

(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
2016 年 12 月 29 日(29.12.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/208728 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 39/48 (2006.01) B01J 35/04 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) B01J 37/10 (2006.01)
B01J 29/76 (2006.01) F01N 3/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/068858
- (22) 国際出願日: 2016 年 6 月 24 日(24.06.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-127732 2015 年 6 月 25 日(25.06.2015) JP
- (71) 出願人: 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: 碓氷 豊浩 (USUI Toyohiro); 〒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). 女屋 尚紀
(ONAYA Naoki); 〒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: 特許業務法人栄光特許事務所 (EIKOH
PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新

橋一丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門イーストビルディ
ング 10 階 Tokyo (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, BN, 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,
IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユー
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),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

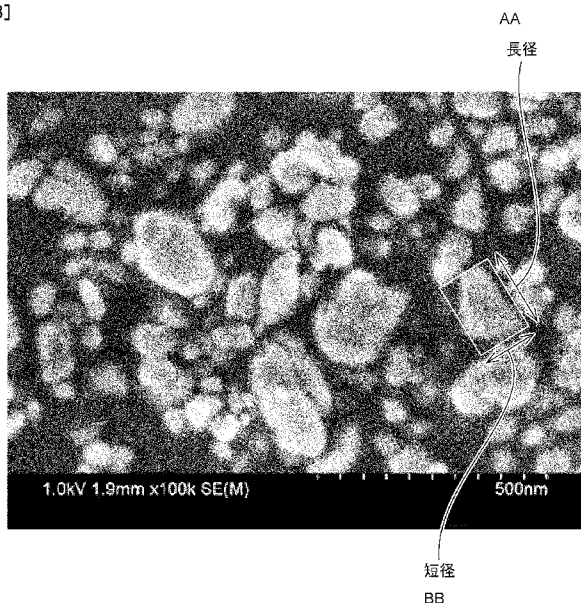
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ZEOLITE, ZEOLITE PRODUCTION METHOD, HONEYCOMB CATALYST USING ZEOLITE, AND EXHAUST
GAS PURIFICATION DEVICE

(54) 発明の名称: ゼオライト、該ゼオライトの製造方法、該ゼオライトを使用したハニカム触媒及び排ガス
浄化装置

[図8]



AA Length
BB Breadth

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a zeolite that can sufficiently increase catalyst density and that also sufficiently increases the contact efficiency between exhaust gas and a catalyst and can thereby remarkably improve NOx-purification performance. This zeolite has a CHA structure, has an average particle diameter, as measured by SEM image, of 0.05 μm or more but less than 1.0 μm , and has an average aspect ratio of 1.1-3.0.

(57) 要約: 本発明は、触媒密度を十分に高くすることができ、かつ、排ガスと該触媒との接触効率も十分に高め、これにより NOx 浄化性能を著しく改善し得るゼオライトを提供することを目的とする。本発明のゼオライトは、CHA 構造を有し、SEM 画像によって測定した平均粒子径が 0.05 μm 以上、1.0 μm 未満であり、かつ平均アスペクト比が 1.1~3.0 である。

明 細 書

発明の名称：

ゼオライト、該ゼオライトの製造方法、該ゼオライトを使用したハニカム触媒及び排ガス浄化装置

技術分野

[0001] 本発明は、ゼオライト、該ゼオライトの製造方法、該ゼオライトを使用したハニカム触媒及び排ガス浄化装置に関する。

背景技術

[0002] 従来から、自動車の排ガスを浄化するシステムの1つとして、アンモニアを用いて、 NO_x を窒素と水に還元するSCR (Selective Catalytic Reduction) システムが知られており、銅 (Cu) が担持されたチャバサイト (Chabazite: CHA) 構造を有するゼオライトは、SCR触媒作用を有するゼオライトとして注目されている。

[0003] このCuが担持されたCHA構造を有するゼオライトを用いたSCRシステムでは、排ガスが通過する多数の長手方向に延びる貫通孔が並設されたハニカムユニットがSCR触媒担体として用いられている（例えば、特許文献1参照。）。

[0004] また、特許文献2には、SCR触媒担体として使用した際の耐熱性、耐久性を上げることを目的として、その組成比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が1.5未満であり、かつ、平均粒子径が $1.0 \sim 8.0 \mu\text{m}$ のCHA構造のゼオライトが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開2007-296521号公報

特許文献2：日本国特開2012-211066号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献2に記載のゼオライトは、耐熱性や耐久性にある程度の改善は見込まれるものの、該ゼオライトを直接押出やコーティング等して製造したハニカム触媒は、触媒層の密度が低く、また、そのために排ガスと触媒との接触効率が悪く、排ガス浄化性能（NO_x浄化性能）が十分に発現しない場合があった。

[0007] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、ハニカム触媒として用いたときに、触媒層の密度を高くすることができ、かつ、排ガスと該触媒との接触効率も十分に高め、これによりNO_x浄化性能を改善し得るゼオライトを提供することを目的とする。

また本発明は、該ゼオライトを用い、NO_x浄化性能に優れたハニカム触媒及び排ガス浄化装置を提供することを別の目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、特許文献2に開示されたような従来の合成方法によって得られるCHA構造を有するゼオライトは、粒子形状が立方体であり、この形状では直接押出やコーティングによりハニカム触媒を調製したときに、触媒層の密度が低下してしまうことを突き止めた。また、このようなハニカム触媒は、触媒層の密度が低いために排ガスと触媒との効率的な接触が達成されないことも分かった。

そこで、本発明者らが鋭意検討を行った結果、CHA構造を有するゼオライト（以下、CHA型ゼオライトと言うことがある。）の平均粒子径及び平均アスペクト比を特定の範囲に設定することにより、上記課題を解決できるという知見を得た。

[0009] すなわち、本発明は、CHA構造を有するゼオライトであって、SEM画像によって測定した平均粒子径が0.05 μm以上、1.0 μm未満であり、かつ平均アスペクト比が1.1～3.0であるゼオライトを提供する。

[0010] 上記のような平均粒子径と平均アスペクト比を有するCHA型ゼオライトは、ハニカム触媒として用いたときに、粒子の形状が立方体以外のいわゆる

異形であることから触媒層の密度を十分に高くすることができ、また、触媒層中の排ガスの流路を十分に確保できる。これにより、排ガスと該触媒との接触効率が十分に高まり、 NO_x 浄化性能を改善することができる。平均粒子径が $1.0\ \mu\text{m}$ 以上だと、ハニカム触媒を製造した時に、触媒層の密度が低くなり、かつ触媒層中の排ガスの流路が制限されてしまう。さらに、平均アスペクト比が 1.1 未満では、従来の粒子形状が立方体であるときと同様に、触媒層の密度が低くなり、平均アスペクト比が 3.0 を超えると、ハニカム触媒を調製した時に、ゼオライトが配向しすぎ、触媒層中の排ガスの流路が制限されるため、排ガスと触媒との効率的な接触が得られず、 NO_x 浄化性能が低いものとなる。

[0011] 本発明のゼオライトは、上記平均アスペクト比が $1.15 \sim 2.70$ であることが好ましい。平均アスペクト比を $1.15 \sim 2.70$ にすることで、ハニカム触媒として用いたときに、より触媒層の密度を十分に高くすることができ、 NO_x 浄化性能を向上することができる。

[0012] 本発明のゼオライトは、上記平均粒子径が $0.05 \sim 0.5\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。SEM画像によって測定したゼオライトの平均粒子径が $0.05 \sim 0.5\ \mu\text{m}$ であれば、ハニカム触媒中にCHA型ゼオライトを高充填することができ、 NO_x 浄化性能をさらに高めることができる。また、ゼオライトの平均粒子径が上記範囲であれば、ハニカム触媒を作製した場合に、ハニカム触媒が空气中及び排ガス中の水分を吸脱水した際の収縮や膨張などによる変位（以下、吸水変位量と言う。）が小さくなり、SCR触媒の製造時及び触媒としての使用時にクラックが生じにくく、耐久性に優れる。

[0013] 本発明のゼオライトは、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 組成比（SAR）が 1.5 未満であることが好ましい。ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 組成比（SAR）が 1.5 未満であれば、アルミナ量が増え、それに比例して触媒として機能するCuのような金属の担持量を多くできるため、 NO_x 浄化性能をさらに高めることができる。

[0014] 本発明のゼオライトは、Cuが担持され、 Cu/Al （モル比）が 0.2

～0.5であることが好ましい。Cuの担持量が上記範囲であれば、少量のゼオライトで、すなわち触媒の容積を小さくしても、高いNO_x浄化性能が得られる。

[0015] 本発明のゼオライトは、粉末X線解析法によるX線回折スペクトルの(211)面、(104)面及び(220)面の積分強度の和が50000以上であることが好ましい。積分強度が高いほど結晶性が良好であることを示し、ゼオライトの粉末X線解析法によるX線回折スペクトルの(211)面、(104)面及び(220)面の積分強度の和が50000以上であれば、高い結晶性に基づき、NO_x浄化性能をさらに改善することができる。

[0016] 本発明のゼオライトの製造方法は、Si源、Al源、アルカリ源及び構造規定剤を含む原料組成物を用いてCHA構造を有するゼオライトを合成する合成工程と、上記合成工程で得られたCHA構造を有するゼオライトを微細化する微細化工程とを含む。

[0017] CHA型ゼオライトは合成工程のみでは、上述した従来技術のように、形状が立方体になるため、微細化工程を行うことで、平均粒子径が0.05 μm以上、1.0 μm未満であり、かつ平均アスペクト比が1.1～3.0のCHA型ゼオライトを容易に得ることが可能となる。

[0018] 本発明のゼオライトの製造方法は、上記微細化工程により微細化されたCHA構造を有するゼオライトと、Si源及びアルカリ源を含む溶液とを混合し、水和処理する再結晶工程をさらに含むことが好ましい。再結晶工程を行うことで、微細化工程で一部破壊されたCHA型ゼオライトの結晶構造を修復することが可能となり、NO_x浄化性能を向上することができる。

[0019] 本発明のゼオライトの製造方法は、上記微細化工程が、湿式ビーズミルを用いてCHA構造を有するゼオライトを湿式粉砕する工程であることが好ましい。湿式ビーズミルを用いることで、CHA型ゼオライトの結晶性の低下を抑えることが可能となる。

[0020] 本発明のハニカム触媒は、複数の長手方向に延びる貫通孔が隔壁を隔てて並設されたハニカムユニットを備え、上記ハニカムユニットは、ゼオライト

と無機バインダとを含み、上記ゼオライトが上記本発明のゼオライトである。本発明のハニカム触媒が本発明のゼオライトを用いて構成されることから、 NO_x 浄化性能の高いハニカムユニットからなるハニカム触媒を得ることができる。

[0021] また、本発明の排ガス浄化装置は、本発明のハニカム触媒の外周部に保持シール材を配置し、金属容器にキャニングしてなる。本発明の排ガス浄化装置は本発明のハニカム触媒を備えていることから、 NO_x の浄化性能に優れる。

発明の効果

[0022] 以上のように本発明によれば、ハニカム触媒として用いたときに、触媒層の密度を十分に高くすることができ、かつ、排ガスと該触媒との接触効率も十分に高め、これにより NO_x 浄化性能を著しく改善し得るゼオライトを提供することができる。

また、本発明によれば、該ゼオライトを用い、 NO_x 浄化性能に優れたハニカム触媒及び排ガス浄化装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]図1は、本発明のハニカム触媒の一例を模式的に示す斜視図である。

[図2]図2は、本発明の排ガス浄化装置の一例を模式的に示す断面図である。

[図3]図3は、本発明のハニカム触媒の別の一例を模式的に示す斜視図である。

[図4]図4は、図3に示すハニカム触媒を構成するハニカムユニットの一例を模式的に示す斜視図である。

[図5]図5は、実施例1の合成工程で得られたCHA型ゼオライトのXRDパターンを示すチャートである。

[図6]図6は、実施例1の微細化工程で得られたCHA型ゼオライトのXRDパターンを示すチャートである。

[図7]図7は、実施例1の再結晶工程で得られたCHA型ゼオライトのXRDパターンを示すチャートである。

[図8]図8は、実施例1の再結晶工程で得られたCHA型ゼオライトのSEM写真である。

[0024] (発明の詳細な説明)

