料として、加熱により耐熱性酸化物となる耐熱性酸化物前駆体が含まれている。

液滴に耐熱性酸化物前駆体が含まれている場合、キャリアガスを加熱することによって耐熱性酸化物の粒子を得ることができる。そして、耐熱性酸化物の粒子をセルに流入させることによって、耐熱性酸化物の粒子から構成される濾過層を形成することができる。

また、耐熱性酸化物前駆体を含む液滴をセルに流入させた後、耐熱性酸化物前駆体を加熱することによって耐熱性酸化物の粒子を得ることによっても、耐熱性酸化物の粒子から構成される濾過層を形成することができる。

[0032] 請求項 17 に記載のハニカムフィルタの製造方法は、上記キャリアガスを $100 \sim 800^{\circ}\text{C}$ で乾燥する乾燥工程をさらに含む。

キャリアガスを加熱することによって、例えば、上述のように耐熱性酸化物の粒子から構成される濾過層を形成することができる。

[0033] 請求項 18 に記載のハニカムフィルタの製造方法は、上記キャリアガスを流入させたセラミックハニカム基材を $900 \sim 1500^{\circ}\text{C}$ に加熱する加熱工程をさらに含む。

キャリアガスを流入させたセラミックハニカム基材を加熱することによって、例えば、上述のように耐熱性酸化物の粒子から構成される濾過層を形成することができる。

[0034] 請求項 19 に記載のハニカムフィルタの製造方法において、上記液滴には、上記セラミック粒子の原材料として、加熱により耐熱性酸化物となる耐熱性酸化物前駆体が含まれており、上記乾燥工程では、上記液滴から球形状の上記セラミック粒子が形成される。

[0035] 請求項 20 に記載のハニカムフィルタの製造方法において、上記キャリアガス流入工程では、上記セラミック粒子が上記セル壁の表面に堆積されることにより、上記濾過層が形成される。

図面の簡単な説明

[0036] [図1]図 1 は、本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタの一例を模式的に示す斜視図である。

[図2]図 2 (a) は、図 1 に示すハニカムフィルタを構成するハニカム焼成体の一例を模式的に示す斜視図である。図 2 (b) は、図 2 (a) に示すハニカム焼成体の A-A 線断面図である。

[図3]図 3 は、図 2 (a) 及び図 2 (b) に示すハニカム焼成体のセル壁の部分拡大断面図である。

[図4]図 4 は、濾過層の厚さの測定方法を説明するための模式図である。

[図5]図 5 (a)、図 5 (b) 及び図 5 (c) は、本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタを構成するハニカム焼成体のセル構造の一例を模式的に示す側面図である。

[図6]図 6 は、液滴分散工程及びキャリアガスの流入工程の実施形態を模式的に示す断面図である。

[図7]図 7 は、捕集効率測定装置の説明図である。

[図8]図 8 は、圧力損失測定装置の説明図である。

発明を実施するための形態

[0037] 以下、本発明の実施形態について具体的に説明する。しかしながら、本発明

は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において適宜変更して適用することができる。

[0038] (第一実施形態)

以下、本発明のハニカムフィルタ及びハニカムフィルタの製造方法の一実施形態である第一実施形態について説明する。

[0039] まず、本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタについて説明する。

本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタは、

流体を流通させるための多数のセルがセル壁を隔てて長手方向に並設され、上記セルの流体流入側又は流体流出側のいずれかの端部が封止されてなるセラミックハニカム基材と、

上記セル壁の表面のうち、上記流体流入側の端部が開口され、上記流体流出側の端部が封止されたセルのセル壁の表面に形成された濾過層と、

上記濾過層が形成されたセル壁において、上記流体流入側の端部が封止され、上記流体流出側の端部が開口されたセルのセル壁の表面に担持されたSCR触媒とを備え、

上記濾過層が有する気孔の平均気孔径を a (μm)、上記SCR触媒を構成する粒子の平均粒子径を b (μm) としたとき、 $a < b$ を満たす部分を含むことを特徴とする。

[0040] 本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタでは、セラミックハニカム基材

(セラミックブロック) が複数個のハニカム焼成体から構成されている。

また、ハニカムフィルタを構成するハニカム焼成体が有する多数のセルが、大容量セルと小容量セルとからなり、大容量セルの長手方向に垂直な断面の面積は、小容量セルの長手方向に垂直な断面の面積よりも大きい。

[0041] 本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタは、ハニカム焼成体を含むセラミックハニカム基材のセル壁の表面に濾過層を形成したものである。

本明細書においては、セル壁の表面に濾過層が形成されていないものを「セラミックハニカム基材」、セル壁の表面に濾過層が形成されたものを「ハニカムフィルタ」として両者を区別する。

また、以下の説明において、単に、ハニカム焼成体の断面と表記した場合、ハニカム焼成体の長手方向に垂直な断面を指す。同様に、単に、ハニカム焼成体の断面積と表記した場合、ハニカム焼成体の長手方向に垂直な断面の面積を指す。

[0042] 図1は、本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタの一例を模式的に示す斜視図である。

図2(a)は、図1に示すハニカムフィルタを構成するハニカム焼成体の一例を模式的に示す斜視図である。図2(b)は、図2(a)に示すハニカム焼成体のA-A線断面図である。

図3は、図2(a)及び図2(b)に示すハニカム焼成体のセル壁の部分拡大断面図である。

[0043] 図1に示すハニカムフィルタ100では、複数個のハニカム焼成体110が接着材層101を介して結束されてセラミックハニカム基材（セラミックブロック）103を構成し、さらに、このセラミックハニカム基材（セラミックブロック）103の外周には、排ガスの漏れを防止するための外周コート層102が形成されている。なお、外周コート層は、必要に応じて形成されていけばよい。

このような、複数個のハニカム焼成体が結束されてなるハニカムフィルタは、集合型ハニカムフィルタともいう。

ハニカムフィルタ100を構成するハニカム焼成体110については後述するが、炭化ケイ素又はケイ素含有炭化ケイ素からなる多孔質体であることが好ましい。

[0044] 図2(a)及び図2(b)に示すハニカム焼成体110には、多数のセル111a及び111bがセル壁113を隔てて長手方向（図2(a)中、矢印aの方向）に並設されるとともに、その外周に外周壁114が形成されている。セル111a及び111bのいずれかの端部は、封止材112a又は112bで封止されている。

そして、図2(b)及び図3に示すように、ハニカム焼成体110のセル壁

113の表面には、濾過層115が形成されている。

さらに、図3に示すように、ハニカム焼成体110のセル壁113には、SCR触媒116が担持されている。

なお、図2(a)に示すハニカム焼成体110では、濾過層115及びSCR触媒116を図示していない。また、図2(b)に示すハニカム焼成体110では、SCR触媒116を図示していない。

[0045] 図2(a)及び図2(b)に示すハニカム焼成体110においては、長手方向に垂直な断面の面積が小容量セル111bより相対的に大きい大容量セル111aと、長手方向に垂直な断面の面積が大容量セル111aより相対的に小さい小容量セル111bとが、交互に配設されている。

大容量セル111aの長手方向に垂直な断面の形状は略八角形であり、小容量セル111bの長手方向に垂直な断面の形状は略四角形である。

[0046] 図2(a)及び図2(b)に示すハニカム焼成体110において、大容量セル111aは、ハニカム焼成体110の第1の端面117a側の端部が開口され、第2の端面117b側の端部が封止材112aにより封止されている。一方、小容量セル111bは、ハニカム焼成体110の第2の端面117b側の端部が開口され、第1の端面117a側の端部で封止材112bにより封止されている。

従って、図2(b)に示すように、大容量セル111aに流入した排ガス G_1 (図2(b)中、排ガスを G_1 で示し、排ガスの流れを矢印で示す)は、必ず、大容量セル111aと小容量セル111bとを隔てるセル壁113を通過した後、小容量セル111bから流出するようになっている。排ガス G_1 がセル壁113を通過する際に、排ガス中のPM等が捕集されるため、大容量セル111a及び小容量セル111bを隔てるセル壁113は、フィルタとして機能する。

このように、ハニカム焼成体110の大容量セル111a及び小容量セル111bには、排ガス等の気体を流通させることができる。図2(b)に示す方向に排ガス等の気体を流通させる場合、ハニカム焼成体110の第1の端

面 1 1 7 a 側の端部（小容量セル 1 1 1 b が封止されている側の端部）を流体流入側の端部といい、ハニカム焼成体 1 1 0 の第 2 の端面 1 1 7 b 側の端部（大容量セル 1 1 1 a が封止されている側の端部）を流体流出側の端部という。

[0047] すなわち、流体流入側の端部が開口している大容量セル 1 1 1 a は、流体流入側のセル 1 1 1 a であり、流体流出側の端部が開口している小容量セル 1 1 1 b は、流体流出側のセル 1 1 1 b といえる。

[0048] 以下、濾過層について説明する。

[0049] 濾過層は、セラミック粒子からなり、好ましくは球状セラミック粒子からなる。

本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタにおいて、濾過層を形成するセラミック粒子は、耐熱性酸化物からなることが好ましい。

濾過層が耐熱性酸化物から構成されていると、PM を燃焼させる再生処理を行った際にも、濾過層が溶融する等の不都合が発生しない。そのため、耐熱性に優れたハニカムフィルタとすることができる。

耐熱性酸化物としては、アルミナ、シリカ、ムライト、セリア、コーゼライト、ジルコニア及びチタニア等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

上記耐熱性酸化物の中では、アルミナが好ましい。

[0050] 本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタにおいて、濾過層を構成する粒子の平均粒子径は、0.2 ~ 1.2 μm であることが好ましく、0.2 ~ 0.9 μm であることがより好ましく、0.5 ~ 0.8 μm であることがさらに好ましい。

濾過層を構成する粒子の平均粒子径が 0.2 μm 未満であると、濾過層を構成する粒子が小さすぎるために、セル壁の表面に濾過層が形成されにくくなる。また、濾過層を構成する粒子の平均粒子径が 0.2 μm 未満であると、濾過層を構成する粒子がセル壁の内部（細孔）に侵入して細孔を塞ぐことがあるため、圧力損失が大きくなることがある。一方、濾過層を構成する粒子

の平均粒子径が1.2 μm を超えると、濾過層を構成する粒子が大きすぎるために、濾過層を形成しても、濾過層の気孔径が大きくなる。そのため、PMが濾過層を通過してセル壁の細孔に侵入し、セル壁の内部でPMが捕集される「深層濾過」の状態になってしまい、圧力損失が大きくなる。

[0051] なお、濾過層を構成する粒子の平均粒子径は、以下の方法により測定することができる。

ハニカムフィルタを構成するハニカム焼成体を加工して、10 mm \times 10 mm \times 10 mmのサンプルを作製する。

作製したサンプルの任意の1箇所について、サンプルの表面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察する。この際、濾過層を構成する粒子が一視野内に入るようにする。SEMの観察条件は、加速電圧：15.00 kV、作動距離(WD)：15.00 mm、倍率：10000倍とする。

次に、一視野内における全ての粒子の粒子径を目視で測定する。一視野内にて測定した全ての粒子の粒子径の平均値を「濾過層を構成する粒子の平均粒子径」とする。

[0052] 本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタにおいて、濾過層が有する気孔の平均気孔径を a としたとき、 a は、0.5~3.0 μm であることが好ましく、0.7~2.0 μm であることがより好ましく、1.0~1.9 μm であることがさらに好ましい。

a が0.5 μm 未満であると、ガスが濾過層を透過しにくくなるため、透過抵抗が大きくなってしまふ。一方、 a が3.0 μm を超えると、PMが濾過層を通過しやすくなるため、十分なPMの捕集効率が得られにくくなる。

