

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 2 部門第 1 区分

【発行日】平成26年11月27日(2014.11.27)

【公開番号】特開2014-195784(P2014-195784A)

【公開日】平成26年10月16日(2014.10.16)

【年通号数】公開・登録公報2014-057

【出願番号】特願2013-73191(P2013-73191)

【国際特許分類】

B 0 1 J 35/04 (2006.01)

B 0 1 J 29/85 (2006.01)

B 0 1 J 37/02 (2006.01)

B 0 1 J 35/10 (2006.01)

B 0 1 D 53/94 (2006.01)

【 F I 】

B 0 1 J 35/04 3 0 1 P

B 0 1 J 29/85 Z A B A

B 0 1 J 37/02 3 0 1 L

B 0 1 J 35/10 3 0 1 F

B 0 1 J 35/10 3 0 1 J

B 0 1 D 53/36 1 0 2 D

【手続補正書】

【提出日】平成26年9月17日(2014.9.17)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 4 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 4 1 】

また、基部層 1 1 の気孔率は、20～70%であることが好ましく、40～60%であることが更に好ましい。基部層 1 1 の気孔率が20%より小さいと、排ガスが基部層 1 1 内に入り込み難くなり、浄化率が低下することがある。基部層 1 1 の気孔率が70%より大きいと、ハニカム構造部 1 0 が強度低下することがある。基部層 1 1 の気孔率は、水銀ポロシメーターを用い、水銀圧入法によって測定した値である。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 4 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 4 3 】

尚、上記基部層 1 1 の気孔率は、ゼオライト結晶粒子間に形成されている細孔（マクロ細孔）及び無機バインダが有する細孔（メソ細孔）を対象とした気孔率であり、ゼオライト結晶に結晶構造上形成されている細孔（ミクロ細孔）は対象とされていない。ここで、ゼオライト結晶に結晶構造上形成されている細孔（ミクロ細孔）は、ゼオライトの種類に固有のものであり、例えば、ZSM-5 の場合、酸素 10 員環の細孔を有し、細孔径が約 5～6 である。また、-ゼオライトの場合、酸素 12 員環の細孔を有し、細孔径が約 5～7.5 である。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 5 1

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 5 1 】

2 . 第 1 態様のハニカム触媒体の製造方法：

次に、第 1 態様のハニカム触媒体の製造方法の一の実施形態について説明する。本実施形態のハニカム触媒体の製造方法は、成形工程と、焼成工程と、コート層形成工程とを有する。成形工程では、金属イオンによりイオン交換されたゼオライト粉末と、無機バインダとを含有する成形原料を押出成形する。尚、金属イオンによるゼオライトのイオン交換は、焼成後に実施しても良い。こうして、流体の流路となる一方の端面である第 1 端面から他方の端面である第 2 端面まで延びる複数のセルを区画形成する隔壁（この時点では基部層のみ）を備えるハニカム形状の成形体を形成する。焼成工程では、ハニカム形状の成形体を焼成して、ハニカム形状の焼成体（ハニカム焼成体）を作製する。コート層形成工程では、ハニカム焼成体の隔壁（基部層）の表面にコート層を形成する。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 5 3

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 5 3 】

2 - 1 . 成形工程：

まず、金属イオンによりイオン交換されたゼオライト粉末と、無機バインダとを含有する成形原料を押出成形して、第 1 端面から第 2 端面まで延びる複数のセルを区画形成する隔壁を備えるハニカム形状の成形体を形成する。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 5 6

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 5 6 】

成形原料は、金属イオンによりイオン交換されたゼオライト粉末（以下、「イオン交換ゼオライト粉末」ということがある。）、無機バインダなどを混合して作製する。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 5 9

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 5 9 】

無機バインダの平均粒子径は、通常、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ であり、さらに、 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ であることが好ましい。無機バインダの平均粒子径が  $0.1 \mu\text{m}$  より小さいと、ゼオライト粉末の粒子を覆う無機バインダが、緻密になり過ぎ、浄化性能が低下するため好ましくない。無機バインダの平均粒子径が  $5 \mu\text{m}$  より大きいと、ゼオライト粒子同士の結合が、粒径の大きな無機バインダによって妨げられるため、ゼオライト構造体の強度が低下するため好ましくない。無機バインダの平均粒子径は、レーザー回折の方法で測定した値である。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 6 0