以下、本発明について具体的に説明する。しかしながら、本発明は、以下の記載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。

尚、本明細書において、「質量」は「重量」のことを意味するものとする。

[0025] 本発明のゼオライトは、CHA構造を有し、SEM画像によって測定した平均粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 以上、 $1.0\mu\text{m}$ 未満であり、かつ平均アスペクト比が $1.1\sim 3.0$ であることを特徴とする。

[0026] なお、本発明により製造されるゼオライトは、国際ゼオライト学会 (International Zeolite Association: IZA) において、CHAという構造コードで命名され、分類されており、天然に産出するチャバサイト (chabazite) と同等の結晶構造を有するゼオライトである。

[0027] ゼオライトの平均粒子径と平均アスペクト比は、走査型電子顕微鏡 (SEM、日立ハイテク社製、S-4800) を用いて、10個の粒子のSEM写真を20000倍で撮影し、平面上に投影した粒子像を長方形で囲んだ時の最小長方形 (外接長方形と呼ばれる) の長辺と、短辺の長さを測定し、それぞれの長辺と短辺の平均 ($(\text{長辺} + \text{短辺}) / 2$) を算出し、これを粒子径とし、また、長辺と短辺の比 ($\text{長辺} / \text{短辺}$) を算出し、これをアスペクト比として、該10個の平均をそれぞれ、平均粒子径及び平均アスペクト比と定義する。なお、測定条件は、加速電圧: 1 kV 、エミッション: $10\mu\text{A}$ 、WD: 2.2 mm 以下とする。

[0028] 本発明において、ゼオライトの平均粒子径は、 $0.05\mu\text{m}$ 以上、 $1.0\mu\text{m}$ 未満である。SEM画像によって測定した平均粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 以上であると、ハニカム触媒を製造した時に、触媒層中の排ガスの流路を十分

に確保することができ、1.0 μm 未満であると、触媒層の密度が高く、かつ触媒層中の排ガスの流路が制限されることがない。ゼオライトの平均粒子径は、好ましくは0.05～0.5 μm であり、より好ましくは0.1～0.5 μm である。

[0029] 本発明のゼオライトは平均アスペクト比が1.1～3.0である。平均アスペクト比が1よりも大きいということは、ゼオライトの粒子が立方体ではないことを意味する。ゼオライトが立方体以外の異形であれば、ハニカム触媒として用いたときに、ゼオライト同士の密着性が高まり、ハニカム触媒の密度を高くすることができる。

ゼオライトの平均アスペクト比が1.1以上であると、ハニカム触媒を製造した時に、触媒層の密度を高くすることができ、3.0以下であると、ゼオライトが配向しすぎ、触媒層中の排ガスの流路が制限されることがなく、排ガスと触媒との効率的な接触を得ることができる。ゼオライトの平均アスペクト比は、好ましくは1.15～2.70であり、より好ましくは1.20～2.50である。

[0030] ゼオライトの結晶構造の解析は、X線回折（XRD）装置を用いて行うことができる。CHA型ゼオライトは、粉末X線解析法によるX線回折スペクトルで、 $2\theta = 20.7^\circ$ 付近、 25.1° 付近、 26.1° 付近にそれぞれ、CHA型ゼオライト結晶の（211）面、（104）面及び（220）面に相当するピークが現れる。

[0031] XRD測定は、X線回折装置（リガク社製 Ultimate V）を用いて行う。なお、測定条件は、次の通りとする。

線源：CuK α （ $\lambda = 0.154\text{ nm}$ ）、測定法：FT法、回折角： $2\theta = 5 \sim 48^\circ$ 、ステップ幅： 0.02° 、積算時間：1秒、発散スリット、散乱スリット： $2/3^\circ$ 、発散縦制限スリット：10mm、加速電圧：40kV、加速電流：40mA。

XRD測定前後でサンプル重量が0.1%以上の変化がないようにする。得られたXRDデータは、粉末X線回折パターン総合解析ソフトJADE 6

、0を用いてピークサーチを行い、さらに各ピークの半値幅と積分強度を算出する。なお、ピークサーチの条件は次の通りとする。

フィルタータイプ：放物線フィルター、 $K\alpha 2$ ピークの消去：あり、ピーク位置定義：ピークトップ、閾値 σ ：3、ピーク強度%カットオフ：0.1、BG決定の範囲：1、BG平均化のポイント数：7。

得られたデータから、ゼオライトの(211)面($2\theta = 20.7^\circ$ 付近)、(104)面($2\theta = 25.1^\circ$ 付近)、(220)面($2\theta = 26.1^\circ$ 付近)の積分強度の和 X_0 を求めることができる。

なお、ゼオライトの(211)面、(104)面、(220)面のピークの積分強度を用いるのは、サンプルの吸水の影響が小さいためである。

[0032] 本発明のゼオライトは、CHA型ゼオライトの平面表面の(211)面、(104)面及び(220)面の積分強度の和 X_0 が50000以上であるのが好ましく、より好ましくは55000～70000である。積分強度の和が50000以上であると、結晶性が高く、 NO_x 浄化性能を高くすることができるため好ましい。

[0033] 本発明のゼオライトは、 SiO_2/Al_2O_3 組成比(SAR)が15未満であることが好ましい。 SiO_2/Al_2O_3 組成比とは、ゼオライト中の Al_2O_3 に対する SiO_2 のモル比(SAR)を意味している。その組成比 SiO_2/Al_2O_3 が15未満であることにより、ゼオライトの酸点を十分な数とすることができ、その酸点を利用して金属イオンとイオン交換することができ、Cuのような触媒金属を多く担持することができるので、 NO_x の浄化性能に優れている。

より好ましい SiO_2/Al_2O_3 組成比は、10～14.9である。

なおゼオライトのモル比(SiO_2/Al_2O_3)は、蛍光X線分析(XRF)を用いて測定することができる。

[0034] 本発明において、Cuが担持されたゼオライトは、Cu/Al(モル比)が0.2～0.5であることが好ましい。

Cuの担持量がこの範囲であれば、少量のゼオライトで、高い NO_x 浄化

性能が得られる。なお、上記モル比が0.5を超えると高温でアンモニア酸化が促進され、 NO_x の浄化性能が低下する場合がある。

[0035] 本発明のゼオライトは、例えば、Si源、Al源、アルカリ源及び構造規定剤を含む原料組成物を用いてCHA構造を有するゼオライトを合成する合成工程と、上記合成工程で得られたCHA構造を有するゼオライトを微細化する微細化工程とを経て製造することができる。

[0036] <合成工程>

本発明の合成工程においては、まず、Si源、Al源、アルカリ源、水及び構造規定剤からなる原料組成物を準備する。

[0037] Si源とは、ゼオライトのシリコン成分の原料となる化合物、塩及び組成物をいう。

Si源としては、例えば、コロイダルシリカ、無定型シリカ、珪酸ナトリウム、テトラエチルオルトシリケート、アルミノシリケートゲル等を用いることができ、これらを二種以上併用してもよい。これらの中では、コロイダルシリカが望ましい。

[0038] Al源としては、例えば、硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、水酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、アルミノシリケートゲル、乾燥水酸化アルミニウムゲル等が挙げられる。これらの中では、乾燥水酸化アルミニウムゲルが好ましい。

[0039] 本発明においては、目的とするCHA型ゼオライトを製造するためには、ほぼ製造されるゼオライトのモル比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)と同じモル比のSi源、Al源を用いることが望ましく、原料組成物中のモル比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)を、1.5以下とすることが望ましく、1.0～1.5とすることがより望ましい。

[0040] 本発明のゼオライトの製造方法において、アルカリ源としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化リチウム、アルミン酸塩及び珪酸塩中のアルカリ成分、アルミノシリケートゲル中のアルカリ成分等を用いることができ、これらを二種以上併用

してもよい。これらの中では、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムが望ましい。ゼオライトの単相を得るためには特に水酸化カリウムと水酸化ナトリウムを併用することが好ましい。

[0041] 本発明のゼオライトの製造方法において、水の量は、特に限定されるものではないが、 Si 源の Si 及び Al 源の Al の合計モル数に対する水のモル数の比（ H_2O モル数／ Si 及び Al の合計モル数）が12～30であることが望ましく、 Si 源の Si 及び Al 源の Al の合計モル数に対する水のモル数の比（ H_2O モル数／ Si 及び Al の合計モル数）が15～25であることがより望ましい。

[0042] 構造規定剤（以下、 SDA とも記載する。）とは、ゼオライトの細孔径や結晶構造を規定する有機分子を示す。構造規定剤の種類等によって、得られるゼオライトの構造等を制御することができる。

構造規定剤としては、 N ， N ， N －トリアルキルアダマンタンアンモニウムをカチオンとする水酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、メチルカーボネート塩、硫酸塩及び硝酸塩；及び N ， N ， N －トリメチルベンジルアンモニウムイオン、 N －アルキル－3－キヌクリジノールイオン、又は N ， N ， N －トリアルキルエキソアミノノルボルナンをカチオンとする水酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、メチルカーボネート塩、硫酸塩及び硝酸塩からなる群から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。これらの中では、 N ， N ， N －トリメチルアダマンタンアンモニウム水酸化物（以下、 TMAAOH とも記載する。）、 N ， N ， N －トリメチルアダマンタンアンモニウムハロゲン化物、 N ， N ， N －トリメチルアダマンタンアンモニウム炭酸塩、 N ， N ， N －トリメチルアダマンタンアンモニウムメチルカーボネート塩及び N ， N ， N －トリメチルアダマンタンアンモニウム硫酸塩からなる群から選ばれる少なくとも一種を用いることが望ましく、 TMAAOH を用いることがより望ましい。

[0043] 本発明の合成工程においては、原料組成物に、さらにゼオライトの種結晶を加えてもよい。種結晶を用いることにより、ゼオライトの結晶化速度が速

くなり、ゼオライト製造における時間が短縮でき、収率が向上する。

[0044] ゼオライトの種結晶としては、CHA型ゼオライトを用いることが望ましい。

[0045] ゼオライトの種結晶の添加量は、少ない方が望ましいが、反応速度や不純物の抑制効果等を考慮すると、原料組成物に含まれるシリカ成分に対して、0.1～20質量%であることが望ましく、0.5～15質量%であることがより望ましい。0.1質量%未満であると、ゼオライトの結晶化速度を向上する寄与が小さく、20質量%を超えると、合成して得られるゼオライトに不純物が入りやすくなる。

[0046] 本発明の合成工程においては、準備した原料組成物を反応させることにより、ゼオライトを合成する。具体的には、原料組成物を水熱合成することによりゼオライトを合成することが望ましい。

[0047] 水熱合成に用いられる反応容器は、既知の水熱合成に用いられるものであれば特に限定されず、オートクレーブなどの耐熱耐圧容器であればよい。反応容器に原料組成物を投入して密閉して加熱することにより、ゼオライトを結晶化させることができる。

[0048] ゼオライトを合成する際、原料混合物は静置した状態でもよいが、攪拌混合した状態であることが望ましい。

[0049] 本発明のゼオライトを合成する際の加熱温度は、100～200℃であることが望ましく、120～180℃であることがより望ましい。加熱温度が100℃未満であると、結晶化速度が遅くなり、収率が低下しやすくなる。一方、加熱温度が200℃を超えると、不純物が発生しやすくなる。

[0050] 本発明の合成工程における加熱時間は、10～200時間であることが望ましい。加熱時間が10時間未満であると、未反応の原料が残存し、収率が低下しやすくなる。一方、加熱時間が200時間を超えても、収率や結晶性の向上がほとんど見られない。

[0051] 合成工程における圧力は特に限定されず、密閉容器中に入れた原料組成物を上記温度範囲に加熱したときに生じる圧力で充分であるが、必要に応じて

、窒素ガスなどの不活性ガスを加えて昇圧してもよい。

[0052] 合成工程により得られたゼオライトは、十分に放冷し、固液分離し、充分量の水で洗浄することが望ましい。

[0053] 合成工程により得られたゼオライトは、細孔内にS D Aを含有しているため、必要に応じてこれを除去してもよい。例えば、酸性溶液又はS D A分解成分を含む薬液を用いた液相処理、レジンなどを用いた交換処理、熱分解処理などにより、S D Aを除去することができる。