[0053] なお、濾過層が有する気孔の平均気孔径 a は、以下の方法により測定することができる。

まず、濾過層を構成する粒子の平均粒子径を測定する際と同様に、ハニカムフィルタを構成するハニカム焼成体を加工して、10 mm \times 10 mm \times 10 mmのサンプルを作製する。

作製したサンプルの任意の1箇所について、サンプルの表面を走査型電子顕

微鏡（SEM）で観察する。SEMの観察条件は、加速電圧：15.00kV、作動距離（WD）：15.00mm、倍率：10000倍とする。

得られたSEM写真を二値化処理し、粒子間の隙間に内接する円の直径を10箇所以上測定する。測定した内接円の直径の平均値を「濾過層が有する気孔の平均気孔径a」とする。

[0054] また、本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタにおいて、濾過層には、中空粒子が含まれていてもよい。

[0055] 本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタにおいて、濾過層の厚さは、3～60 μ mであることが好ましく、5～40 μ mであることがより好ましく、10～25 μ mであることがさらに好ましい。

濾過層の厚さが3 μ m未満であると、濾過層が薄すぎるため、PMが捕集されにくくなる。一方、濾過層の厚さが60 μ mを超えると、濾過層が厚すぎるため、圧力損失が上昇しやすくなる。

また、本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタにおいて、濾過層の厚さは、一定であることが好ましい。

[0056] なお、濾過層の厚さは、以下の方法により測定することができる。

図4は、濾過層の厚さの測定方法を説明するための模式図である。

まず、濾過層を構成する粒子の平均粒子径を測定する際と同様に、ハニカムフィルタを構成するハニカム焼成体を加工して、10mm×10mm×10mmのサンプルを作製する。

作製したサンプルの任意の1箇所について、セルの断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察する。SEMの観察条件は、加速電圧：15.00kV、

作動距離（WD）：15.00mm、倍率：500～1000倍とする。

図4では、分かりやすいように、実際のSEM写真の代わりに模式図で示している。

次に、図4に示すように、濾過層を構成する粒子の下面に沿って線を引き、これを下面 L_B とする。また、濾過層を構成する粒子の上面に沿って線を引き、これを上面 L_S とする。

続いて、SEM写真における左右方向（ハニカム焼成体の長手方向）に50分割する。分割した50箇所において、上面 L_s と下面 L_b との間の距離を測定し、 n 番目（ n は1～50の整数）の箇所における濾過層の厚さ $L(n)$ とする。そして、 $L(1) \sim L(50)$ の平均値を「濾過層の厚さ」とする。

[0057] 本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタにおいて、濾過層は、流体流入側の端部が開口され、流体流出側の端部が封止されたセルのセル壁の表面のみに形成されている。

排ガスはハニカムフィルタの流体流入側からセル内に流入するため、排ガス中のPMは、流体流入側の端部が開口され、流体流出側の端部が封止されたセルのセル壁に多く堆積される。従って、濾過層が、流体流入側の端部が開口され、流体流出側の端部が封止されたセルのセル壁の表面のみに形成されていると、濾過層でPMを捕集することができるため、深層濾過を防止することができる。

なお、本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタにおいて、濾過層は、流体流入側の端部が開口され、流体流出側の端部が封止されたセルのセル壁の表面の全体に形成されていることが好ましいが、上記セル壁の表面の一部に濾過層が形成されていない部分があってもよい。

[0058] 以下、SCR触媒について説明する。

[0059] SCR触媒は、選択還元型 NO_x 触媒ともいい、アンモニアを用いて排ガス中の NO_x を還元浄化する。また、SCR触媒は、尿素及びアンモニアを吸着する機能を有する。

[0060] 本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタにおいて、SCR触媒は、ゼオライトであることが好ましい。

[0061] 本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタにおいて、SCR触媒の担持量は、80～200g/Lであることが好ましく、100～200g/Lであることがより好ましく、100～150g/Lであることがさらに好ましい。

SCR触媒の担持量が80～200 g/Lであると、上記ハニカムフィルタを尿素SCR装置に用いた場合に、排ガス中のNO_xを十分に浄化することができる。

SCR触媒の担持量が80 g/L未満であると、尿素SCR装置用のハニカムフィルタとしてのNO_x浄化性能が充分ではない。一方、SCR触媒の担持量が200 g/Lを超えると、SCR触媒がセルを塞いでしまい、PMが堆積しない状態でも圧力損失が上昇しやすくなる。

[0062] 本明細書において、SCR触媒の担持量とは、ハニカムフィルタの見掛けの体積1リットル当たりのSCR触媒の重量をいう。

なお、ハニカムフィルタの見掛けの体積は、接着材層及び／又は外周コート層の体積を含むこととする。

[0063] 本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタにおいて、SCR触媒を構成する粒子の平均粒子径をbとしたとき、bは、0.7～5.0 μmであることが好ましく、2.0～4.0 μmであることがより好ましく、2.1～4.0 μmであることがさらに好ましい。

bが0.7 μm未満であると、SCR触媒を構成する粒子が小さすぎるため、該粒子が濾過層に詰まりやすくなる。一方、bが5.0 μmを超えると、SCR触媒を構成する粒子は濾過層に詰まりにくくなるものの、該粒子の比表面積が小さくなるため、十分なNO_x浄化率が得られにくくなる。

[0064] なお、SCR触媒を構成する粒子の平均粒子径bは、濾過層を構成する粒子の平均粒子径と同様の方法により測定することができる。上記平均粒子径bを測定する場合には、SCR触媒を構成する粒子が一視野内に入るようにSEM観察を行えばよい。

また、上記平均粒子径bは、セラミックハニカム基材に担持させる前のSCR触媒を構成する粒子（例えば、後述するゼオライトスラリーに含まれるゼオライト粒子等）から求めた平均粒子径を代用することもできる。

[0065] 本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタにおいて、SCR触媒は、濾過層が形成されたセル壁において、流体流入側の端部が封止され、流体流出

側の端部が開口されたセルのセル壁の表面に担持されている。

なお、本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタにおいて、SCR触媒は、流体流入側の端部が封止され、流体流出側の端部が開口されたセルのセル壁の表面の全体に担持されていることが好ましいが、上記セル壁の表面の一部にSCR触媒が担持されていない部分があってもよい。

[0066] 本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタにおいて、SCR触媒は、セラミックハニカム基材のセル壁が有する気孔にさらに担持されていてもよい。

[0067] 本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタにおいて、SCR触媒は、流体流入側の端部が開口され、流体流出側の端部が封止されたセルのセル壁の表面にさらに担持されていてもよい。

また、SCR触媒は、流体流入側の端部が開口され、流体流出側の端部が封止されたセルのセル壁の表面側よりも、流体流入側の端部が封止され、流体流出側の端部が開口されたセルのセル壁の表面側の方に多く担持されていることが好ましい。

この場合、捕集されたPMとSCR触媒との接触を防ぐことができる。

[0068] 本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタにおいて、SCR触媒は、濾過層の表面に担持されていないことが好ましい。

この場合、PMを燃焼させる再生処理を行った際に、熱によるSCR触媒の劣化を抑制することができる。

[0069] 本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタにおいては、濾過層が有する気孔の平均気孔径を a 、SCR触媒を構成する粒子の平均粒子径を b としたとき、 $a < b$ を満たす部分が含まれていることを特徴としている。

[0070] 本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタにおいては、ハニカムフィルタ全体が $a < b$ を満たしていなくてもよく、ハニカムフィルタの一部が $a < b$ を満たしていればよい。

具体的には、 $a < b$ を満たす部分は、ハニカムフィルタ全体の60%以下であってもよく、40%以下であってもよい。一方、 $a < b$ を満たす部分は、

ハニカムフィルタ全体の20%以上であることが好ましく、30%以上であることがより好ましい。

$a < b$ を満たす部分をハニカムフィルタ全体の40%以下とすることにより、SCR触媒が濾過層に詰まることを防止することができる。従って、圧力損失の上昇を抑制することができる。

[0071] 本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタにおいて、セル壁の気孔率は、55~70%であることが好ましい。

セラミックハニカム基材のセル壁の気孔率が55~70%であると、セル壁に多量のSCR触媒を担持させることができる。

セル壁の気孔率が55%未満であると、セラミックハニカム基材に多量のSCR触媒を担持させた場合、セル壁の気孔部分にSCR触媒が詰まってしまい、排ガスがセル壁を通りにくくなるため、排ガスが拡散しにくくなり、SCR触媒の作用が十分に発揮されにくくなる。一方、セル壁の気孔率が70%を超えると、セラミックハニカム基材の強度が低下しやすくなる。

[0072] 本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタにおいて、セル壁の平均気孔径は、15~30 μ mであることが好ましい。

セル壁の平均気孔径が15 μ m未満であると、セル壁にSCR触媒を担持させた後の圧力損失が上昇しやすくなる。一方、セル壁の平均気孔径が30 μ mを超えると、セル壁の表面に濾過層を形成することが困難となる。

[0073] なお、上記気孔率及び気孔径は、従来公知の水銀圧入法により測定することができる。

[0074] 本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタにおいて、セル壁の厚さは、0.12~0.40mmであることが好ましく、0.20~0.30mmであることがより好ましい。

セル壁の厚さが0.12mm未満であると、セル壁の厚さが薄くなり、ハニカム焼成体の強度を保つことができなくなる。一方、セル壁の厚さが0.40mmを超えると、ハニカム構造体の圧力損失の上昇を引き起こしやすくなる。

なお、セル壁の厚さとは、セルとセルとの間の厚さをいう。

[0075] 本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタにおいて、ハニカム焼成体の長手方向に垂直な断面におけるセル密度は、特に限定されないが、好ましい下限は、 31.0 個/cm² (200 個/inch²)、好ましい上限は、 93.0 個/cm² (600 個/inch²)、より好ましい下限は、 38.8 個/cm² (250 個/inch²)、より好ましい上限は、 77.5 個/cm² (500 個/inch²) である。

[0076] 本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタにおいて、ハニカム焼成体が有する大容量セル及び小容量セルの長手方向に垂直な断面の形状としては、以下のような形状を挙げることができる。

図5 (a)、図5 (b) 及び図5 (c) は、本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタを構成するハニカム焼成体のセル構造の一例を模式的に示す側面図である。

なお、図5 (a)、図5 (b) 及び図5 (c) では、濾過層を図示していない。

[0077] 図5 (a) に示すハニカム焼成体120においては、大容量セル121aの長手方向に垂直な断面の形状は略八角形であり、小容量セル121bの長手方向に垂直な断面の形状は略四角形であり、大容量セル121aと小容量セル121bとが交互に配列されている。同様に、図5 (b) に示すハニカム焼成体130においても、大容量セル131aの長手方向に垂直な断面の形状は略八角形であり、小容量セル131bの長手方向に垂直な断面の形状は略四角形であり、大容量セル131aと小容量セル131bとが交互に配列されている。図5 (a) に示すハニカム焼成体120と図5 (b) に示すハニカム焼成体130とでは、小容量セルの長手方向に垂直な断面の面積に対する大容量セルの長手方向に垂直な断面の面積の面積比（大容量セルの長手方向に垂直な断面の面積／小容量セルの長手方向に垂直な断面の面積）が異なっている。

また、図5 (c) に示すハニカム焼成体140においては、大容量セル14

1 a の長手方向に垂直な断面の形状は略四角形であり、小容量セル 1 4 1 b の長手方向に垂直な断面の形状は略四角形であり、大容量セル 1 4 1 a と小容量セル 1 4 1 b とが交互に配列されている。

[0078] 本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタにおいて、小容量セルの長手方向に垂直な断面の面積に対する大容量セルの長手方向に垂直な断面の面積の面積比（大容量セルの長手方向に垂直な断面の面積／小容量セルの長手方向に垂直な断面の面積）は、1.4～2.8であることが好ましく、1.5～2.4であることがより好ましい。