【補正方法】 変更

【補正の内容】

## 【 0 0 6 0 】

成形原料中のイオン交換ゼオライト粉末と無機バインダとの質量比（イオン交換ゼオライト粉末：無機バインダ）は、 $9.0 : 1.0 \sim 5.0 : 5.0$ が好ましく、 $8.0 : 2.0 \sim 6.0 : 4.0$ が更に好ましい。上記の質量比が「 $9.0 : 1.0$ 」よりイオン交換ゼオライト粉末の比の大きさが大きいと、ゼオライト粒子間に形成される細孔の細孔容積が大きくなるため、得られたハニカム触媒体の強度が低下するため好ましくない。上記の質量比が「 $5.0 : 5.0$ 」よりイオン交換ゼオライト粉末の比の大きさが小さいと、ハニカム構造体中に占めるNOx浄化触媒成分の割合が少なくなるため、得られたハニカム触媒体の排ガス浄化効率が低下するため好ましくない。

## 【 手 続 補 正 8 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 6 1

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

## 【 0 0 6 1 】

成形原料中の無機バインダとしては、具体的には、アルミナゾル、モンモリロナイト、ペーマイト、ガンマアルミナ、アタパルジャイトなどを挙げるができる。

## 【 手 続 補 正 9 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 6 3

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

## 【 0 0 6 3 】

無機バインダだけでは成形性、保形性が不足する場合は、有機バインダや界面活性剤を用いることができる。有機バインダとしては、具体的にはカルボメキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、ヒドロキシプロポキシメチルセルロースなどを挙げるができる。界面活性剤としては、具体的にはポリカルボン酸やラウリン酸ナトリウム、ラウリン酸カリウムなどを挙げることができる。

## 【 手 続 補 正 1 0 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 6 4

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

## 【 0 0 6 4 】

イオン交換ゼオライト粉末、無機バインダなどの混合方法は、特に限定されず、公知の方法を採用することができる。例えば、レディゲミキサーなどの混合機を用いる方法が好ましい。

## 【 手 続 補 正 1 1 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 7 0

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

## 【 0 0 7 0 】

尚、焼成によって、成形原料中の無機バインダ（アルミナゾル、ペーマイトなど）は、ゼオライト粒子間で強度保持材となる。こうして、ゼオライトを50～90質量%含む隔壁（この時点では基部層のみ）を有するハニカム焼成体を得る。

## 【 手 続 補 正 1 2 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 8 1

【 補 正 方 法 】 変 更

## 【補正の内容】

## 【0081】

コート層27は上述の「コート層(A)」である場合、チタニア粒子と、その表面に付着するバナジウム粒子とを有する「複合粒子(i)」を含有している。コート層27が複合粒子(i)を含有することにより、NOx浄化性能に優れる。

## 【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0087

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0087】

また、ハニカム構造部35における有効GSA(幾何学的表面積)が $10 \sim 50 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ であることが好ましい。有効GSA(幾何学的表面積)が $10 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ 未満である場合、排ガスと触媒との接触頻度が低下し、触媒による浄化性能が劣る恐れがある。有効GSA(幾何学的表面積)が $50 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ 超である場合、圧力損失が増大してしまう恐れがある。さらに、ハニカム構造部35における有効GSA(幾何学的表面積)は、 $15 \sim 45 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ であることが好ましく、特に、 $20 \sim 40 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ であることが最も好ましい。

## 【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0124

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0124】

## (実施例1)

表1に示されている「バッチNo.1」の配合にて、ゼオライトハニカム主原料である銅イオンによりイオン交換されたSAPO-34、無機バインダであるベーマイトとモンモリロナイト、有機バインダ、水を混ぜ合わせて成形原料を調製した。次いで、成形原料を真空土練機により混練して円柱状とし、この円柱状の成形原料を押出成形することにより、ハニカム形状の成形体を得た。