[0054] 以上の合成工程により得られるC H A型ゼオライトの平均粒子径は、例えば0.2～5.0 μm となる。

[0055] <微細化工程>

本発明の微細化工程では、合成工程で得られたC H A型ゼオライトを、所望の平均粒子径及び平均アスペクト比となるように微細化する工程である。具体的には、平均粒子径が0.05 μm 以上1.0 μm 未満、好ましくは0.05～0.5 μm 、かつ平均アスペクト比が1.1～3.0、好ましくは1.15～2.70、より好ましくは1.20～2.50となるまで粉砕して微細化する。

[0056] 本発明の微細化工程で採用される微細化手段としては、合成工程で得られたC H A型ゼオライトを所望の粒子径及び平均アスペクト比まで粉砕できる装置を適宜用いればよく、特に制限されないが、乾式で行ってもよく湿式で行ってもよく、ボールミル、ビーズミル、ジェットミル等が挙げられる。本発明では湿式ビーズミルを用いる湿式粉砕を採用するのが好ましい。なお、湿式ビーズミルは被粉砕物の粗粉末とメディアとしてのビーズとを、液体からなる分散媒とともに粉砕室に装入し、該粉砕室内で回転可能な回転翼を高速回転させることによりビーズを攪拌し、ビーズにより生じる摩擦力やせん断力等を被粉砕物に加えることにより、被粉砕物を微細化するものである。

[0057] 微細化工程が湿式ビーズミルを用いて行われる場合、使用されるビーズは、ジルコニア及びアルミナからなる群から選択される少なくとも1つであることが好ましく、中でもジルコニアを用いることが好ましい。

[0058] 本発明のゼオライトの製造方法において、ビーズの粒径は、CHA型ゼオライトの平均粒子径を $1.0\mu\text{m}$ 未満にするために、 $30\sim 1000\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $50\sim 500\mu\text{m}$ である。

[0059] ビーズは、CHA型ゼオライトの体積に対して $0.5\sim 5$ 倍用いることが好ましく、好ましくは $2\sim 4$ 倍である。ビーズの使用量がこの範囲であると、短時間で狙いの平均粒子径まで微細化することが可能となる。

[0060] 本発明のゼオライトの製造方法において、湿式ビーズミルの運転条件として、湿式ビーズミルの回転数は、 $1000\sim 4200\text{rpm}$ であることが好ましく、 $1500\sim 3500\text{rpm}$ であることがより好ましい。また、粉砕時間は、 $5\sim 60$ 分であることが好ましく、 $10\sim 45$ 分であることがより好ましい。湿式ビーズミルの回転数及び粉砕時間が上記範囲であると、粒径及び平均アスペクト比の制御が十分に実行でき所望の平均粒子径及び平均アスペクト比のゼオライトを製造することができるとともに、良好な生産性を確保することができる。

[0061] 分散媒としては、水が挙げられ、湿式ビーズミルに導入する分散媒の量は、CHA型ゼオライトの量に対して体積換算で $2\sim 10$ 倍である。

[0062] 以上の条件を採用することにより、平均粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 以上、 $1.0\mu\text{m}$ 未満であり、かつ平均アスペクト比が $1.1\sim 3.0$ であるゼオライトを、その結晶構造を極端に損なわせることなく、得ることができる。

[0063] 本発明において、上記工程で得られたCHA型ゼオライトを、Si源及びアルカリ源を含む溶液とを混合し、水和処理することに再結晶させることが好ましい。この再結晶工程を行うことにより、ゼオライトの結晶構造を修復することができる。

[0064] <再結晶工程>

本発明の再結晶工程に用いるSi源及びアルカリ源を含む溶液（以下、再結晶用溶液と言う。）は、水を溶媒として、Si源を $0.03\sim 0.5\text{mol/L}$ 、アルカリ源を $0.04\sim 0.7\text{mol/L}$ 含む溶液を使用することができる。Si源、アルカリ源としては、上記合成工程で列挙したものを

いることができる。

また、再結晶用溶液には、A I 源を含んでもよく、A I 源としては上記合成工程で列挙したものをを用いることができる。

さらにまた、上記合成工程におけるS i 源、A I 源、アルカリ源及び構造規定剤を含む原料組成物と同じ組成を有する溶液を使用してもよい。

これとは別に再結晶用溶液は、上記合成工程終了後にC H A 型ゼオライトと取り出した後の反応液の残液をそのまま使用することもでき、その残液を1～5 倍に濃縮、1 / 3 ～1 倍に希釈して使用することもできる。

[0065] 微細化されたC H A 型ゼオライトと、再結晶用溶液との混合割合は、C H A 型ゼオライトの質量を1 としたとき、再結晶用溶液は例えば1 ～1 2 であり、好ましくは1 ～8 である（以下、固液比と言う。）。C H A 型ゼオライトと再結晶用溶液の質量固液比を1 ～1 2 とすることで、比較的短時間で、結晶構造を修復することができる。

[0066] 本発明の再結晶工程における水和処理は、例えば、合成工程における原料組成物の水熱合成と同じ条件を採用することができる。

[0067] 以上のような再結晶工程により、微細化工程で損なわれたC H A 型ゼオライトの結晶構造が修復され、その結晶性を十分に高めることができる。

[0068] なお、再結晶工程後のC H A 型ゼオライトの平均粒子径は、微細化工程後で得られたC H A 型ゼオライトの平均粒子径とほぼ同じである。

[0069] <C u イオン交換>

本発明においては、C H A 型ゼオライトに対し、C u イオン交換を行うことが好ましい。

C u イオン交換方法としては、酢酸銅水溶液、硝酸銅水溶液、硫酸銅水溶液及び塩化銅水溶液から選ばれる一種の水溶液にC H A 型ゼオライトを浸漬することで、行うことができる。これらのうち、酢酸銅水溶液を用いることが好ましい。一度で多量のC u を担持することができるためである。例えば、銅濃度が0. 1 ～2. 5 質量%の酢酸銅（I I）水溶液を溶液温度が室温～5 0℃、大気圧にてイオン交換を行うことで、C H A 型ゼオライトにC u

を担持できる。

[0070] Cuイオン交換を行った場合、得られたCuを担持するゼオライトのCu/AI（モル比）が0.2～0.5であるのが好ましく、0.25～0.48であるのがより好ましい。

Cu/AI（モル比）が0.2以上であることにより、少量のゼオライトで高いNO_x浄化性能を得ることができる。また該モル比が0.5以下であることにより、高温でのアンモニア酸化によりNO_x浄化性能が低下することを防止できる。Cuの担持量はICP発光分光分析（ICP-AES）により測定することができる。AI量は前述した蛍光X線分析装置を用いて測定し、Cu/AIモル比を算出することができる。

[0071] ICP-AESとしては、ICP発光分光分析装置（島津製作所社製：ICPE-9000）を用いて測定することができる。なお、測定条件は、次の通りとする。

試料の前処理として、400℃、4時間乾燥したCuイオン交換後のゼオライト0.1gを白金皿にとり、5mlの硝酸と20mlのフッ化水素酸と5mlの硫酸を加えて、硫酸白煙発生まで加熱する。これを50mlの水溶液となるように調整し、測定試料とする。

測定試料を装置に入れ、Cu元素を指定して、測定を行う。

[0072] 次に、本発明のハニカム触媒について説明する。

本発明のハニカム触媒は、複数の長手方向に延びる貫通孔が隔壁を隔てて並設されたハニカムユニットを備えたハニカム触媒である。

[0073] 図1に、本発明のハニカム触媒の一例を示す。図1に示すハニカム触媒10は、複数の長手方向に延びる貫通孔11aが隔壁11bを隔てて並設された単一のハニカムユニット11を備えており、ハニカムユニット11の外周面には外周コート層12が形成されている。また、ハニカムユニット11は、ゼオライトと無機バインダとを含んでいる。

[0074] 本発明のハニカム触媒では、ハニカムユニットの隔壁の最大ピーク気孔径（以下、ハニカムユニットの最大ピーク気孔径と記載する場合がある。）は

、 $0.03 \sim 0.15 \mu\text{m}$ であることが望ましく、 $0.05 \sim 0.10 \mu\text{m}$ であることがより望ましい。

[0075] なお、ハニカムユニットの気孔径は、水銀圧入法を用いて測定することができる。この時の水銀の接触角を 130° 、表面張力を 485 mN/m として、気孔径が $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲で測定する。この範囲での最大ピークとなる時の気孔径の値を最大ピーク気孔径という。

[0076] 本発明のハニカム触媒において、ハニカムユニットの気孔率は、 $50 \sim 60\%$ であることが望ましい。ハニカムユニットの気孔率が 50% 未満であると、ハニカムユニットの隔壁の内部まで排ガスが侵入しにくくなって、ゼオライトが NO_x の浄化に有効に利用されなくなる。一方、ハニカムユニットの気孔率が 60% を超えると、触媒層の密度が低すぎ、 NO_x 浄化性能が低下するとともに、ハニカムユニットの強度が不十分となる。触媒層の密度は、ハニカム触媒の気孔率として測定することができる。

[0077] なお、ハニカムユニットの気孔率は、重量法により測定することができる。

重量法での気孔率の測定方法は下記の通りである。

ハニカムユニットを $7 \text{ セル} \times 7 \text{ セル} \times 10 \text{ mm}$ の大きさに切断して測定試料とし、この試料をイオン交換水及びアセトンを用いて超音波洗浄した後、オープンにて 100°C で乾燥する。次いで、測定顕微鏡（Nikon社製、Measuring Microscope MM-40、倍率100倍）を用いて、試料の断面形状の寸法を計測し、幾何学的な計算から体積を求める。なお、幾何学的な計算から体積を求めることができない場合は、断面写真の画像処理により断面積を求め、断面積 $\times$ 高さ 10 mm にて体積を計算する。

その後、計算上求められた体積及びピクノメーターで測定した試料の真密度から、試料が完全な緻密体であったと仮定した場合の重量を計算する。

なお、ピクノメーターでの測定手順は、以下の通りとする。ハニカムユニットを粉碎し、 23.6 cc の粉末を調製し、得られた粉末を 200°C で8

時間乾燥させる。その後、Auto Pycnometer 1320 (Micromeritics社製)を用いて、JIS-R-1620 (1995)に準拠し真密度を測定する。なお、この時の排気時間は40分とする。

次に、試料の実際の重量を電子天秤(島津製作所社製 HR202i)にて測定し、気孔率を以下の計算式にて計算する。

$$\text{気孔率 (\%)} = 100 - (\text{実際の重量} / \text{緻密体としての重量}) \times 100$$

[0078] 本発明のハニカム触媒において、ハニカムユニットに含まれるゼオライトは、上記した本発明で製造されたCHA構造を有するゼオライトである。該ゼオライトは、本発明のゼオライトの説明において詳しく説明したので、ここでは詳しい説明を省略することとする。

[0079] ハニカムユニット中のゼオライトの含有量は、40～90体積%であることが望ましく、50～80体積%であることがより望ましい。ゼオライトの含有量が40体積%未満であると、NO_xの浄化性能が低下する。一方、ゼオライトの含有量が90体積%を超えると、その他に含有する材料の量が少なすぎて、強度が低下しやすくなる。

[0080] 本発明のハニカム触媒において、ハニカムユニットは、本発明の効果を損なわない範囲内で、CHA型ゼオライト以外のゼオライト及びシリコアルミノリン酸塩(SAPO)を含んでいてもよい。

[0081] 本発明のハニカム触媒において、ハニカムユニットは、本発明のゼオライトをハニカムユニットの見掛けの体積当たり100～320g/L含有することが望ましく、120～300g/L含有することがより望ましい。

[0082] 本発明のハニカム触媒において、ハニカムユニットに含まれる無機バインダとしては、特に限定されないが、ハニカム触媒としての強度を保つという観点から、アルミナゾル、シリカゾル、チタニアゾル、水ガラス、セピオライト、アタパルジャイト、ベーマイト等に含まれる固形分が好適なものとして挙げられ、二種以上併用してもよい。