流体流入側のセルを大容量セルとし、流体流出側のセルを小容量セルとすることにより、流体流入側のセル（大容量セル）に多くのPMを堆積させることができるが、上記面積比が1.4未満であると、大容量セルの断面積と小容量セルの断面積との差が小さいため、大容量セル及び小容量セルを設けた効果が得られにくくなる。一方、上記面積比が2.8を超えると、小容量セルの長手方向に垂直な断面の面積が小さくなりすぎるため、排ガス等の気体が流体流出側のセル（小容量セル）を通過する際の摩擦に起因する圧力損失が大きくなる。

[0079] 次に、本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタの製造方法について説明する。

本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタの製造方法は、セラミック粉末を用いて、多数のセルがセル壁を隔てて長手方向に並設され、上記セルの流体流入側又は流体流出側のいずれかの端部が封止された多孔質のハニカム焼成体を製造するハニカム焼成体製造工程と、上記セル壁の表面に濾過層を形成する濾過層形成工程と、上記セル壁にSCR触媒を担持させる触媒付与工程とを含み、上記濾過層形成工程は、セラミック粒子の原材料を含む液滴をキャリアガス中に分散させる液滴分散工程と、上記キャリアガスを、流体流入側の端部が開口され、流体流出側の端部が封

止されたセルに流入させるキャリアガス流入工程とを含み、
上記触媒付与工程では、
流体流入側の端部が封止され、流体流出側の端部が開口されたセルにSCR触媒を導入することにより、上記セル壁にSCR触媒を担持させることを特徴とする。

[0080] 本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタの製造方法では、ハニカム焼成体を含むセラミックハニカム基材を作製し、セラミックハニカム基材のセル壁の表面に濾過層を形成した後、濾過層が形成されたセル壁にSCR触媒を担持させる。

以下、濾過層形成工程及び触媒付与工程について説明する。

本実施形態の説明では、濾過層を構成する材料が耐熱性酸化物である場合を例にして説明する。

なお、ハニカム焼成体を含むセラミックハニカム基材を作製する工程については後述する。

[0081] まず、濾過層形成工程について説明する。

図6は、液滴分散工程及びキャリアガスの流入工程の実施形態を模式的に示す断面図である。

図6には、キャリアガスをセラミックハニカム基材のセルに流入させる装置である、キャリアガス流入装置1を示している。

キャリアガス流入装置1は、キャリアガス中に液滴を分散させる液滴分散部20、液滴が分散したキャリアガスが通過する配管部30、キャリアガスをセラミックハニカム基材のセルに流入させる流入部40を備える。

以下、キャリアガス流入装置1を用いて液滴分散工程及びキャリアガスの流入工程を行う場合の例を説明する。

[0082] キャリアガス流入装置1には、キャリアガスFが図6中の下方から上方に向かって流れている。キャリアガス流入装置1では、キャリアガスFはキャリアガス流入装置1の下方から導入され、液滴分散部20、配管部30、流入部40を経て流入部40の上方から排出される。

[0083] キャリアガスFは、キャリアガス流入装置の下方からの加圧、又は、キャリアガス流入装置の上方からの吸引によって生み出された圧力差によって、図6における下方から上方に加圧されてキャリアガス流入装置1内を上方に流れる。

キャリアガスとしては、800℃までの加熱で反応せず、また、キャリアガス中に分散する液滴中の成分と反応しないガスが用いられる。

キャリアガスの例としては、空気、窒素、アルゴン等のガスが挙げられる。

[0084] キャリアガス流入装置1の液滴分散部20では、図示しない槽に満たされた酸化物含有溶液がスプレーにより液滴11となって、キャリアガスF中に分散する。

酸化物含有溶液とは、加熱により耐熱性酸化物が形成される耐熱性酸化物前駆体を含む溶液、又は、耐熱性酸化物粒子を含むスラリーを含む概念である。

[0085] 耐熱性酸化物前駆体とは、加熱により耐熱性酸化物に誘導される化合物を意味する。

例えば、耐熱性酸化物を構成する金属の水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、水和物などが挙げられる。

耐熱性酸化物がアルミナの場合の耐熱性酸化物前駆体、すなわちアルミナ前駆体としては硝酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、ペーサイト、ダイアスポアなどが挙げられる。

[0086] また、耐熱性酸化物粒子を含むスラリーとは、耐熱性酸化物粒子が水中に懸濁した溶液である。

[0087] キャリアガスF中に分散した液滴11は、キャリアガスFの流れに乗ってキャリアガス流入装置1の上方に流れていき、配管部30を通過する。

[0088] キャリアガス流入装置1の配管部30は、液滴11が分散したキャリアガスFが通過する配管である。

配管部30の、キャリアガスFが通過する通路32は、配管の管壁31で囲まれた空間である。

[0089] 本実施形態で使用するキャリアガス流入装置 1 では、配管部 30 に加熱機構 33 が設けられている。

加熱機構 33 としては、電気ヒーター等が挙げられる。

[0090] 本実施形態では、加熱機構 33 を用いて配管の管壁 31 を加熱し、液滴 11 が分散したキャリアガス F を通過させる。そして、配管部 30 を通過するキャリアガス F を加熱し、キャリアガス F に分散した液滴 11 を加熱することが好ましい。

液滴 11 が加熱されると、液滴に含まれる液体成分が蒸発し、球状セラミック粒子 12 が形成される。図 6 では、球状セラミック粒子 12 を、白い丸で示している。

液滴に耐熱性酸化物前駆体が含まれている場合、キャリアガスの加熱により耐熱性酸化物前駆体は耐熱性酸化物（球状セラミック粒子）となる。

[0091] 本実施形態では、加熱機構 33 を用いて配管の管壁 31 を 100～800℃ に加熱し、液滴 11 が分散したキャリアガス F を 0.1～3.0 秒間通過させることが好ましい。

加熱された配管の温度が 100℃ 未満であり、かつ、キャリアガスを配管に通過させる時間が 0.1 秒間未満であると、液滴中の水分を十分に蒸発させにくくなる。一方、加熱された配管の温度が 800℃ を超え、かつ、キャリアガスを配管に通過させる時間が 3.0 秒間を超えると、ハニカムフィルタを製造するために必要なエネルギーが大きくなりすぎてしまうため、ハニカムフィルタの製造効率が低下する。

[0092] 本実施形態において、配管の長さは、特に限定されないが、500～3000 mm であることが好ましい。

配管の長さが 500 mm 未満であると、キャリアガスを配管に通過させる速度を遅くしても、液滴中の水分を十分に蒸発させにくくなる。一方、配管の長さが 3000 mm を超えると、ハニカムフィルタを製造するための装置が大きくなりすぎてしまい、ハニカムフィルタの製造効率が低下する。

[0093] 球状セラミック粒子 12 は、キャリアガス F 中に分散したまま、キャリアガ

スFの流れに乗ってキャリアガス流入装置1の上方に流れていき、流入部40においてセラミックハニカム基材103のセルに流入する。

[0094] 本実施形態では、セラミックハニカム基材として、ハニカム焼成体が接着材層を介して複数個結束されてなるセラミックブロックを用いる。

セラミックハニカム基材103は、キャリアガス流入装置1の上部において、キャリアガス流入装置1の出口を塞ぐように配置されている。

そのため、キャリアガスFは必ずセラミックハニカム基材103の内部に流入する。

[0095] 図6には、セラミックハニカム基材103の断面として、セラミックブロックを構成するハニカム焼成体の断面（図2（b）に示すものと同様の断面）を模式的に示している。

セラミックハニカム基材103においては、流体流入側のセル111aの端部が開口しており、流体流出側のセル111bが封止されている。

そのため、キャリアガスFは流体流入側のセル111aの開口からセラミックハニカム基材103の内部に流入する。

そして、セラミックハニカム基材103の流体流入側のセル111aに、球状セラミック粒子12が分散したキャリアガスFが流入すると、球状セラミック粒子12はセラミックハニカム基材103のセル壁113の表面に堆積する。

[0096] そして、本実施形態では、セラミックハニカム基材103を100～800℃に加熱しておき、加熱されたセルにキャリアガスFを流入させることが好ましい。

セラミックハニカム基材103が100～800℃に加熱されていると、球状セラミック粒子12に液体成分が残っていたとしても液体成分が蒸発し、球状セラミック粒子が乾燥した粉末の状態セル壁の表面に堆積する。

[0097] キャリアガスFは、流体流入側のセル111aの開口からセラミックハニカム基材103の内部に流入し、セラミックハニカム基材103のセル壁113を通過し、流体流出側のセル111bの開口から流出する。

このような手順によりキャリアガスの流入工程が行われる。

キャリアガスの流入工程によって、球状セラミック粒子をセル壁の表面に堆積させることができる。

[0098] 続いて、セラミックハニカム基材の加熱工程を行うことが好ましい。

キャリアガスの流入工程を経て球状セラミック粒子がセル壁に付着したセラミックハニカム基材を、加熱炉を用いて炉内温度900～1500℃で加熱することが好ましい。

加熱雰囲気としては大気雰囲気、窒素雰囲気、又は、アルゴン雰囲気とすることが望ましい。

[0099] そして、セル壁の表面に付着した球状セラミック粒子は、加熱焼結により熱収縮を生じて、セル壁の表面に強固に固着する。

[0100] 以上の工程により、セル壁の表面に濾過層を形成することができる。

なお、キャリアガスを加熱する工程（乾燥工程）、セラミックハニカム基材を加熱しながらキャリアガスを流入させる工程、及び、キャリアガスを流入させた後にセラミックハニカム基材を加熱する工程（加熱工程）については、必ずしも全ての工程を行う必要はなく、少なくとも1つの工程を行えばよい。

その中でも、乾燥工程及び加熱工程を行うことが好ましい。

[0101] 次に、触媒付与工程について説明する。

触媒付与工程では、流体流入側の端部が封止され、流体流出側の端部が開口されたセルにSCR触媒を導入することにより、セル壁にSCR触媒を担持させる。

[0102] セル壁にSCR触媒を担持させる方法としては、例えば、SCR触媒を含むスラリーにセラミックハニカム基材を浸漬した後、引き上げて加熱する方法等が挙げられる。

SCR触媒の担持量の調整は、例えば、スラリーにセラミックハニカム基材を浸漬する工程及び加熱する工程を繰り返す方法、又は、スラリー濃度を変更する方法等により行うことができる。

また、SCR触媒を構成する粒子の平均粒子径 b は、スラリーに含まれるSCR触媒を構成する粒子の粒度を制御することにより調整することができる。すなわち、予め求めておいた濾過層が有する気孔の平均気孔径 a よりもSCR触媒を構成する粒子の平均粒子径 b が大きくなるように、スラリーに含まれるSCR触媒を構成する粒子の粒度を調整すればよい。

[0103] なお、流体流出側のセル（小容量セル）のセル壁にのみSCR触媒を担持させるには、例えば、セラミックハニカム基材に対し、上記引き上げ後の加熱において消失するような材料（例えば、プラスチック材料等）を用いて流体流入側のセル（大容量セル）にのみもう一方の端部にも封止を行い、その後、SCR触媒を含むスラリーにセラミックハニカム基材を浸漬する方法等が挙げられる。

[0104] また、流体流入側のセル（大容量セル）及び流体流出側のセル（小容量セル）においてセル壁に担持させる触媒量に差を設けるには、例えば、流体流入側のセルをなすセル壁にのみSCR触媒を担持させる手順と同様の手順にて片方のセルをなすセル壁に触媒を付着させた後、もう一方のセルをなすセル壁にもSCR触媒を担持させるが、その際に、SCR触媒を含むスラリーへのセラミックハニカム基材の浸漬時間を変えたり、上記スラリーの濃度を変えたりする方法や、スラリー中の触媒の粒子径を大きくしておき、流体流入側のセルにスラリーを注入する方法や、スラリー付着後にエアブローにより濃度を変える方法等が挙げられる。