[0083] ハニカムユニット中の無機バインダの含有量は、3～20体積%であることが望ましく、5～15体積%であることがより望ましい。無機バインダの

含有量が3体積%未満であると、ハニカムユニットの強度が低下する。

一方、無機バインダの含有量が20体積%を超えると、ハニカムユニット中のゼオライトの含有量が低下して、NO_xの浄化性能が低下する。

[0084] 本発明のハニカム触媒において、ハニカムユニットは、ハニカムユニットの気孔径を調整するために、無機粒子をさらに含んでもよい。

[0085] ハニカムユニットに含まれる無機粒子としては、特に限定されないが、例えば、アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカ、セリア、マグネシア等の粒子が挙げられる。これらは二種以上併用してもよい。無機粒子は、アルミナ、チタニア及びジルコニアからなる群より選択される一種以上の粒子であることが望ましく、アルミナ、チタニア及びジルコニアのいずれか一種の粒子であることがより望ましい。

[0086] 無機粒子の平均粒子径は、0.01～1.0 μmであることが望ましく、0.03～0.5 μmであることがより望ましい。無機粒子の平均粒子径が0.01～1.0 μmであると、ハニカムユニットの気孔径を調整することが可能となる。

なお、無機粒子の平均粒子径は、レーザー回折・散乱法によって求めた粒度分布（体積基準）における積算値50%での粒径（D_{v50}）である。

[0087] ハニカムユニット中の無機粒子の含有量は、10～40体積%であることが望ましく、15～35体積%であることがより望ましい。無機粒子の含有量が10体積%未満であると、無機粒子の添加によるハニカムユニットの線膨張係数の絶対値を下げる効果が小さく、熱応力によってハニカムユニットが破損しやすくなる。一方、無機粒子の含有量が40体積%を超えると、本発明のゼオライトの含有量が低下して、NO_xの浄化性能が低下する。

[0088] 本発明のゼオライト及び無機粒子の体積比（CHA型ゼオライト：無機粒子）は、望ましくは50：50～90：10であり、より望ましくは60：40～80：20である。本発明のゼオライト及び無機粒子の体積比が上記の範囲にあると、NO_xの浄化性能を保ちつつ、ハニカムユニットの気孔径を調整することが可能となる。

- [0089] 本発明のハニカム触媒において、ハニカムユニットは、強度を向上させるために、無機繊維及び鱗片状物質からなる群より選択される一種以上をさらに含んでいてもよい。
- [0090] ハニカムユニットに含まれる無機繊維は、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素、シリカアルミナ、ガラス、チタン酸カリウム及びホウ酸アルミニウムからなる群より選択される一種以上からなることが望ましい。ハニカムユニットに含まれる鱗片状物質は、ガラス、白雲母、アルミナ及びシリカからなる群より選択される一種以上からなることが望ましい。いずれも耐熱性が高く、SCRシステムにおける触媒担体として使用した時でも、溶損などがなく、補強材としての効果を持続することができるためである。
- [0091] ハニカムユニット中の無機繊維及び／又は鱗片状物質の含有量は、3～30体積%であることが望ましく、5～20体積%であることがより望ましい。上記含有量が3体積%未満であると、ハニカムユニットの強度を向上させる効果が小さくなる。一方、上記含有量が30体積%を超えると、ハニカムユニット中のゼオライトの含有量が低下して、NO_xの浄化性能が低下する。
- [0092] 本発明のハニカム触媒において、ハニカムユニットの長手方向に垂直な断面の開口率は、50～75%であることが望ましい。ハニカムユニットの長手方向に垂直な断面の開口率が50%未満であると、ゼオライトがNO_xの浄化に有効に利用されなくなる。一方、ハニカムユニットの長手方向に垂直な断面の開口率が75%を超えると、ハニカムユニットの強度が不十分となる。
- [0093] 本発明のハニカム触媒において、ハニカムユニットの長手方向に垂直な断面の貫通孔の密度は、31～155個/cm²であることが望ましい。ハニカムユニットの長手方向に垂直な断面の貫通孔の密度が31個/cm²未満であると、ゼオライトと排ガスが接触しにくくなって、NO_xの浄化性能が低下する。一方、ハニカムユニットの長手方向に垂直な断面の貫通孔の密度が155個/cm²を超えると、ハニカム触媒の圧力損失が増大する。

[0094] 本発明のハニカム触媒において、ハニカムユニットの隔壁の厚さは、0.1～0.4 mmであることが望ましく、0.1～0.3 mmであることがより望ましい。ハニカムユニットの隔壁の厚さが0.1 mm未満であると、ハニカムユニットの強度が低下する。一方、ハニカムユニットの隔壁の厚さが0.4 mmを超えると、ハニカムユニットの隔壁の内部まで排ガスが侵入しにくくなって、ゼオライトがNO_xの浄化に有効に利用されなくなる。

[0095] 本発明のハニカム触媒において、ハニカムユニットに外周コート層が形成されている場合、外周コート層の厚さは、0.1～2.0 mmであることが望ましい。外周コート層の厚さが0.1 mm未満であると、ハニカム触媒の強度を向上させる効果が不十分になる。一方、外周コート層の厚さが2.0 mmを超えると、ハニカム触媒の単位体積当たりのゼオライトの含有量が低下して、NO_xの浄化性能が低下する。

[0096] 本発明のハニカム触媒の形状としては、円柱状に限定されず、角柱状、楕円柱状、長円柱状、丸面取りされている角柱状（例えば、丸面取りされている三角柱状）等が挙げられる。

[0097] 本発明のハニカム触媒において、貫通孔の形状としては、四角柱状に限定されず、三角柱状、六角柱状等が挙げられる。

[0098] 次に、図1に示すハニカム触媒10の製造方法の一例について説明する。

まず、本発明のCHA型ゼオライトと無機バインダとを含み、必要に応じて、無機繊維、鱗片状物質、からなる群より選択される一種以上や無機粒子をさらに含む原料ペーストを用いて押出成形し、複数の長手方向に延びる貫通孔が隔壁を隔てて並設されている円柱状のハニカム成形体（ハニカムユニット）を作製する。

[0099] なお、原料ペーストには、有機バインダ、分散媒、成形助剤等を、必要に応じて適宜添加してもよい。

[0100] 有機バインダとしては、特に限定されないが、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられ、二種以上併用してもよ

い。なお、有機バインダの添加量は、ゼオライト、無機粒子、無機バインダ、無機繊維、鱗片状物質の総質量に対して、1～10%であることが望ましい。

[0101] 分散媒としては、特に限定されないが、水、ベンゼン等の有機溶媒、メタノール等のアルコール等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

[0102] 成形助剤としては、特に限定されないが、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸、脂肪酸石鹼、ポリアルコール等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

[0103] さらに、原料ペーストには、必要に応じて造孔材を添加してもよい。

造孔材としては、特に限定されないが、ポリスチレン粒子、アクリル粒子、澱粉等が挙げられ、二種以上併用してもよい。これらの中では、ポリスチレン粒子が望ましい。

[0104] ゼオライト及び造孔材の粒子径を制御することにより、隔壁の気孔径分布を所定の範囲に制御することができる。

[0105] また、造孔材を添加しない場合であっても、ゼオライト及び無機粒子の粒子径を制御することにより、隔壁の気孔径分布を所定の範囲に制御することができる。

[0106] 原料ペーストを調製する際には、混合混練することが望ましく、ミキサー、アトライタ等を用いて混合してもよく、ニーダー等を用いて混練してもよい。

[0107] 次に、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、凍結乾燥機等の乾燥機を用いて、ハニカム成形体を乾燥してハニカム乾燥体を作製する。

[0108] さらに、ハニカム乾燥体を脱脂してハニカム脱脂体を作製する。脱脂条件は、ハニカム乾燥体に含まれる有機物の種類及び量によって適宜選択することができるが、200～500℃で2～6時間であることが望ましい。

[0109] 次に、ハニカム脱脂体を焼成することにより、円柱状のハニカムユニット11を作製する。焼成温度は、600～1000℃であることが望ましく、

600～800℃であることがより望ましい。焼成温度が600℃未満であると、焼結が進行せず、ハニカムユニット11の強度が低くなる。一方、焼成温度が1000℃を超えると、焼結が進行しすぎて、ゼオライトの反応サイトが減少する。

[0110] 次に、円柱状のハニカムユニット11の両端面を除く外周面に外周コート層用ペーストを塗布する。

[0111] 外周コート層用ペーストとしては、特に限定されないが、無機バインダ及び無機粒子の混合物、無機バインダ及び無機繊維の混合物、無機バインダ、無機粒子及び無機繊維の混合物等が挙げられる。

[0112] 外周コート層用ペーストに含まれる無機バインダは、特に限定されないが、シリカゾル、アルミナゾル等として添加されており、二種以上併用してもよい。中でも、シリカゾルとして添加されていることが望ましい。

[0113] 外周コート層用ペーストに含まれる無機粒子としては、特に限定されないが、ゼオライト、ユークリプタイト、アルミナ、シリカ等の酸化物粒子、炭化ケイ素等の炭化物粒子、窒化ケイ素、窒化ホウ素等の窒化物粒子等が挙げられ、二種以上併用してもよい。中でも、ハニカムユニットとの熱膨張係数が近いユークリプタイトの粒子が望ましい。

[0114] 外周コート層用ペーストに含まれる無機繊維としては、特に限定されないが、シリカアルミナ繊維、ムライト繊維、アルミナ繊維、シリカ繊維等が挙げられ、二種以上併用してもよい。中でも、アルミナ繊維が望ましい。

[0115] 外周コート層用ペーストは、有機バインダをさらに含んでもよい。

外周コート層用ペーストに含まれる有機バインダとしては、特に限定されないが、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

[0116] 外周コート層用ペーストは、酸化物系セラミックスの微小中空球体であるバルーン、造孔材等をさらに含んでもよい。

[0117] 外周コート層用ペーストに含まれるバルーンとしては、特に限定されないが、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、フライ

アッシュバルーン、ムライトバルーン等が挙げられ、二種以上併用してもよい。中でも、アルミナバルーンが望ましい。

[0118] 外周コート層用ペーストに含まれる造孔材としては、特に限定されないが、球状アクリル粒子、グラファイト等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

[0119] 次に、外周コート層用ペーストが塗布されたハニカムユニット 11 を乾燥固化し、円柱状のハニカム触媒 10 を作製する。このとき、外周コート層用ペーストに有機バインダが含まれている場合は、脱脂することが望ましい。脱脂条件は、有機物の種類及び量によって適宜選択することができるが、50℃で1時間であることが望ましい。

[0120] 本発明のハニカム触媒の具体的な利用例として、排ガス浄化装置が挙げられる（以下、本発明の排ガス浄化装置と言う。）。

図2に、本発明の排ガス浄化装置の一例を示す。図2に示す排ガス浄化装置 100 は、ハニカム触媒 10 の外周部に保持シール材 20 を配置した状態で、金属容器（シェル）30 にキャニングすることにより作製することができる。また、排ガス浄化装置 100 には、排ガス（図2中、排ガスをGで示し、排ガスの流れを矢印で示す。）が流れる方向に対して、ハニカム触媒 10 の上流側の配管（不図示）内に、アンモニア又は分解してアンモニアを発生させる化合物を噴射する噴射ノズル等の噴射手段（図示せず）が設けられている。これにより、配管を流れる排ガス中にアンモニアが添加されるため、ハニカムユニット 11 に含まれるゼオライトにより、排ガス中に含まれる NO_x が還元される。

[0121] 分解してアンモニアを発生させる化合物としては、配管内で加水分解されて、アンモニアを発生させることが可能であれば、特に限定されないが、貯蔵安定性に優れるため、尿素水が望ましい。

[0122] 図3に、本発明のハニカム触媒の別の一例を示す。図3に示すハニカム触媒 10' は、複数の長手方向に延びる貫通孔 11a が隔壁 11b を隔てて並設されているハニカムユニット 11'（図4参照。）が接着層 13 を介して

複数個接着されている以外は、ハニカム触媒 10 と同一の構成である。

[0123] ハニカムユニット 11' の長手方向に垂直な断面の断面積は、10～200 cm²であることが望ましい。上記断面積が10 cm²未満であると、ハニカム触媒 10' の圧力損失が増大する。一方、上記断面積が200 cm²を超えると、ハニカムユニット 11' 同士を接着することが困難である。

[0124] ハニカムユニット 11' は、長手方向に垂直な断面の断面積以外は、ハニカムユニット 11 と同一の構成である。

[0125] 接着層 13 の厚さは、0.1～3.0 mmであることが望ましい。接着層 13 の厚さが0.1 mm未満であると、ハニカムユニット 11' の接着強度が不十分になる。一方、接着層 13 の厚さが3.0 mmを超えると、ハニカム触媒 10' の圧力損失が増大したり、接着層内でのクラックが発生したりする。

[0126] 次に、図 3 に示すハニカム触媒 10' の製造方法の一例について説明する。

まず、ハニカム触媒 10 を構成するハニカムユニット 11 と同様にして、扇柱状のハニカムユニット 11' を作製する。次に、ハニカムユニット 11' の円弧側を除く外周面に接着層用ペーストを塗布して、ハニカムユニット 11' を接着させ、乾燥固化することにより、ハニカムユニット 11' の集合体を作製する。

[0127] 接着層用ペーストとしては、特に限定されないが、無機バインダ及び無機粒子の混合物、無機バインダ及び無機繊維の混合物、無機バインダ、無機粒子及び無機繊維の混合物等が挙げられる。

[0128] 接着層用ペーストに含まれる無機バインダは、特に限定されないが、シリカゾル、アルミナゾル等として添加されており、二種以上併用してもよい。中でも、シリカゾルとして添加されていることが望ましい。

[0129] 接着層用ペーストに含まれる無機粒子としては、特に限定されないが、ゼオライト、ユークリプタイト、アルミナ、シリカ等の酸化物粒子、炭化ケイ素等の炭化物粒子、窒化ケイ素、窒化ホウ素等の窒化物粒子等が挙げられ、

二種以上併用してもよい。中でも、ハニカムユニットとの熱膨張係数が近いユークリプタイトの粒子が望ましい。

[0130] 接着層用ペーストに含まれる無機繊維としては、特に限定されないが、シリカアルミナ繊維、ムライト繊維、アルミナ繊維、シリカ繊維等が挙げられ、二種以上併用してもよい。中でも、アルミナ繊維が望ましい。

[0131] また、接着層用ペーストは、有機バインダを含んでいてもよい。

接着層用ペーストに含まれる有機バインダとしては、特に限定されないが、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

[0132] 接着層用ペーストは、酸化物系セラミックスの微小中空球体であるバルーン、造孔材等をさらに含んでいてもよい。

[0133] 接着層用ペーストに含まれるバルーンとしては、特に限定されないが、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、フライアッシュバルーン、ムライトバルーン等が挙げられ、二種以上併用してもよい。中でも、アルミナバルーンが望ましい。

[0134] 接着層用ペーストに含まれる造孔材としては、特に限定されないが、球状アクリル粒子、グラファイト等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

[0135] 次に、真円度を上げるために必要に応じて、ハニカムユニット 1 1' の集合体に切削加工及び研磨を施し、円柱状のハニカムユニット 1 1' の集合体を作製する。

[0136] 次に、円柱状のハニカムユニット 1 1' の集合体の両端面を除く外周面に外周コート層用ペーストを塗布する。

[0137] 外周コート層用ペーストは、接着層用ペーストと同一であってもよいし、異なってもよい。

[0138] 次に、外周コート層用ペーストが塗布された円柱状のハニカムユニット 1 1' の集合体を乾燥固化することにより、円柱状のハニカム触媒 1 0' を作製する。このとき、接着層用ペースト及び／又は外周コート層用ペーストに有機バインダが含まれている場合は、脱脂することが望ましい。脱脂条件は

、有機物の種類及び量によって適宜選択することができるが、500℃で1時間であることが望ましい。

[0139] ハニカム触媒10'は、4個のハニカムユニット11'が接着層13を介して接着されることにより構成されているが、ハニカム触媒を構成するハニカムユニットの個数は特に限定されない。例えば、16個の四角柱状のハニカムユニットが接着層を介して接着されることにより円柱状のハニカム触媒が構成されていてもよい。

[0140] なお、ハニカム触媒10及び10'は、外周コート層12が形成されていなくてもよい。

[0141] 上述のとおり、本発明のハニカム触媒においては、ゼオライトとして本発明のゼオライトを用いてハニカムユニットを形成することによって、NO_xの浄化性能を向上させることができる。

実施例

[0142] 以下、本発明をより具体的に開示した実施例を示す。なお、本発明はこの実施例のみに限定されるものではない。

[0143] <平均粒子径及び平均アスペクト比の測定>

以下の各実施例において、ゼオライトの平均粒子径及び平均アスペクト比の測定は以下のように行った。

走査型電子顕微鏡（SEM、日立ハイテク社製、S-4800）を用いて、10個のCHA型ゼオライトのSEM写真を撮影し、それらの粒子径及びアスペクト比を測定した。測定条件は、加速電圧：1kV、エミッション：10μA、WD：2.2mm以下とした。測定倍率は、20000倍とした。それぞれの粒子を平面上に投影した粒子像を長方形で囲んだ時の最小長方形（通常、外接長方形と呼ばれる。）の長辺と、短辺の長さを測定し、該粒子の長辺と短辺の平均を粒子径（（長辺+短辺）／2）とし、その比（長辺／短辺）をアスペクト比として、それぞれ10個の平均を算出し、これを平均粒子径及び平均アスペクト比とした。

[0144] <ゼオライトのモル比（SiO₂／Al₂O₃）の測定>

以下の各実施例において、ゼオライトのモル比 ($\text{SAR} : \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$) の測定は以下のように行った。

蛍光X線分析装置 (XRF、リガク社製 ZSX Primus 2) を用いて、CHA型ゼオライトのモル比 ($\text{SAR} : \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$) を測定した。測定条件は、X線管 : Rh、定格最大出力 : 4 kW、検出元素範囲 : F ~ U、定量法 : SQX法、分析領域 : 10 mm ϕ とした。

[0145] <Cu担持量の測定>

以下の各実施例において、ゼオライトのCu担持量の測定は以下のように行った。

ICP発光分光分析装置 (島津製作所社製 : ICPE-9000) を用いてCHA型ゼオライトに担持されたCu量を測定した。

試料の前処理として、400℃、4時間乾燥したCuイオン交換後のゼオライト0.1 gを白金皿にとり、5 mlの硝酸と20 mlのフッ化水素酸と5 mlの硫酸を加えて、硫酸白煙発生まで加熱する。これを50 mlの水溶液となるように調整し、測定試料とする。

測定試料を装置に入れ、Cu元素を指定して、測定した。Cu担持量の測定値から、Cu/Alモル比を算出した。

[0146] <結晶構造の解析>

以下の各実施例において、ゼオライトの結晶構造の解析は以下のように行った。

X線回折装置 (リガク社製、Ultima IV) を用い、CHA型ゼオライトについて、XRD測定を行い、X線回折スペクトルの(211)面、(104)面及び(220)面の積分強度の和 (X_0) を算出した。

測定条件は、線源 : CuK α ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$)、測定法 : FT法、回折角 : $2\theta = 5 \sim 48^\circ$ 、ステップ幅 : 0.02° 、積算時間 : 1秒、発散スリット、散乱スリット : $2/3^\circ$ 、発散縦制限スリット : 10 mm、加速電圧 : 40 kV、加速電流 : 40 mAとした。

得られたXRDデータの解析は、粉末X線回折パターン総合解析ソフトJ

ADE6.0を用いて行った。なお、解析条件は、フィルタータイプ：放物線フィルター、 $K\alpha 2$ ピークの消去：あり、ピーク位置定義：ピークトップ、閾値 σ ：3、ピーク強度%カットオフ：0.1、BG決定の範囲：1、BG平均化のポイント数：7とした。

[0147] (実施例1)

<合成工程>

Si源としてコロイダルシリカ（日産化学工業社製、スノーテックス）、Al源として乾燥水酸化アルミニウムゲル（富田製薬社製）、アルカリ源として水酸化ナトリウム（トクヤマ社製）と水酸化カリウム（東亜合成社製）、構造規定剤（SDA）としてN,N,N-トリメチルアダマンタンアンモニウム水酸化物（TMAAOH）25%水溶液（Sachem社製）、種結晶としてSSZ-13、及び脱イオン水を混合し、原料組成物を準備した。原料組成物のモル比は、 SiO_2 ：15mol、 Al_2O_3 ：1mol、NaOH：1.6mol、KOH：0.53mol、TMAAOH：1.62mol、 H_2O ：300molの割合とした。また原料組成物中の SiO_2 、 Al_2O_3 に5.0質量%の種結晶を加えた。原料組成物を500Lオートクレーブに装填し、加熱温度160℃、加熱時間24時間で水熱合成を行い、CHA型ゼオライトを合成した。

得られたCHA型ゼオライトの平均粒子径は0.74 μm であり、積分強度の和（ X_0 ）は54357であった。

[0148] <微細化工程>

粉碎用ビーズとしてジルコニア（ビーズ粒径：300 μm ）を13kg用い、湿式ビーズミル（アシザワファインテック社製、ラボスターミニ）により、上記合成工程で得られたCHA型ゼオライトを、回転速度12m/sで60分間粉碎した。その後、評価のために、550℃、10時間、空気雰囲気中で加熱して、積分強度の和（ X_0 ）を求めた。

その結果、積分強度の和（ X_0 ）は33991であった。

[0149] <再結晶工程>

合成工程後のCHA型ゼオライト粉末を除いた溶液を3倍に濃縮したもの（濃縮率：3）を再結晶用溶液として用い、CHA型ゼオライトの質量に対して8倍量の固液比となるように添加し、オートクレーブにて200℃、24時間、攪拌しながら再結晶を行った。なお、再結晶用溶液の濃度率は、濃縮前の再結晶用溶液の質量／濃縮後の再結晶用溶液の質量から算出される濃縮率であり、水は蒸発により除去した。

水和処理は、オートクレーブを用いる水熱処理とした。

再結晶工程後に得られたCHA型ゼオライトの平均粒子径、平均アスペクト比、積分強度の和（ X_0 ）並びにCHA型ゼオライトのモル比（SAR）を求めた。

その結果、平均粒子径は0.12 μm であり、平均アスペクト比は1.20であり、積分強度の和（ X_0 ）は53813であり、SARは12.2であった。

[0150] 次いで、再結晶工程後に得られたCHA型ゼオライトを、1回目のイオン交換は銅濃度が2.34質量%の酢酸銅（II）水溶液を用い、2回目のイオン交換は銅濃度が0.59質量%の酢酸銅（II）水溶液を用い、溶液温度50℃、大気圧にて1時間、イオン交換を行った。

[0151] 図5に、実施例1の合成工程で得られたゼオライト粒子のXRDパターンを、図6に、実施例1の微細化工程で得られたゼオライト粒子のXRDパターンを、図7に実施例1の再結晶工程で得られたゼオライト粒子のXRDパターンを、図8に、実施例1の再結晶工程で得られたゼオライトのSEM写真を示す。

図5から、合成工程で得られたゼオライトはCHA型ゼオライトであり、図6から、微細化工程によってゼオライト粒子の結晶構造が損なわれ、図7から、微細化工程によって損なわれた結晶構造が再結晶工程により修復されたことが分かった。

[0152] （実施例2）

実施例1の合成工程で得られたCHA型ゼオライトに対し、粉砕用ビーズ

としてジルコニア（ビーズ粒径：300 μm ）を13kg用い、湿式ビーズミル（アシザワファインテック社製、ラボスターミニ）により、回転速度9 m/s、60分間粉砕した。

粉砕後のゼオライトに対して、合成工程後のCHA型ゼオライト粉末を除いた溶液を濃縮せずに再結晶用溶液として用い（濃縮率：1）、CHA型ゼオライトの質量に対して2倍量の固液比となるように添加し、オートクレーブにて200℃、4時間、攪拌しながら再結晶を行った。

微細化工程及び再結晶工程後のCHA型ゼオライトの平均粒子径、平均アスペクト比、積分強度の和（ X_0 ）並びにCHA型ゼオライトのモル比（SAR）をそれぞれ求めた。結果を表1に示す。

[0153]（実施例3）

実施例1の合成工程で得られたCHA型ゼオライトに対し、遊星ボールミル（フリッチュ社 遊星型ボールミル クラシックラインP-5 容器サイズ500ml）を用いて、粉砕用ボールとして、ジルコニアボール（粒径：2mm）を300g用い、回転速度400rpmで30分間粉砕した。