[0105] 以下、本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタの製造方法における、ハニカム焼成体を含むセラミックハニカム基材を作製する工程について説明する。

以下で作製するセラミックハニカム基材は、ハニカム焼成体が接着材層を介して複数個結束されてなるセラミックブロックである。

なお、セラミック粉末として、炭化ケイ素を用いる場合について説明する。

(1) セラミック粉末とバインダとを含む湿潤混合物を押出成形することによってハニカム成形体を作製する成形工程を行う。

具体的には、まず、セラミック粉末として平均粒子径の異なる炭化ケイ素粉末と、有機バインダと、液状の可塑剤と、潤滑剤と、水とを混合することにより、ハニカム成形体製造用の湿潤混合物を調製する。

続いて、上記湿潤混合物を押出成形機に投入し、押出成形することにより所定の形状のハニカム成形体を作製する。

この際、図2(a)及び図2(b)に示すセル構造(セルの形状及びセルの配置)を有する断面形状が作製されるような金型を用いてハニカム成形体を作製する。

[0106] (2) ハニカム成形体を所定の長さに切断し、マイクロ波乾燥機、熱風乾燥機、誘電乾燥機、減圧乾燥機、真空乾燥機、凍結乾燥機等を用いて乾燥させた後、所定のセルに封止材となる封止材ペーストを充填して上記セルを目封じする封止工程を行う。

ここで、封止材ペーストとしては、上記湿潤混合物を用いることができる。

[0107] (3) ハニカム成形体を脱脂炉中で加熱し、ハニカム成形体中の有機物を除去する脱脂工程を行った後、脱脂されたハニカム成形体を焼成炉に搬送し、焼成工程を行うことにより、図2(a)及び図2(b)に示したようなハニカム焼成体を作製する。

なお、セルの端部に充填された封止材ペーストは、加熱により焼成され、封止材となる。

また、切断工程、乾燥工程、封止工程、脱脂工程及び焼成工程の条件は、従来からハニカム焼成体を作製する際に用いられている条件を適用することができる。

[0108] (4) 支持台上で複数個のハニカム焼成体を接着材ペーストを介して順次積み上げて結束する結束工程を行い、ハニカム焼成体が複数個積み上げられてなるハニカム集合体を作製する。

接着材ペーストとしては、例えば、無機バインダと有機バインダと無機粒子とからなるものを使用する。また、上記接着材ペーストは、さらに無機繊維及び/又はウイスカを含んでいてもよい。

[0109] (5) ハニカム集合体を加熱して接着材ペーストを加熱固化して接着材層とし、四角柱状のセラミックブロックを作製する。

接着材ペーストの加熱固化の条件は、従来からハニカムフィルタを作製する際に用いられている条件を適用することができる。

[0110] (6) セラミックブロックに切削加工を施す切削加工工程を行う。

具体的には、ダイヤモンドカッターを用いてセラミックブロックの外周を切削することにより、外周が略円柱状に加工されたセラミックブロックを作製する。

[0111] (7) 略円柱状のセラミックブロックの外周面に、外周コート材ペーストを塗布し、乾燥固化して外周コート層を形成する外周コート層形成工程を行う。

ここで、外周コート材ペーストとしては、上記接着材ペーストを使用することができる。なお、外周コート材ペーストとして、上記接着材ペーストと異なる組成のペーストを使用してもよい。

なお、外周コート層は必ずしも設ける必要はなく、必要に応じて設ければよい。

外周コート層を設けることによって、セラミックブロックの外周の形状を整えて、円柱状のセラミックハニカム基材とすることができる。

以上の工程によって、ハニカム焼成体を含むセラミックハニカム基材を作製することができる。

[0112] そして、セラミックハニカム基材に対して、上述した濾過層形成工程及び触媒付与工程を行うことによって、本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタを作製することができる。

[0113] 以下、本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタ及びハニカムフィルタの製造方法の作用効果について列挙する。

(1) 本実施形態のハニカムフィルタにおいて、セラミックハニカム基材のセル壁の表面のうち、流体流入側の端部が開口され、流体流出側の端部が封止されたセルのセル壁の表面には、濾過層が形成されている。排ガス中のP

Mは、当該濾過層により捕集される。

一方で、濾過層が形成されたセル壁において、流体流入側の端部が封止され、流体流出側の端部が開口されたセルのセル壁の表面には、SCR触媒が担持されている。

従って、捕集されたPMとSCR触媒との接触を防ぐことができるため、PMを燃焼させる再生処理を行った際に、熱によってSCR触媒が劣化してしまうことを抑制することができる。これにより、長期間に亘ってNO_xの浄化機能を確保することができる。

[0114] (2) 本実施形態のハニカムフィルタでは、濾過層が有する気孔の平均気孔径を a 、SCR触媒を構成する粒子の平均粒子径を b としたとき、 $a < b$ を満たす部分を含むことを特徴としている。

濾過層が有する気孔の平均気孔径 a がSCR触媒を構成する粒子の平均粒子径 b よりも小さいと、SCR触媒が濾過層に詰まりにくくなる。従って、圧力損失の上昇を抑制することができる。

[0115] (3) 本実施形態のハニカムフィルタの製造方法では、キャリアガス流入工程において、後述する乾燥工程等で形成されたセラミック粒子を含むキャリアガスを流体流入側からセルに流入させる。そのため、流体流入側の端部が開口され、流体流出側の端部が封止されたセルのセル壁の表面にセラミック粒子が堆積し、濾過層が形成される。

一方、触媒付与工程においては、流体流出側、つまり、キャリアガス流入工程においてキャリアガスを流入させた側とは反対の側から、SCR触媒がセルの内部に導入される。

すなわち、キャリアガス流入工程においてキャリアガスを流入させる方向と、触媒付与工程においてSCR触媒を導入する方向とが、逆方向である。これにより、SCR触媒は、セル壁と濾過層とのうちセル壁にのみ担持されているか、又は、セル壁と濾過層との双方に担持され、セル壁に担持されているSCR触媒の量が濾過層に担持されているSCR触媒の量よりも単位体積あたりで多くなる。

従って、捕集されたPMとの距離が遠いSCR触媒の量を多くすることができる。すなわち、PMを燃焼させる再生処理を行った際に、熱によって劣化してしまわないSCR触媒の量を多くすることができるため、長期間に亘ってNOxの浄化機能を確保することができる。

[0116] (4) 本実施形態のハニカムフィルタの製造方法では、濾過層が有する気孔の平均気孔径をa、SCR触媒を構成する粒子の平均粒子径をbとしたとき、 $a < b$ を満たす部分を含むハニカムフィルタを製造する。

従って、触媒付与工程において、SCR触媒が濾過層に詰まることを防止することができる。その結果、圧力損失の低いハニカムフィルタを製造することができる。

[0117] (実施例)

以下、本発明の第一実施形態のハニカムフィルタ及びハニカムフィルタの製造方法をより具体的に開示した実施例を示す。なお、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0118] (実施例1)

(セラミックハニカム基材の作製)

まず、平均粒子径 $22\mu\text{m}$ を有する炭化ケイ素の粗粉末54.6重量%と、平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$ の炭化ケイ素の微粉末23.4重量%とを混合し、得られた混合物に対して、有機バインダ(メチルセルロース)4.3重量%、潤滑剤(日油社製 ユニループ)2.6重量%、グリセリン1.2重量%、及び、水13.9重量%を加えて混練して湿潤混合物を得た後、押出成形する成形工程を行った。

本工程では、図2(a)に示したハニカム焼成体110と同様の形状であって、セルの目封じをしていない生のハニカム成形体を作製した。

[0119] 次いで、マイクロ波乾燥機を用いて上記生のハニカム成形体を乾燥させることにより、ハニカム成形体の乾燥体を作製した。その後、ハニカム成形体の乾燥体の所定のセルに封止材ペーストを充填してセルの封止を行った。なお、上記湿潤混合物を封止材ペーストとして使用した。セルの封止を行った後

、封止材ペーストを充填したハニカム成形体の乾燥体を再び乾燥機を用いて乾燥させた。

[0120] 続いて、セルの封止を行ったハニカム成形体の乾燥体を400℃で脱脂する脱脂処理を行い、さらに、常圧のアルゴン雰囲気下2200℃、3時間の条件で焼成処理を行った。

これにより、四角柱のハニカム焼成体を作製した。

作製したハニカム焼成体は、高さ34.3mm×幅34.3mm×長さ150mm、平均気孔径が24μm、気孔率が64%、セルの数（セル密度）が54.2個/cm²（350個/inch²）、セル壁の厚さが0.28mm（11mil）であった。

[0121] 上記工程により得られたハニカム焼成体間に接着材ペーストを塗布して接着材ペースト層を形成し、接着材ペースト層を加熱固化して接着材層とすることにより、16個のハニカム焼成体が接着材層を介して結束されてなる略角柱状のセラミックブロックを作製した。

なお、接着材ペーストとしては、平均繊維長20μmのアルミナファイバ30重量%、平均粒径0.6μmの炭化ケイ素粒子21重量%、シリカゾル15重量%、カルボキシメチルセルロース5.6重量%、及び、水28.4重量%を含む接着材ペーストを使用した。

[0122] その後、ダイヤモンドカッターを用いて、角柱状のセラミックブロックの外周を切削することにより、直径142mmの円柱状のセラミックブロックを作製した。

[0123] 次に、円柱状のセラミックブロックの外周面に外周コート材ペーストを塗布し、外周コート材ペーストを120℃で加熱固化することにより、セラミックブロックの外周部に外周コート層を形成した。

なお、上記外周コート材ペーストとしては、上記接着材ペーストと同様のペーストを使用した。

以上の工程によって、直径143.8mm×長さ150mmの円柱状のセラミックハニカム基材を作製した。

[0124] (濾過層形成工程)

図6に示すキャリアガス流入装置を用いてセラミックハニカム基材に濾過層を形成した。

図6に示すようにキャリアガス流入装置の上方に、セラミックハニカム基材を配置した。

この際、流体流入側のセルとしての大容量セルの開口部をキャリアガス流入装置の下方に向けてセラミックハニカム基材を配置した。

[0125] 酸化物含有溶液として、耐熱性酸化物前駆体であるベーマイトを含有する溶液を準備した。ベーマイトの濃度は 3.8 mol/L (固形分濃度: 20重量%)とした。

そして、ベーマイトを含有する液滴をスプレーによりキャリアガス中に分散させた。

[0126] キャリアガス流入装置の配管の管壁の温度を 200°C に加熱しておき、キャリアガスを流速 4.6 mm/sec でキャリアガス流入装置の上方(セラミックハニカム基材側)に向けて流し、キャリアガス中に分散した液滴中の水分を蒸発させた。キャリアガスが配管を通過する際に液滴中の水分が蒸発することにより、液滴は球状アルミナ粒子となった。

なお、配管の長さは 1200 mm であった。

[0127] 球状アルミナ粒子が分散したキャリアガスをセラミックハニカム基材のセルに流入させ、 5 g/L の球状アルミナ粒子をセル壁の表面に付着させた。

その後、セラミックハニカム基材をキャリアガス流入装置から取出し、焼成炉中で 1350°C 、3時間、大気雰囲気下で加熱した。

上記工程により、アルミナ粒子からなる濾過層をセル壁の表面に形成した。

[0128] (触媒付与工程)

まず、鉄イオンによりイオン交換された β 型ゼオライト粉末を充分量の水と混合し、さらにボールミルで 90 min^{-1} で粉砕して、ゼオライトスラリーを調製した。