粉砕後のゼオライトに対して、実施例1と同様に再結晶工程を行った。

微細化工程及び再結晶工程後のCHA型ゼオライトの平均粒子径、平均アスペクト比、積分強度の和（ X_0 ）並びにCHA型ゼオライトのモル比（SAR）をそれぞれ求めた。結果を表1に示す。

[0154]（比較例1）

実施例1の合成工程で得られたCHA型ゼオライトを用いた。合成工程で得られたCHA型ゼオライトに対し、実施例1と同様にしてCuイオン交換を行った。

比較例1における、合成工程後のCHA型ゼオライトの平均粒子径、平均アスペクト比、積分強度の和（ X_0 ）並びにCHA型ゼオライトのモル比（SAR）を表1に示す。

[0155]（比較例2）

Si源としてコロイダルシリカ（日産化学工業社製、スノーテックス）、

Al源として乾燥水酸化アルミニウムゲル（富田製薬社製）、アルカリ源として水酸化ナトリウム（トクヤマ社製）と水酸化カリウム（東亜合成社製）、構造規定剤（SDA）としてN，N，N-トリメチルアダマンタンアンモニウム水酸化物（TMAAOH）25%水溶液（Sachem社製）、種結晶としてSSZ-13、及び脱イオン水を混合し、原料組成物を準備した。原料組成物のモル比は、 SiO_2 ：36mol、 Al_2O_3 ：1mol、 KOH ：3.6mol、TMAAOH：2.9mol、 H_2O ：468molの割合とした。また原料組成物中の SiO_2 、 Al_2O_3 に5.0質量%の種結晶を加えた。原料組成物を500Lオートクレーブに装填し、加熱温度160℃、加熱時間24時間で水熱合成を行い、CHA構造を有するゼオライトを合成した。この合成工程で得られたCHA型ゼオライトに対し、実施例1と同様にしてCuイオン交換を行った。

比較例2において、合成工程後のCHA型ゼオライトの平均粒子径、平均アスペクト比、積分強度の和（ X_0 ）並びにCHA型ゼオライトのモル比（SAR）を測定した。結果を表1に示す。

[0156]（比較例3）

Si源としてコロイダルシリカ（日産化学工業社製、スノーテックス）、Al源として乾燥水酸化アルミニウムゲル（富田製薬社製）、アルカリ源として水酸化ナトリウム（トクヤマ社製）と水酸化カリウム（東亜合成社製）、構造規定剤（SDA）としてN，N，N-トリメチルアダマンタンアンモニウム水酸化物（TMAAOH）25%水溶液（Sachem社製）、種結晶としてSSZ-13、及び脱イオン水を混合し、原料組成物を準備した。原料組成物のモル比は、 SiO_2 ：15mol、 Al_2O_3 ：1mol、 NaOH ：1.6mol、 KOH ：0.53mol、TMAAOH：1.62mol、 H_2O ：300molの割合とした。また原料組成物中の SiO_2 、 Al_2O_3 に5.0質量%の種結晶を加えた。原料組成物を500Lオートクレーブに装填し、加熱温度190℃、加熱時間24時間で水熱合成を行い、CHA型ゼオライトを合成した。この合成工程で得られたCHA型ゼオライトに対

し、実施例 1 と同様に Cu イオン交換を行った。

比較例 3 において、合成工程後の CHA 型ゼオライトの平均粒子径、平均アスペクト比、積分強度の和 (X_0) 並びに CHA 型ゼオライトのモル比 (SAR) を測定した。結果を表 1 に示す。

[0157] (比較例 4)

実施例 1 の合成工程で得られた CHA 型ゼオライトに対し、遊星ボールミル (フリッチュ社 遊星型ボールミル クラシックライン P-5 容器サイズ 500 ml) を用いて、粉砕用ボールとして、ジルコニアボール (粒径: 2 mm) を 500 g 用い、回転速度 400 rpm で 60 分間粉砕した。

粉砕後のゼオライトに対して、実施例 1 と同様に再結晶工程を行った。

微細化工程及び再結晶工程後の CHA 型ゼオライトの平均粒子径、平均アスペクト比、積分強度の和 (X_0) 並びに CHA 型ゼオライトのモル比 (SAR) をそれぞれ求めた。結果を表 1 に示す。

[0158] [表 1]

表 1

	合成工程後				微細化工程後	再結晶工程後			
	平均 粒子径 (μm)	アスペクト比	積分強度 の和 (X_0)	SAR	積分強度 の和 (X_0)	平均 粒子径 (μm)	アスペクト比	積分強度 の和 (X_0)	SAR
実施例 1	0.74	—	54357	—	33991	0.12	1.20	53813	12.2
実施例 2	0.74	—	54357	—	44728	0.47	1.15	50171	12.2
実施例 3	0.74	—	54357	—	28756	0.15	2.70	47862	12.2
比較例 1	0.74	1.01	54357	12.2	—	—	—	—	—
比較例 2	0.13	1.01	49653	32	—	—	—	—	—
比較例 3	1.15	1.02	53784	12.1	—	—	—	—	—
比較例 4	0.74	—	54357	—	26421	0.17	3.10	43329	12.2

[0159] (ハニカム触媒の作製)

実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 ～ 4 で得られた Cu 担持後の CHA 型ゼオライト粒子を 24.2 質量%、無機バインダとしてアルミナゾルを 10.9 質量%、平均繊維長が $100\mu\text{m}$ のガラス繊維を 3.9 質量%、チタニア (酸化チタン) を 18.9 質量%、メチルセルロースを 6 質量%、界面活性剤を 3.3 質量% 及びイオン交換水を 27.8 質量%、平均粒子径 $0.8\mu\text{m}$ のア

クリル樹脂を5.1質量%を混合混練して、原料ペーストを作成した。

[0160] 次に、押出成形機を用いて、原料ペーストを押出成形して、ハニカム成形体を作製した。そして減圧マイクロ波乾燥機を用いて、ハニカム成形体を出力4.5 kW、減圧6.7 kPaで7分間乾燥させた後、酸素濃度1%、700℃で5時間脱脂焼成して、ハニカム触媒（ハニカムユニット）を作製した。ハニカムユニットは、一辺が35 mm、長さが150 mmの正四角柱状であり、貫通孔の密度が124個/cm²、隔壁の厚さが0.20 mmであった。

[0161] <NO_xの浄化率の測定>

ハニカムユニットからダイヤモンドカッターを用いて、直径25.4 mm、長さ38.1 mmの円柱状試験片を切り出した。この試験片に、200℃の模擬ガスを空間速度（SV）を100000 h⁻¹で流しながら、触媒評価装置（堀場製作所社製、SIGU-2000/MEXA-6000 FT）を用いて、試験片から流出するNO_x流出量を測定し、下記の式（1）で表されるNO_xの浄化率（%）を算出した。なお、模擬ガスの構成成分は、一酸化窒素350 ppm、アンモニア350 ppm、酸素10%、二酸化炭素5%、水5%、窒素（balance）とした。

浄化率（%）＝（NO_xの流入量－NO_xの流出量）／（NO_xの流入量）×100・・・（1）

同様に、525℃の模擬ガスをSV：100000 h⁻¹で流しながら、NO_xの浄化率［%］を算出した。この時の模擬ガスの構成成分は、一酸化窒素315 ppm、二酸化窒素35 ppm、アンモニア385 ppm、酸素10%、二酸化炭素5%、水5%、窒素（balance）とした。実施例1～3及び比較例1～4で得られたゼオライトを使用したハニカム触媒のNO_xの浄化率を表2に示す。

[0162] <ハニカムユニットの気孔率の測定>

ハニカムユニットを7セル×7セル×10 mmの大きさに切断して測定試料とし、この試料をイオン交換水及びアセトンを用いて超音波洗浄した後、

オープンにて100℃で乾燥する。次いで、測定顕微鏡（N i k o n社製、Measuring Microscope MM-40、倍率100倍）を用いて、試料の断面形状の寸法を計測し、幾何学的な計算から体積を求めた。

その後、計算上求められた体積及びピクノメーターで測定した試料の真密度から、試料が完全な緻密体であったと仮定した場合の重量を計算した。

なお、ピクノメーターでの測定手順は、以下の通りとする。ハニカムユニットを粉碎し、23.6ccの粉末を調製し、得られた粉末を200℃で8時間乾燥させる。その後、Auto Pycnometer 1320（Micromeritics社製）を用いて、JIS-R-1620（1995）に準拠し真密度を測定する。なお、この時の排気時間は40分とする。

次に、試料の実際の重量を電子天秤（島津製作所社製 HR202i）にて測定し、気孔率を以下の計算式にて計算する。

$$\text{気孔率 (\%)} = 100 - (\text{実際の重量} / \text{緻密体としての重量}) \times 100$$

その結果を表2に示す。

[0163] [表2]

表2

	Cuイオン交換工程終了後のCu/Al(モル比)	ハニカム触媒の評価		
		NOx浄化率(%)		気孔率(%)
		200℃	525℃	
実施例1	0.36	78	93	53.2
実施例2	0.36	77	92	54.7
実施例3	0.37	75	90	51.9
比較例1	0.36	70	88	59.2
比較例2	0.36	58	88	58.6
比較例3	0.36	68	87	60.8
比較例4	0.35	70	87	48.9

[0164] 実施例1～3で得られたハニカム触媒は、本発明のゼオライトを用いているので、触媒層の密度を十分に高くすることができ、かつ、排ガスと該触媒との接触効率も十分に高まり、これによりNOx浄化性能を著しく改善することが分かった。これに対し、比較例1～4で得られたハニカム触媒では

、本発明のゼオライトを用いていないので、NO_x浄化性能が、実施例1～3に比べ劣るものであった。

[0165] 本発明を詳細にまた特定の実施形態を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は、2015年6月25日出願の日本特許出願（特願2015-127732）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

- [0166] 10、10' ハニカム触媒
11、11' ハニカムユニット
11a 貫通孔
11b 隔壁
12 外周コート層
13 接着層
20 保持シール材
30 金属容器
100 排ガス浄化装置
G 排ガス

請求の範囲

- [請求項1] C H A 構造を有するゼオライトであって、S E M 画像によって測定した平均粒子径が $0.05\ \mu\text{m}$ 以上、 $1.0\ \mu\text{m}$ 未満であり、かつ平均アスペクト比が $1.1\sim 3.0$ である、ゼオライト。
- [請求項2] 前記平均アスペクト比が $1.15\sim 2.70$ である、請求項 1 に記載のゼオライト。
- [請求項3] 前記平均粒子径が $0.05\sim 0.5\ \mu\text{m}$ である、請求項 1 又は 2 に記載のゼオライト。
- [請求項4] $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 組成比 (S A R) が 15 未満である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のゼオライト。
- [請求項5] C u が担持され、C u / A l (モル比) が $0.2\sim 0.5$ である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のゼオライト。
- [請求項6] 粉末 X 線解析法による X 線回折スペクトルの (2 1 1) 面、(1 0 4) 面及び (2 2 0) 面の積分強度の和が 50000 以上である、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のゼオライト。
- [請求項7] 請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のゼオライトの製造方法であって、
S i 源、A l 源、アルカリ源及び構造規定剤を含む原料組成物を用いて C H A 構造を有するゼオライトを合成する合成工程と、
前記合成工程で得られた C H A 構造を有するゼオライトを微細化する微細化工程と、
を含む、ゼオライトの製造方法。
- [請求項8] 前記微細化工程により微細化された C H A 構造を有するゼオライトと、S i 源及びアルカリ源を含む溶液とを混合し、水和処理する再結晶工程、
をさらに含む、請求項 7 に記載のゼオライトの製造方法。
- [請求項9] 前記微細化工程が、湿式ビーズミルを用いて C H A 構造を有するゼオライトを湿式粉砕する工程である、請求項 7 又は 8 に記載のゼオラ

イトの製造方法。

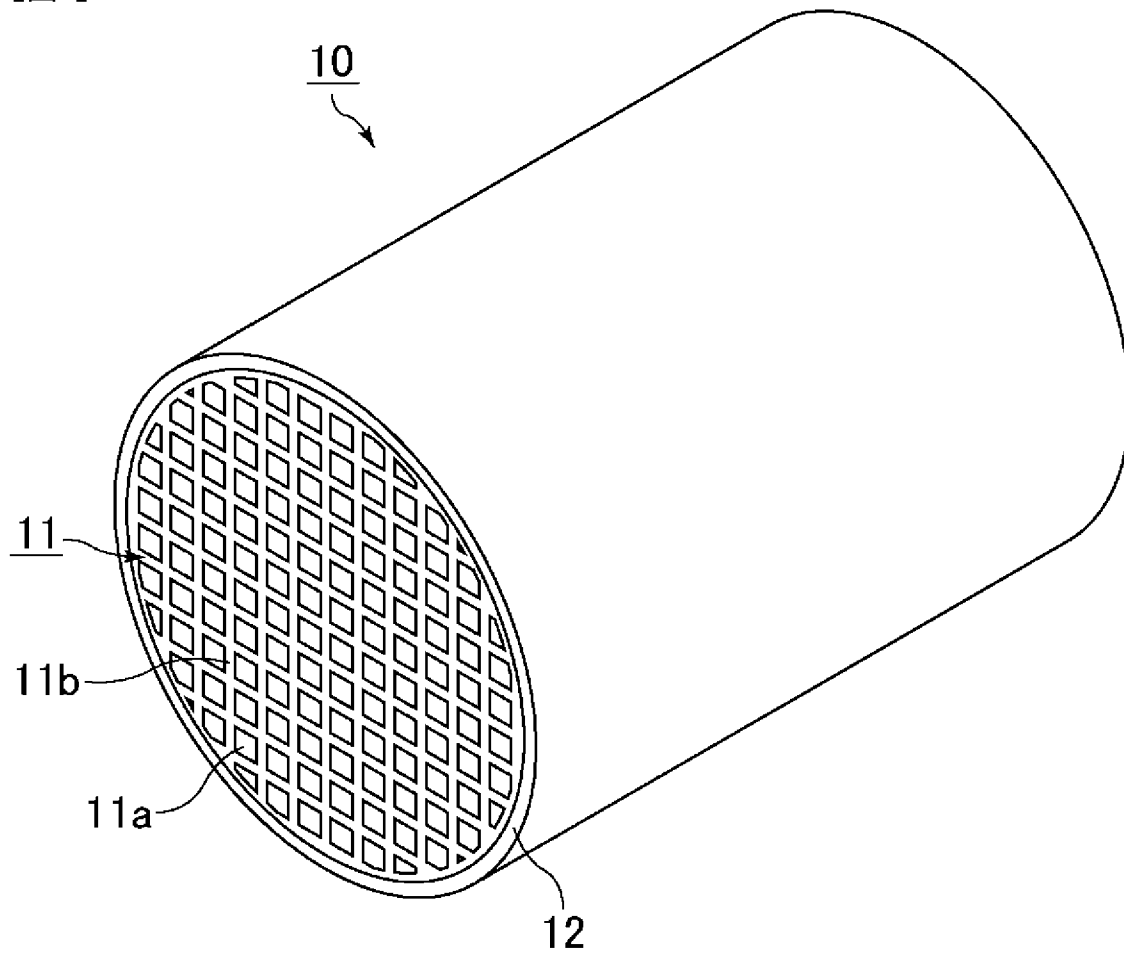
[請求項10] 複数の長手方向に延びる貫通孔が隔壁を隔てて並設されたハニカムユニットを備えたハニカム触媒であって、

前記ハニカムユニットは、ゼオライトと無機バインダとを含み、

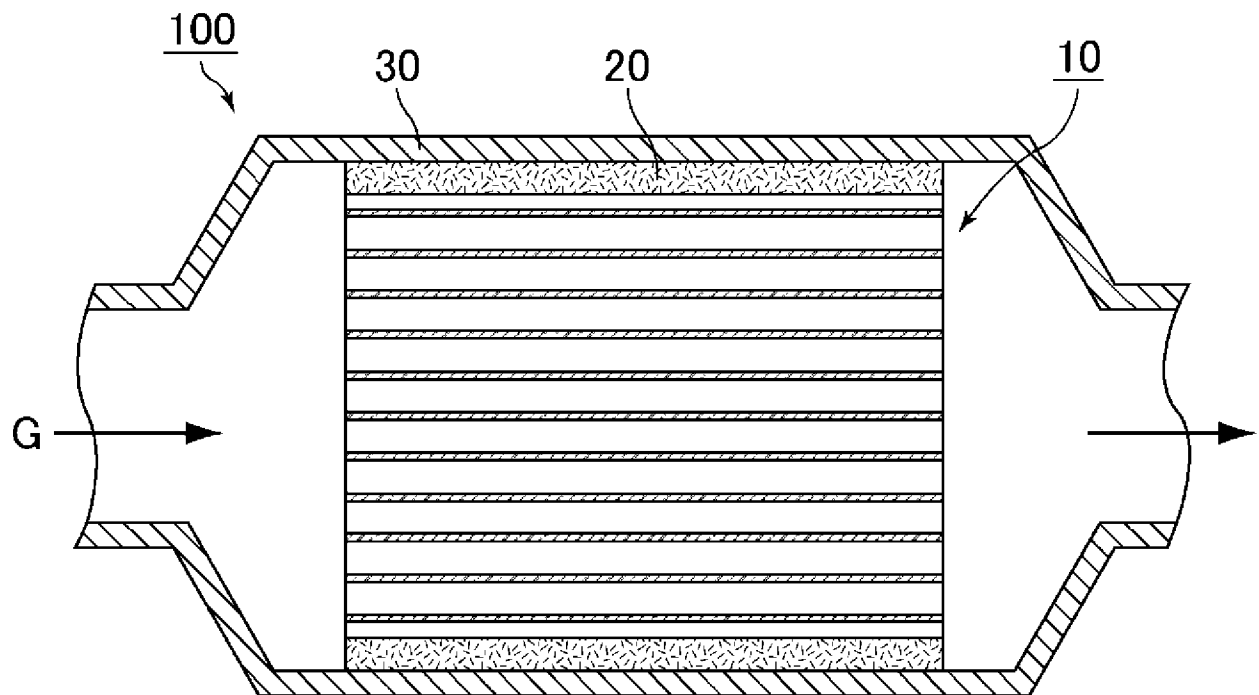
前記ゼオライトが請求項1～6のいずれか1項に記載のゼオライトである、ハニカム触媒。

[請求項11] 請求項10に記載のハニカム触媒の外周部に保持シール材を配置し、金属容器にキャニングしてなる、排ガス浄化装置。

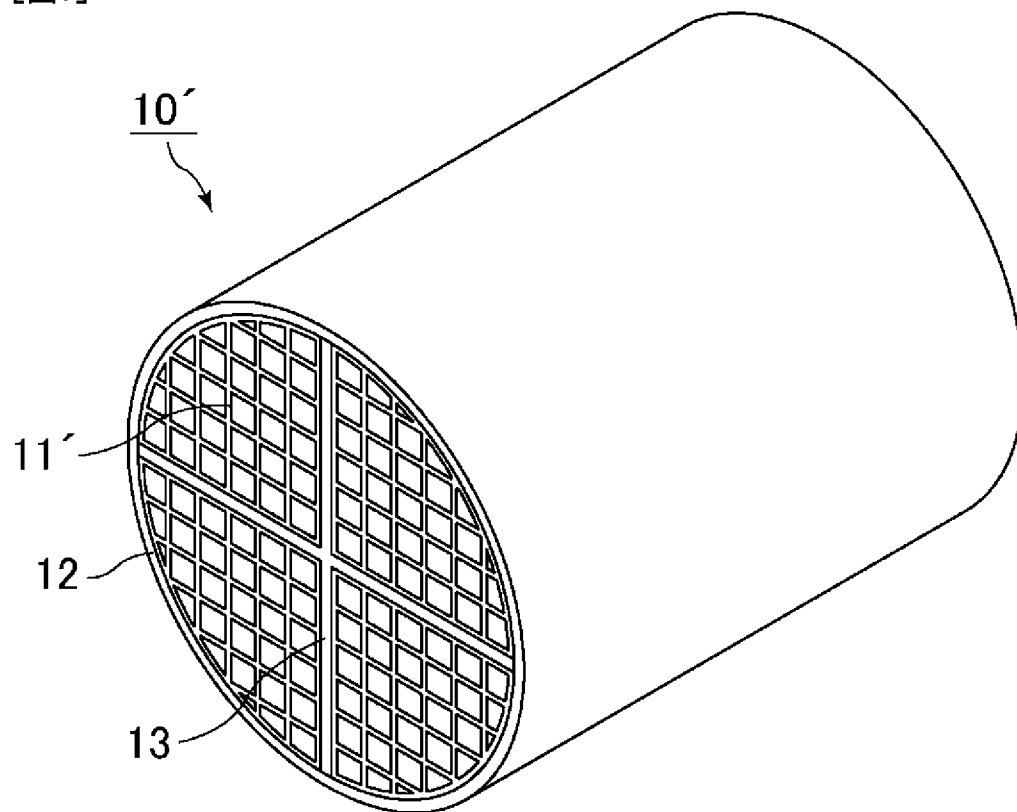
[図1]



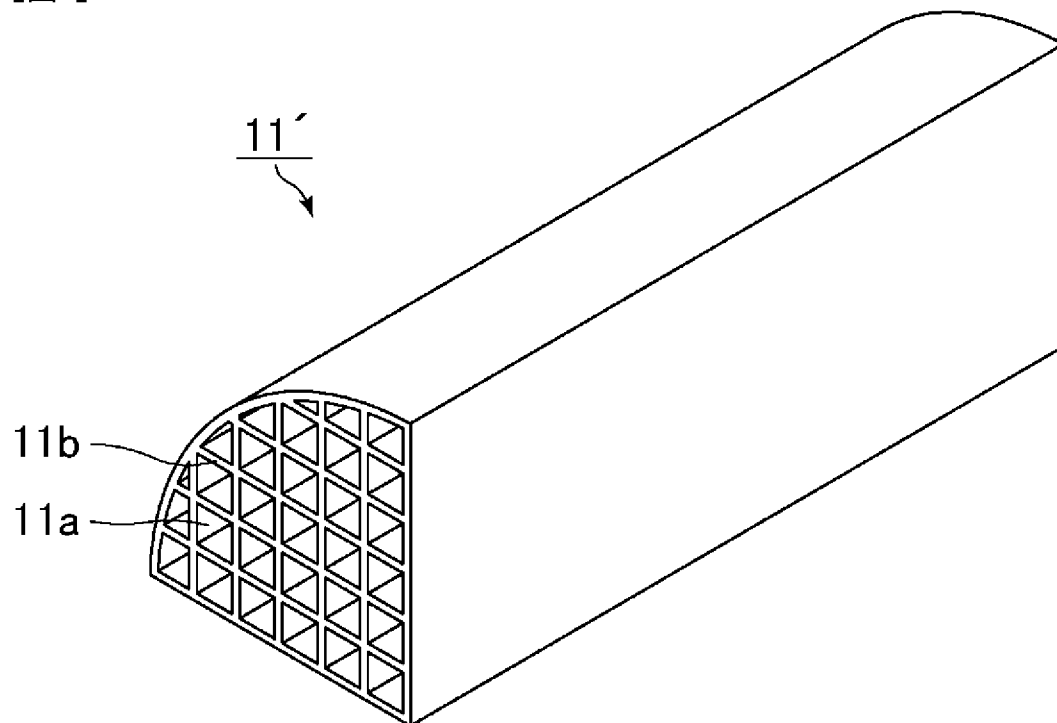
[図2]