ゼオライトの粒子径は、原料粉末の粒子径及び粉砕時間を変えることにより

調整した。

[0129] このゼオライトスラリー中に、濾過層がセル壁の表面に形成されたセラミックハニカム基材を、流体流出側のセルとしての小容量セルの開口部を下方にして浸漬し、1分間保持した。

続いて、このセラミックハニカム基材を110℃で1時間加熱する乾燥工程を行い、さらに700℃で1時間焼成する焼成工程を行って、SCR触媒を担持させた。

このとき、SCR触媒の担持量が100g/Lとなるように、ゼオライトスラリーへの浸漬、乾燥工程、焼成工程を繰り返し行った。

以上により、濾過層がセル壁の表面に形成され、SCR触媒（ゼオライト）がセル壁の表面に担持されたハニカムフィルタを製造した。

[0130] （比較例1）

ゼオライトスラリーを調製する際、実施例1よりも粉碎時間を長くすることにより、ゼオライトの粒子径を実施例1よりも小さくしたこと以外は、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

[0131] 実施例1及び比較例1で製造したハニカムフィルタについて、下記評価を行った。

[0132] （濾過層が有する気孔の平均気孔径a及びSCR触媒を構成する粒子の平均粒子径bの測定）

各ハニカムフィルタについて、上述した方法に従って、濾過層が有する気孔の平均気孔径a及びSCR触媒を構成する粒子の平均粒子径bを測定した。

SEMとしては、Hitachi製、FE-SEM S-4800を使用した。

その結果を表1に示す。

[0133] （補集効率の測定）

図7に示したような捕集効率測定装置530を用いてPMの補集効率を測定した。図7は、捕集効率測定装置の説明図である。

この捕集効率測定装置530は、1.6L（リットル）のディーゼルエンジ

ン531と、エンジン531からの排ガスを流通する排ガス管532と、排ガス管532に接続されアルミナマット533を巻いたハニカムフィルタ100を固定する金属ケーシング534と、ハニカムフィルタ100を流通する前の排ガスをサンプリングするサンプラー535と、ハニカムフィルタ100を流通した後の排ガスをサンプリングするサンプラー536と、サンプラー535、536によりサンプリングされた排ガスを希釈する希釈器537と、希釈された排ガスに含まれるPMの量を測定するPMカウンタ538（TSI社製、凝集粒子カウンタ3022A-S）とを備えた走査型モビリティ粒径分析装置（Scanning Mobility Particle Sizer SMPS）として構成されている。

[0134] 次に、測定手順を説明する。エンジン531をトルク：50Nm、回転数：3000rpmで運転し、エンジン531からの排ガスをハニカムフィルタ100に流通させた。このとき、ハニカムフィルタ100を流通する前のPM量 P_0 と、ハニカムフィルタ100を通過した後のPM量 P_1 とをPMカウンタ538を用いて把握した。そして、下記計算式を用いて捕集効率を算出した。

$$\text{捕集効率 (\%)} = [(P_0 - P_1) / P_0] \times 100$$

捕集効率は、PMをハニカムフィルタの体積1リットルあたり0.1g捕集させた後に測定した。

得られた測定結果を表1に示す。

[0135] (NOx浄化率の測定)

各ハニカムフィルタについて、NOx浄化率を測定した。

NOx浄化率の測定にあたっては、実施例1及び比較例1のハニカムフィルタから、ダイヤモンドカッターを使用することにより1個のハニカム焼成体（34.3mm×34.3mm×150mm）を切り出し、切り出したハニカム焼成体をさらに切断してφ1インチ（25.4mm）×3インチ（76.2mm）の円柱短尺体を作製した。作製した短尺体では、セルのいずれか一方の端部が封止されており、この短尺体をNOx浄化率測定用サンプルと

した。

NO_x浄化率の測定は、NO_x浄化率測定装置（堀場製作所製 触媒評価装置SIGU-2000）を用いて行った。

NO_x浄化率測定装置は、ガス発生部と反応部とからなり、ガス発生部で発生させた擬似排ガス及びアンモニアを、NO_x浄化率測定用サンプルをセットした反応部に流通させた。

擬似排ガスの組成（体積比）は、NO₂：350ppm（NO₂/NO_x=0.25）、O₂：14%、H₂O：10%、N₂：balanceであり、また、NH₃/NO_x=1である。各ガスの流量を流量調節器を用いて調節することにより上記組成とした。

また、反応部の温度を150℃で一定とした。そして、ゼオライトと擬似排ガス及びアンモニアとが接触する条件として、空間速度（SV）を70000hr⁻¹に設定した。

擬似排ガスがNO_x浄化率測定用サンプルを流通する前のNO_x濃度N₀、及び、擬似排ガスがNO_x浄化率測定用サンプルを通過した後のNO_x濃度N₁を測定し、以下の式からハニカムフィルタのNO_x浄化率を測定した。

$$\text{NO}_x \text{ 浄化率 (\%)} = [(N_0 - N_1) / N_0] \times 100$$

得られた測定結果を表1に示す。

[0136]（圧力損失の測定）

図8に示したような圧力損失測定装置510を用いて圧力損失を測定した。

図8は、圧力損失測定装置の説明図である。

この圧力損失測定装置510は、1.6L（リットル）のディーゼルエンジン511の排気ガス管512に、ハニカムフィルタ100を金属ケーシング513内に固定して配置し、ハニカムフィルタ100の前後の圧力を検出可能になるように圧力計514が取り付けられている。

そして、エンジン511をトルク：50Nm、回転数：3000rpmで運転し、ハニカムフィルタ100にPMが堆積していない状態での差圧、すなわち初期圧力損失を測定した。

得られた測定結果を表 1 に示す。

[0137] 実施例 1 及び比較例 1 のハニカムフィルタにおける濾過層が有する気孔の平均気孔径 a 、SCR 触媒を構成する粒子の平均粒子径 b 、捕集効率、NO_x 浄化率、及び、初期圧力損失をまとめて以下の表 1 に示す。

[0138] [表1]

	平均気孔径 a (μm)	平均粒子径 b (μm)	捕集効率 (%)	NO _x 浄化率 (%)	初期圧力 損失(kPa)
実施例1	1.5	2.15	99.5	55	10
比較例1	1.5	1.4	99.5	48	15

[0139] 表 1 より、実施例 1 のハニカムフィルタでは、濾過層が有する気孔の平均気孔径を a 、SCR 触媒を構成する粒子（ゼオライト粒子）の平均粒子径を b としたとき、 $a < b$ を満たす部分が含まれていることが確認された。

一方、比較例 1 のハニカムフィルタでは、 $a < b$ を満たしていないことが確認された。

[0140] また、表 1 より、実施例 1 及び比較例 1 のハニカムフィルタにおいては、いずれも捕集効率が 99.5% と高い数値であった。

[0141] しかしながら、比較例 1 のハニカムフィルタにおける NO_x 浄化率が 48% と低い数値であるのに対して、実施例 1 のハニカムフィルタにおける NO_x 浄化率は 55% と高い数値であった。

上述のように、比較例 1 のハニカムフィルタでは、濾過層が有する気孔の平均気孔径 a が SCR 触媒を構成する粒子（ゼオライト粒子）の平均粒子径 b よりも大きい。従って、ゼオライト粒子の一部が濾過層に浸入すると考えられる。その結果、濾過層に浸入したゼオライト粒子が高温にさらされて劣化し、NO_x 浄化率が低下する。

一方、実施例 1 のハニカムフィルタでは、平均気孔径 a が平均粒子径 b よりも小さいため、ゼオライト粒子が濾過層に浸入しにくいと考えられる。そのため、高い NO_x 浄化率を維持することができる。

[0142] さらに、比較例 1 のハニカムフィルタにおける初期圧力損失が 15 kPa と

高い数値であるのに対して、実施例1のハニカムフィルタにおける初期圧力損率は10kPaと低い数値であった。

実施例1のハニカムフィルタでは、平均気孔径aが平均粒子径bよりも小さいため、ゼオライト粒子が濾過層に詰まりにくいと考えられる。そのため、圧力損失の上昇を防ぐことができると考えられる。

[0143] 以上より、実施例1のハニカムフィルタでは、平均気孔径aが平均粒子径bよりも小さい部分を含むことにより、PMの捕集効率及びNOx浄化率に優れ、かつ、圧力損失の上昇を抑えることができる。

[0144] (その他の実施形態)

本発明の第一実施形態に係るハニカムフィルタでは、濾過層は、流体流入側の端部が開口され、流体流出側の端部が封止されたセルのセル壁の表面のみに形成されている。

しかしながら、本発明の他の実施形態に係るハニカムフィルタでは、濾過層は、流体流入側の端部が開口され、流体流出側の端部が封止されたセルのセル壁の表面に加えて、流体流入側の端部が封止され、流体流出側の端部が開口されたセルのセル壁の表面に形成されていてもよい。

このようなハニカムフィルタは、予め作製しておいた球状セラミック粒子を含むスラリーにセラミックハニカム基材を浸漬した後に加熱することによって製造することができる。

[0145] 本発明の実施形態に係るハニカムフィルタの製造方法では、液滴に、セラミック粒子の原材料として、耐熱性酸化物粒子が含まれていてもよい。

液滴に耐熱性酸化物粒子が含まれている場合、キャリアガスを加熱することによって液滴中の水分を除去して耐熱性酸化物の粒子を得ることができる。そして、耐熱性酸化物の粒子をセルに流入させることによって、耐熱性酸化物の粒子から構成される濾過層を形成することができる。

また、耐熱性酸化物粒子を含む液滴をセルに流入させた後、液滴中の水分を除去することによっても、耐熱性酸化物の粒子から構成される濾過層を形成することができる。

[0146] 本発明の実施形態に係るハニカムフィルタにおいて、ハニカムフィルタを構成するハニカム焼成体が有するセルの長手方向に垂直な断面の形状は、すべて等しい形状であってもよく、ハニカム焼成体の一の端面において封止されているセルと開口されているセルの長手方向に垂直な断面の面積が互いに等しくてもよい。

[0147] 本発明の実施形態に係るハニカムフィルタにおいて、セラミックハニカム基材（セラミックブロック）は、1つのハニカム焼成体から構成されていてもよい。

このような、1つのハニカム焼成体からなるハニカムフィルタは、一体型ハニカムフィルタともいう。一体型ハニカムフィルタの主な構成材料としては、コージェライトやチタン酸アルミニウムを用いることができる。

[0148] 本発明の実施形態に係るハニカムフィルタにおいて、ハニカム焼成体の各セルのハニカム焼成体の長手方向に垂直な断面の形状は、略四角形に限定されるものではなく、例えば、略円形、略楕円形、略五角形、略六角形、略台形、又は、略八角形等の任意の形状であればよい。また、種々の形状を混在させてもよい。

[0149] 本発明のハニカムフィルタにおいては、セラミックハニカム基材のセル壁の表面に濾過層が形成されていること、セラミックハニカム基材のセル壁にSCR触媒が担持されていること、及び、濾過層が有する気孔の平均気孔径を a (μm)、SCR触媒を構成する粒子の平均粒子径を b (μm)としたとき、 $a < b$ を満たす部分を含むことを必須の構成要素としている。

係る必須の構成要素に、第一実施形態、及び、その他の実施形態で詳述した種々の構成（例えば、濾過層の構成、濾過層の形成方法、ハニカム焼成体のセル構造、ハニカムフィルタの製造工程等）を適宜組み合わせることにより所望の効果を得ることができる。

符号の説明

[0150] 1 キャリアガス流入装置

11 液滴

- 1 2 球状セラミック粒子
- 1 0 0 ハニカムフィルタ
- 1 0 3 セラミックハニカム基材 (セラミックブロック)
- 1 1 0、1 2 0、1 3 0、1 4 0 ハニカム焼成体
- 1 1 1 a、1 1 1 b、1 2 1 a、1 2 1 b、1 3 1 a、1 3 1 b、1 4 1 a
、1 4 1 b セル
- 1 1 3 セル壁
- 1 1 5 濾過層
- 1 1 6 SCR触媒
- F キャリアガス
- G₁ 排ガス

請求の範囲

- [請求項1] 流体を流通させるための多数のセルがセル壁を隔てて長手方向に並設され、前記セルの流体流入側又は流体流出側のいずれかの端部が封止されてなるセラミックハニカム基材と、
前記セル壁の表面のうち、前記流体流入側の端部が開口され、前記流体流出側の端部が封止されたセルのセル壁の表面に形成された濾過層と、
前記濾過層が形成されたセル壁において、前記流体流入側の端部が封止され、前記流体流出側の端部が開口されたセルのセル壁の表面に担持されたSCR触媒とを備え、
前記濾過層が有する気孔の平均気孔径を a (μm)、前記SCR触媒を構成する粒子の平均粒子径を b (μm)としたとき、 $a < b$ を満たす部分を含むことを特徴とするハニカムフィルタ。
- [請求項2] a は $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ であり、 b は $0.7 \sim 5.0 \mu\text{m}$ である請求項1に記載のハニカムフィルタ。
- [請求項3] 前記 $a < b$ を満たす部分は、ハニカムフィルタ全体の40%以下である請求項1又は2に記載のハニカムフィルタ。
- [請求項4] 前記セル壁の平均気孔径は、 $1.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ である請求項1～3のいずれかに記載のハニカムフィルタ。
- [請求項5] 前記SCR触媒の担持量は、 $80 \sim 200 \text{ g/L}$ である請求項1～4のいずれかに記載のハニカムフィルタ。
- [請求項6] 前記セル壁の気孔率は、 $55 \sim 70\%$ である請求項1～5のいずれかに記載のハニカムフィルタ。
- [請求項7] 前記濾過層の厚さは、 $3 \sim 60 \mu\text{m}$ である請求項1～6のいずれかに記載のハニカムフィルタ。
- [請求項8] 前記濾過層は、耐熱性酸化物からなる請求項1～7のいずれかに記載のハニカムフィルタ。
- [請求項9] 前記耐熱性酸化物は、アルミナ、シリカ、ムライト、セリア、コージ

ェライト、ジルコニア及びチタニアからなる群から選択される少なくとも一種である請求項 8 に記載のハニカムフィルタ。

[請求項10] 前記濾過層は、中空粒子を含む請求項 1～9 のいずれかに記載のハニカムフィルタ。

[請求項11] 前記 S C R 触媒は、ゼオライトである請求項 1～10 のいずれかに記載のハニカムフィルタ。

[請求項12] 前記 S C R 触媒は、前記濾過層の表面に担持されていない請求項 1～11 のいずれかに記載のハニカムフィルタ。

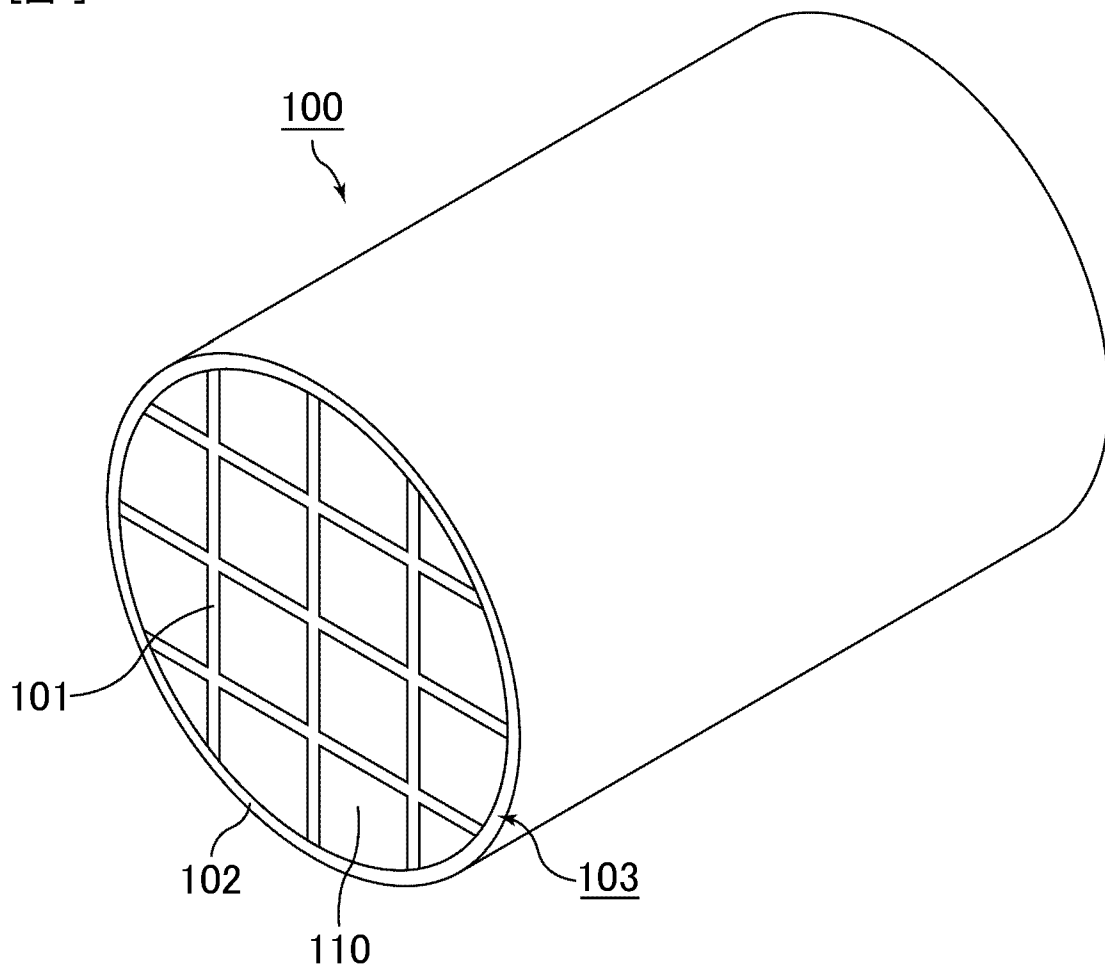
[請求項13] 前記 S C R 触媒は、流体流入側の端部が開口され、流体流出側の端部が封止されたセルのセル壁の表面側よりも、流体流入側の端部が封止され、流体流出側の端部が開口されたセルのセル壁の表面側の方に多く担持されている請求項 1～12 のいずれかに記載のハニカムフィルタ。

[請求項14] 請求項 1～13 のいずれかに記載のハニカムフィルタの製造方法であって、
セラミック粉末を用いて、多数のセルがセル壁を隔てて長手方向に並設され、前記セルの流体流入側又は流体流出側のいずれかの端部が封止された多孔質のハニカム焼成体を製造するハニカム焼成体製造工程と、
前記セル壁の表面に濾過層を形成する濾過層形成工程と、
前記セル壁に S C R 触媒を担持させる触媒付与工程とを含み、
前記濾過層形成工程は、
セラミック粒子の原材料を含む液滴をキャリアガス中に分散させる液滴分散工程と、
前記キャリアガスを、流体流入側の端部が開口され、流体流出側の端部が封止されたセルに流入させるキャリアガス流入工程とを含み、
前記触媒付与工程では、
流体流入側の端部が封止され、流体流出側の端部が開口されたセルに

S C R 触媒を導入することにより、前記セル壁に S C R 触媒を担持させることを特徴とするハニカムフィルタの製造方法。

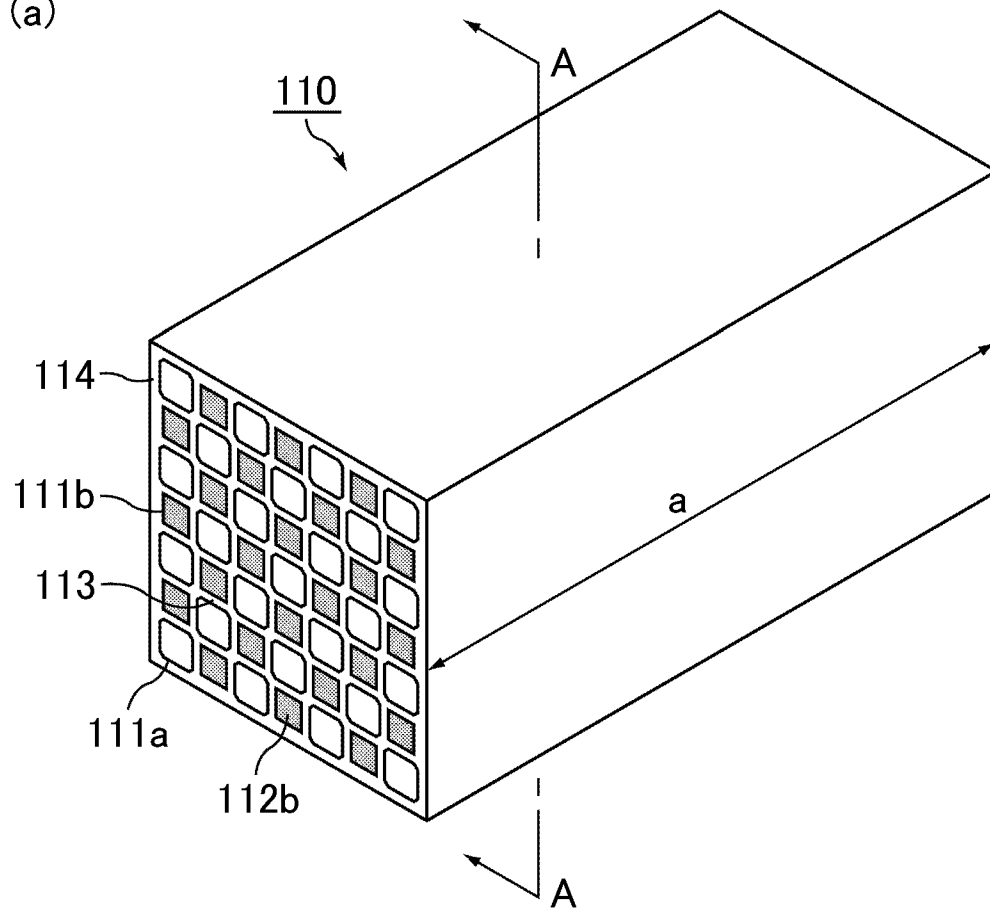
- [請求項15] 前記液滴分散工程において、スプレーを用いて前記液滴を前記キャリアガス中に分散させる請求項14に記載のハニカムフィルタの製造方法。
- [請求項16] 前記液滴には、前記セラミック粒子の原材料として、加熱により耐熱性酸化物となる耐熱性酸化物前駆体が含まれている請求項14又は15に記載のハニカムフィルタの製造方法。
- [請求項17] 前記キャリアガスを100～800℃で乾燥する乾燥工程をさらに含む請求項14～16のいずれかに記載のハニカムフィルタの製造方法。
- [請求項18] 前記キャリアガスを流入させたセラミックハニカム基材を900～1500℃に加熱する加熱工程をさらに含む請求項14～17のいずれかに記載のハニカムフィルタの製造方法。
- [請求項19] 前記液滴には、前記セラミック粒子の原材料として、加熱により耐熱性酸化物となる耐熱性酸化物前駆体が含まれており、前記乾燥工程では、前記液滴から球形状の前記セラミック粒子が形成される請求項17に記載のハニカムフィルタの製造方法。
- [請求項20] 前記キャリアガス流入工程では、前記セラミック粒子が前記セル壁の表面に堆積されることにより、前記濾過層が形成される請求項14～19のいずれかに記載のハニカムフィルタの製造方法。

[図1]

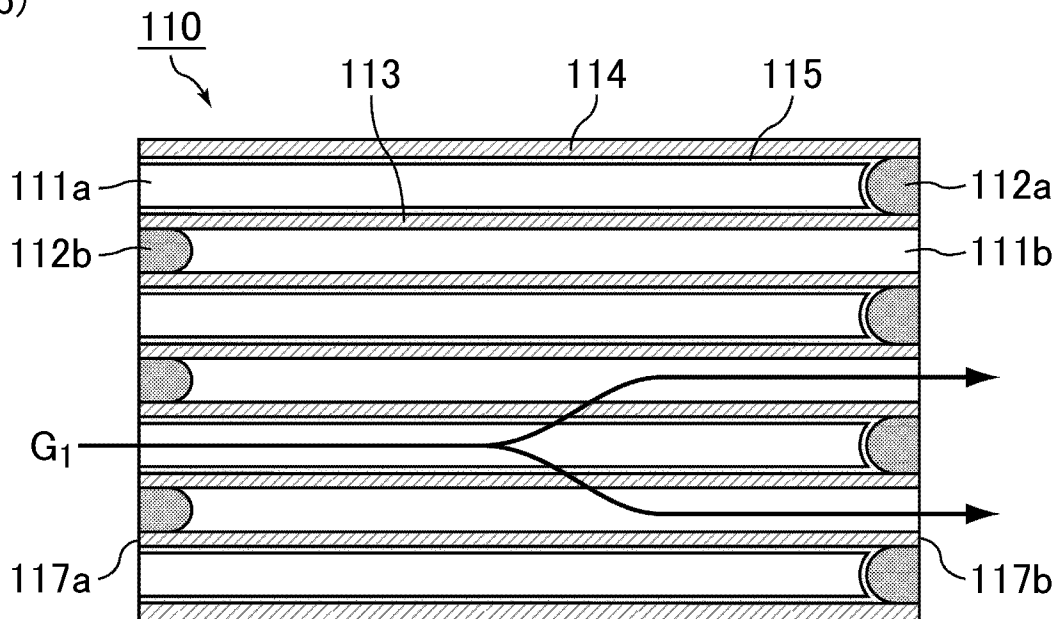


[図2]

(a)

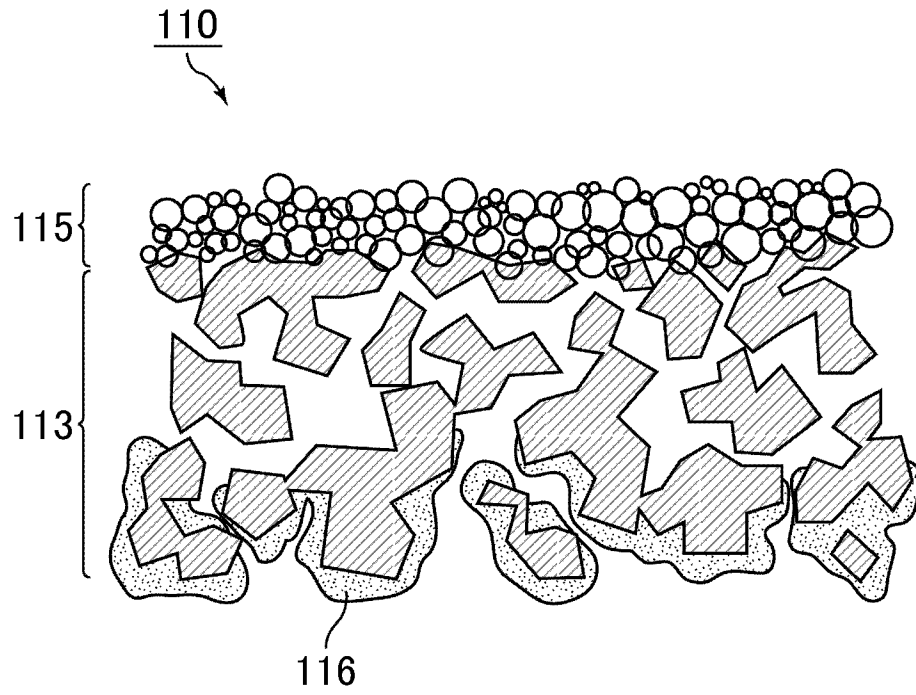


(b)

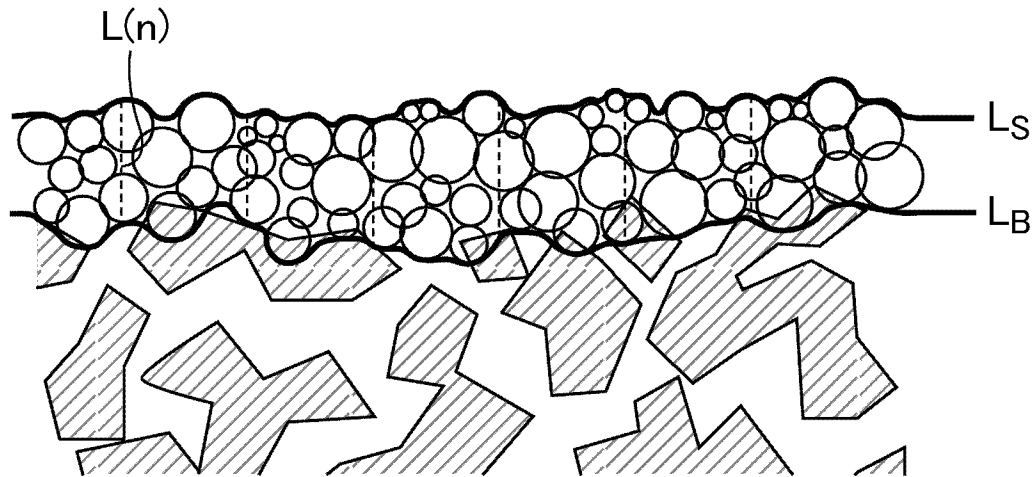


A-A線断面図

[図3]

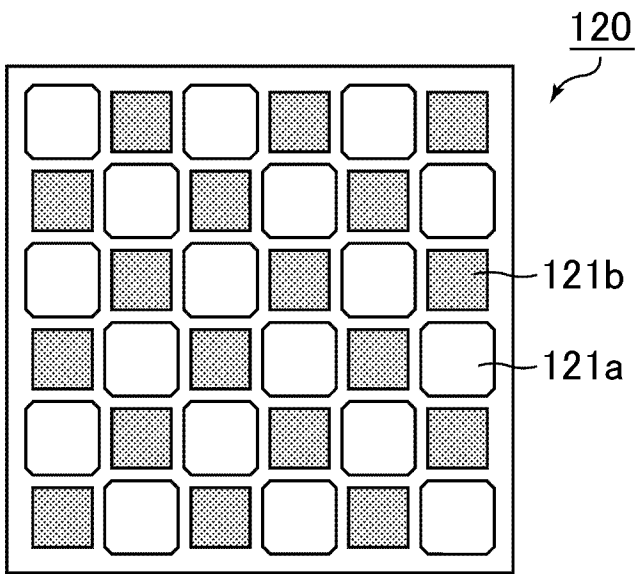


[図4]

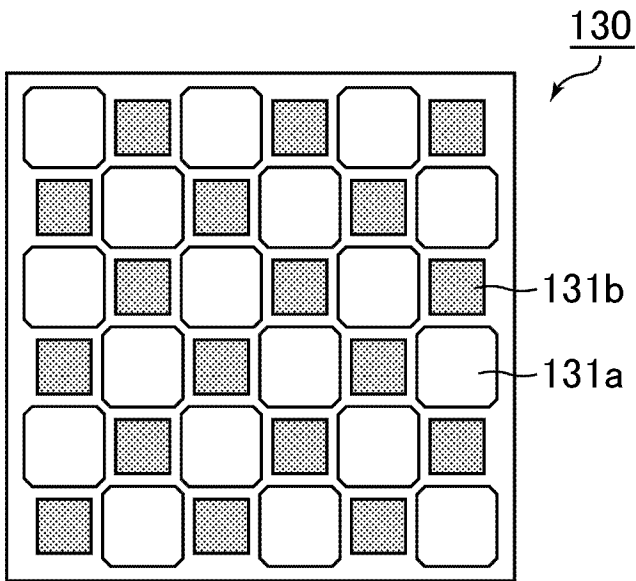


[図5]

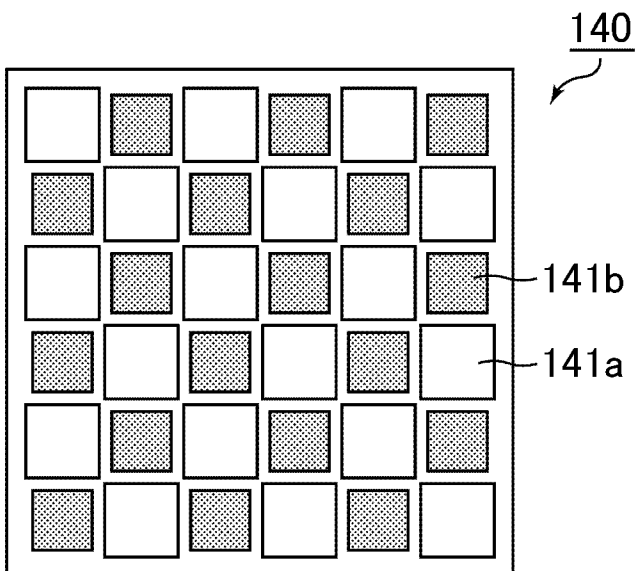
(a)



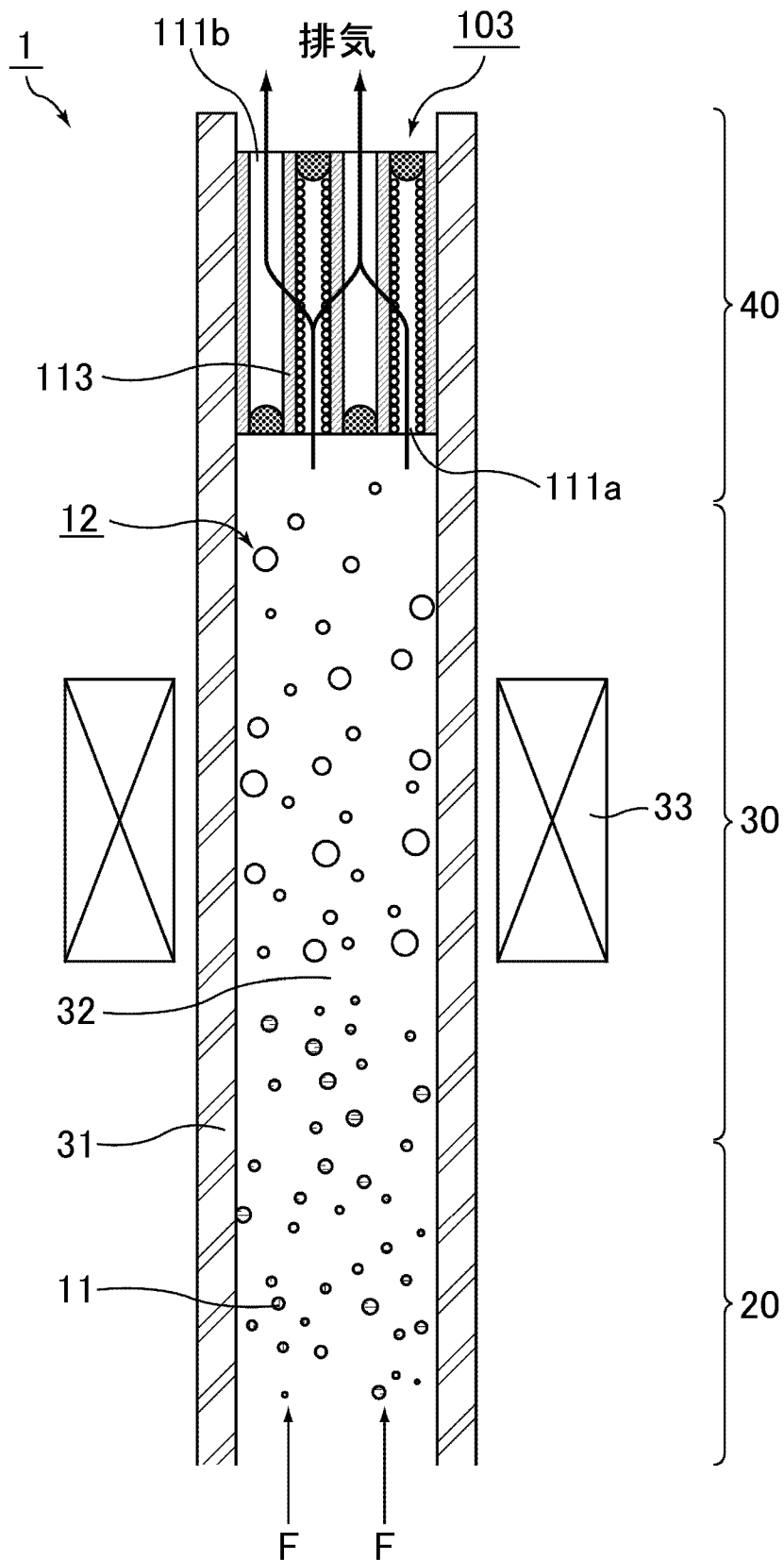
(b)



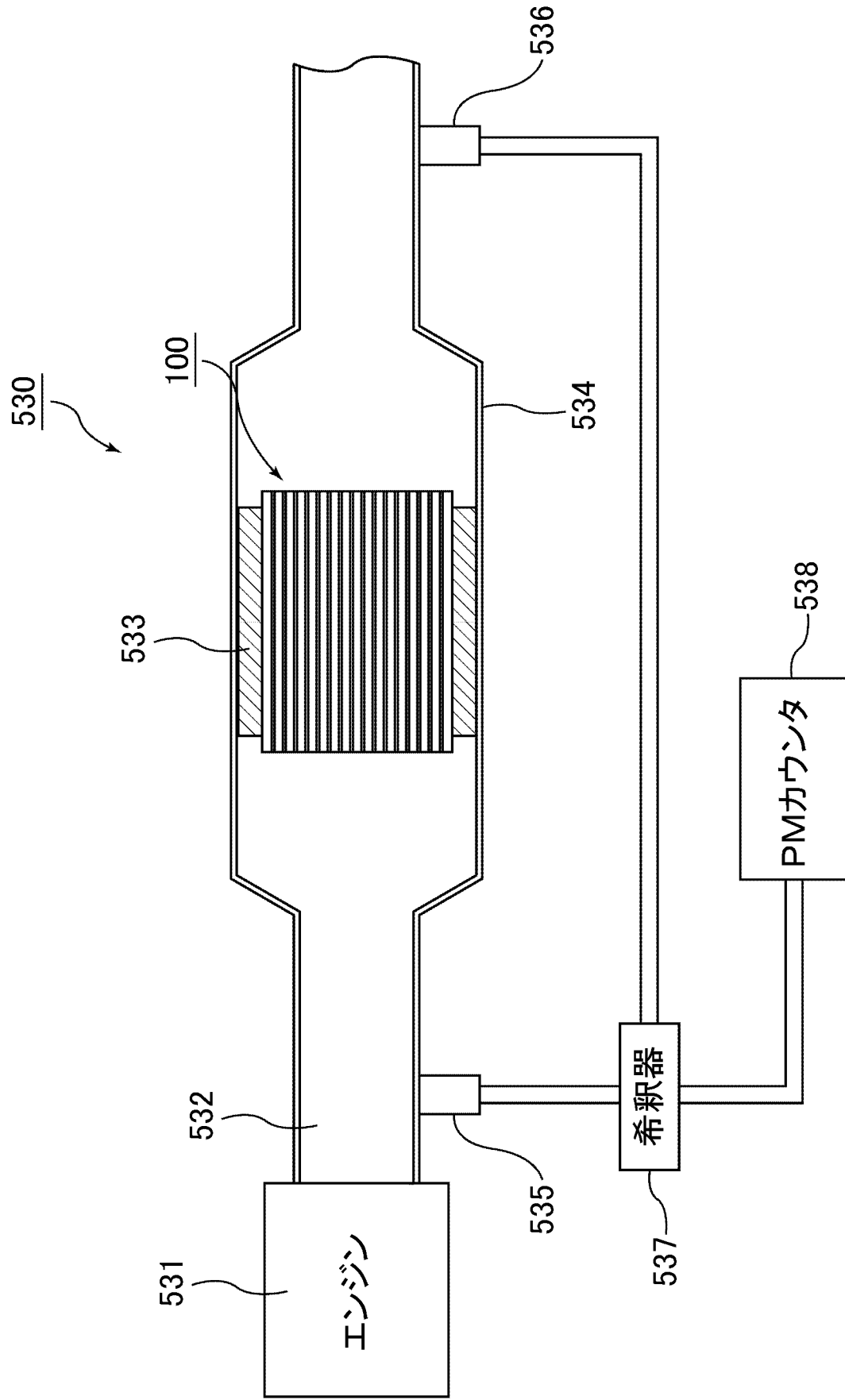
(c)



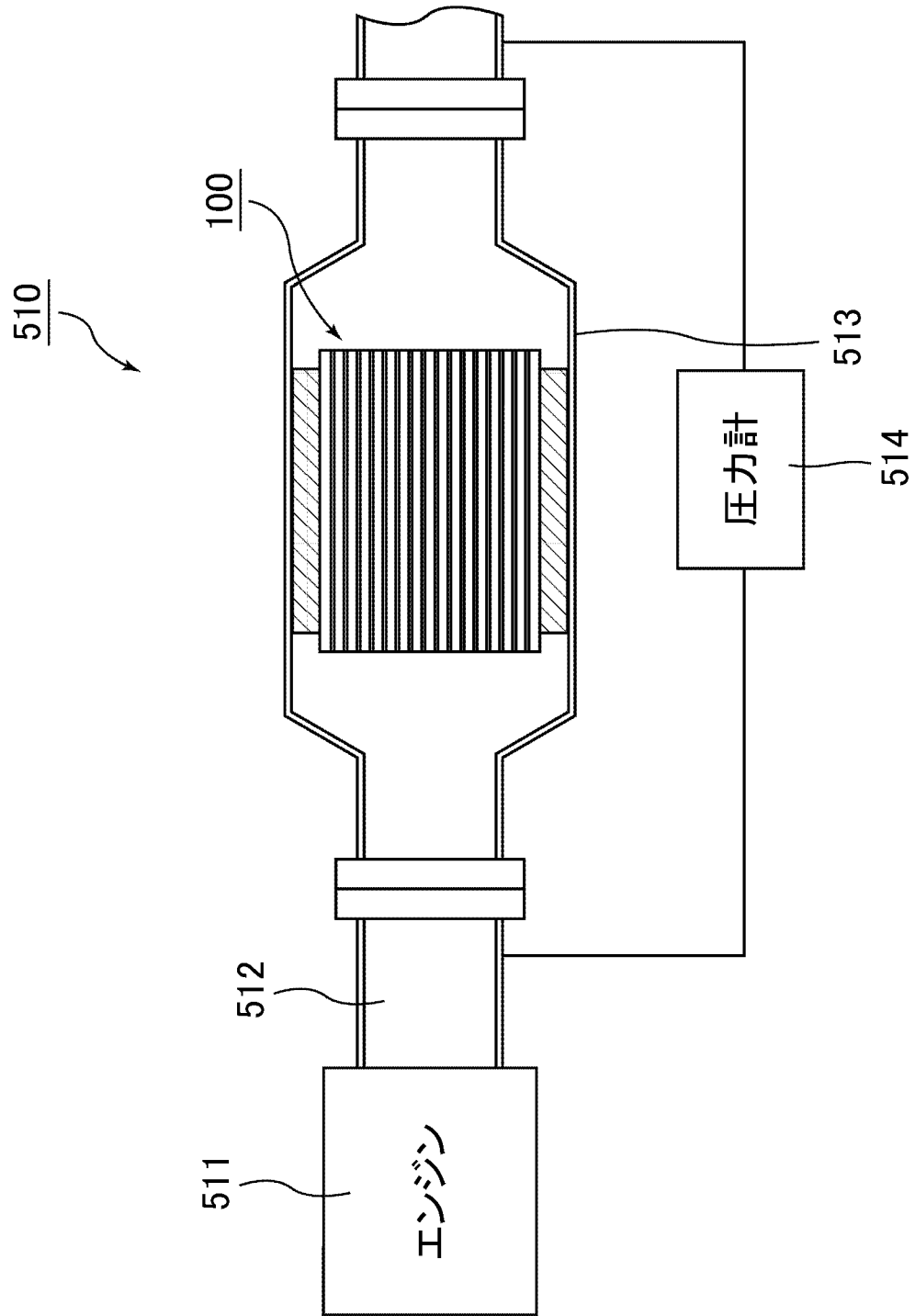
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058744

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D39/20(2006.01)i, B01D39/14(2006.01)i, B01D46/00(2006.01)i, B01J29/76(2006.01)i, C04B41/85(2006.01)i, C04B41/87(2006.01)i, F01N3/02(2006.01)i, F01N3/022(2006.01)i

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)

B01D39/20, B01D39/14, B01D46/00, B01J29/76, C04B41/85, C04B41/87, F01N3/02, F01N3/022

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-104524 A (NGK Insulators, Ltd.), 02 June 2011 (02.06.2011), claims 1, 4; paragraphs [0098], [0107], [0131], [0162] & EP 2324904 A2	1-20
Y	JP 1-168311 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 03 July 1989 (03.07.1989), page 4, lower right column, lines 7 to 17 (Family: none)	1-20
Y	JP 2007-144371 A (Toyota Motor Corp.), 14 June 2007 (14.06.2007), claim 5 (Family: none)	10-20

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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
17 April, 2012 (17.04.12)

Date of mailing of the international search report
01 May, 2012 (01.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01D39/20(2006.01)i, B01D39/14(2006.01)i, B01D46/00(2006.01)i, B01J29/76(2006.01)i, C04B41/85(2006.01)i, C04B41/87(2006.01)i, F01N3/02(2006.01)i, F01N3/022(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01D39/20, B01D39/14, B01D46/00, B01J29/76, C04B41/85, C04B41/87, F01N3/02, F01N3/022

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-104524 A (日本碍子株式会社) 2011.06.02, 請求項1、4、段落【0098】、【0107】、【0131】、【0162】 & EP 2324904 A2	1-20
Y	JP 1-168311 A (株式会社豊田中央研究所) 1989.07.03, 第4ページ右下欄第7~17行 (ファミリーなし)	1-20
Y	JP 2007-144371 A (トヨタ自動車株式会社) 2007.06.14, 請求項5 (ファミリーなし)	10-20

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.04.2012

国際調査報告の発送日

01.05.2012

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)	4Q	3621
畔津 圭介		
電話番号 03-3581-1101 内線	3468	