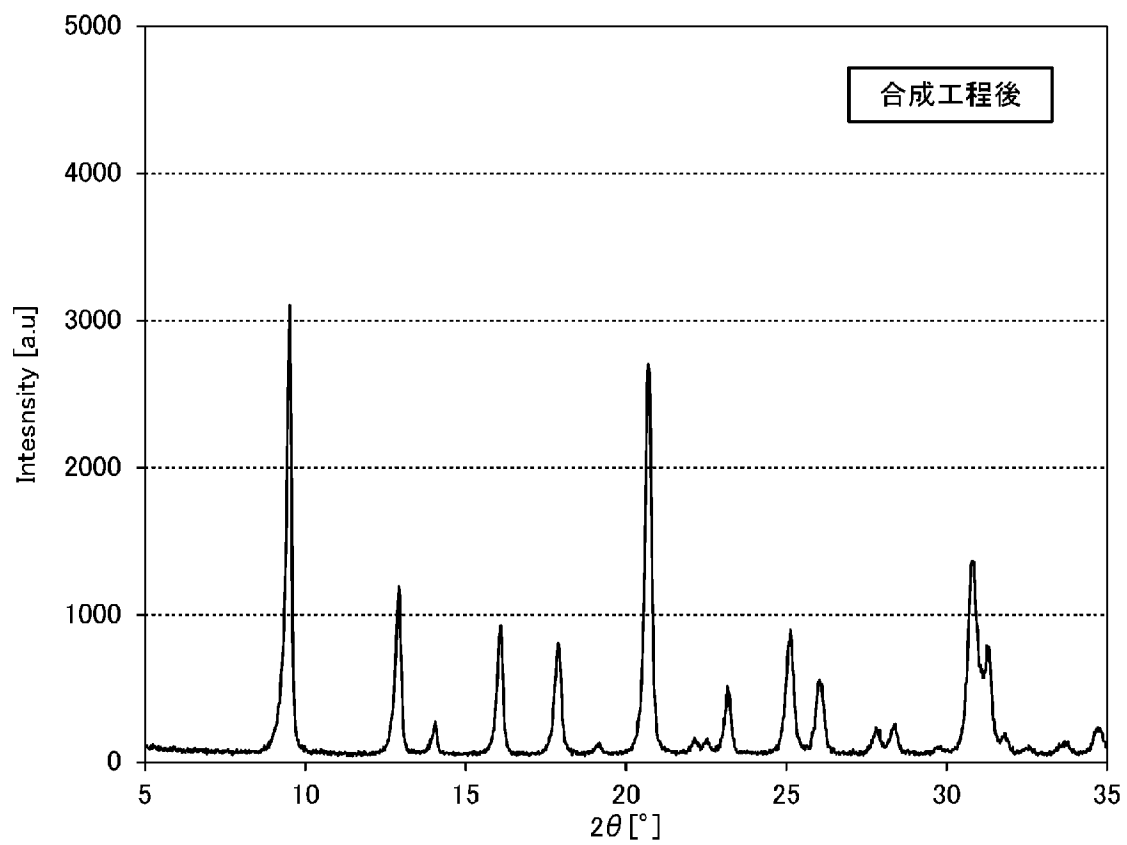
[図3]



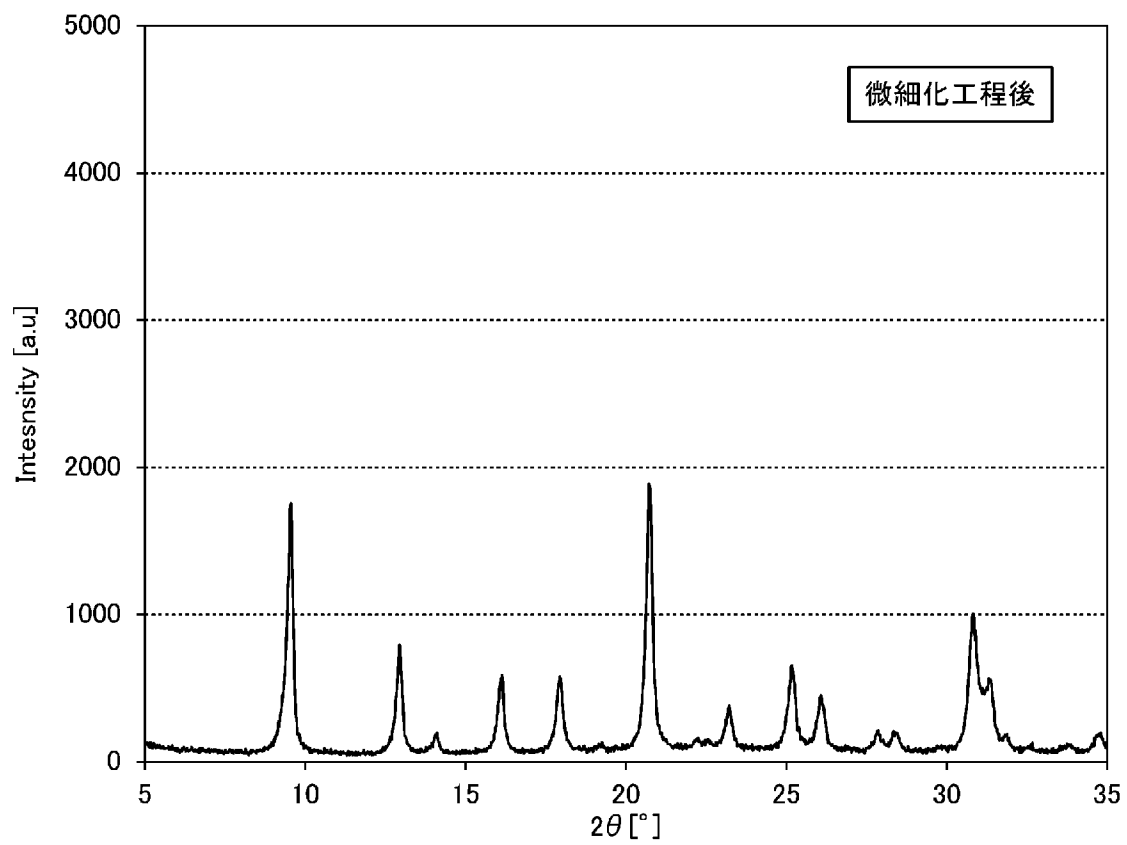
[図4]



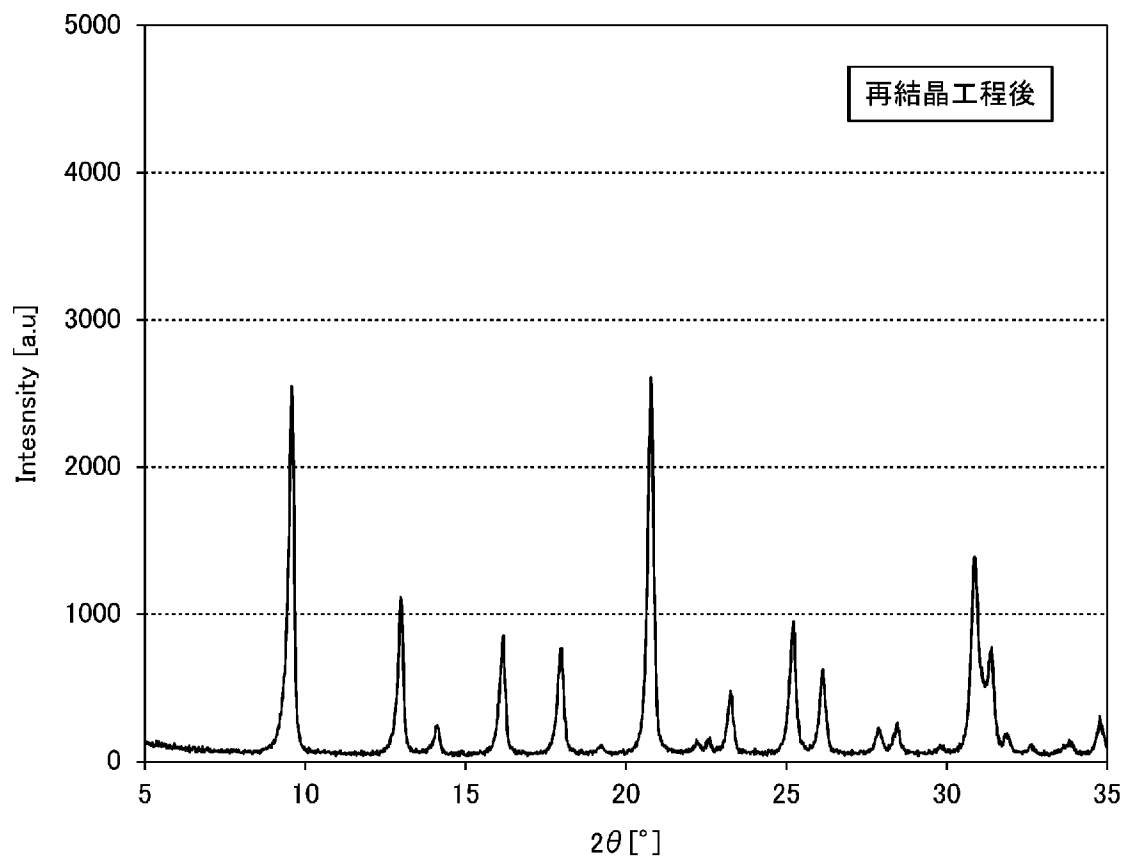
[図5]



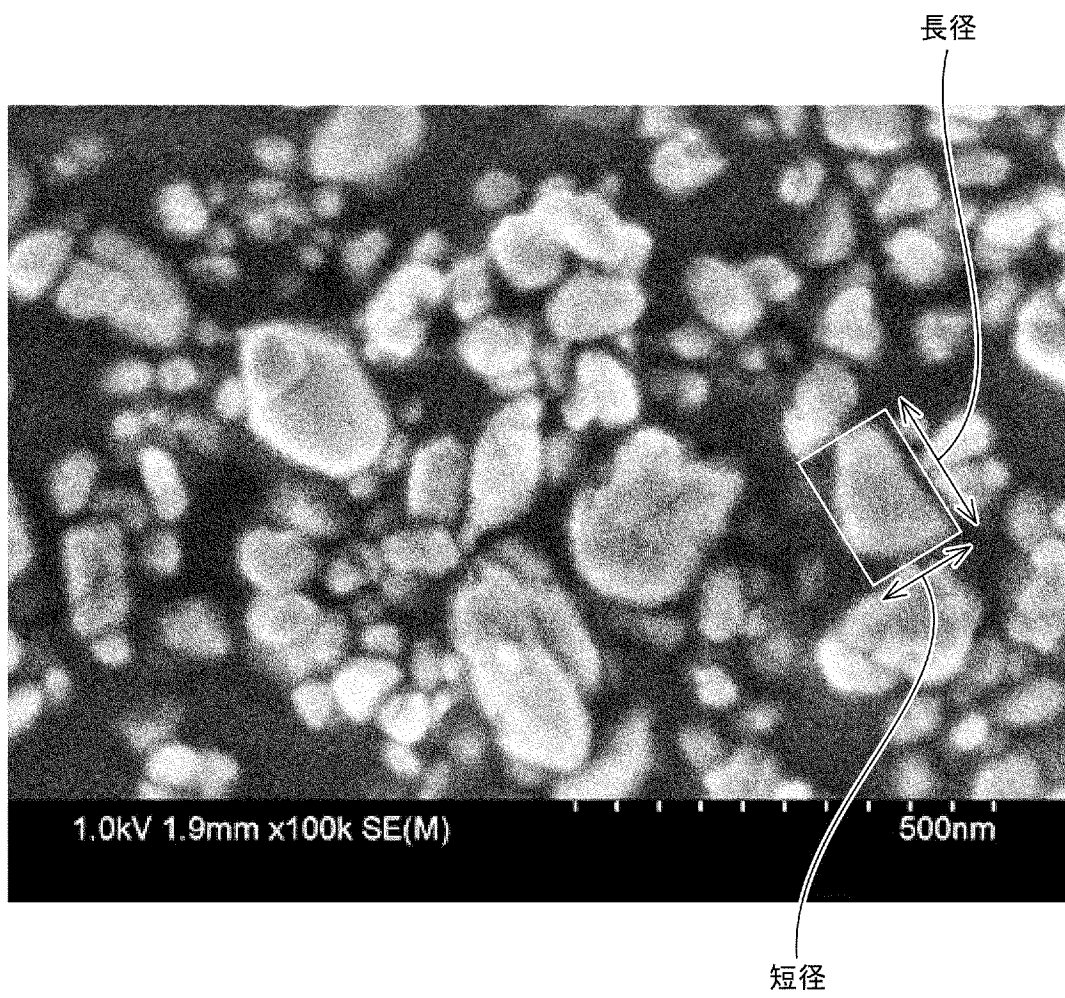
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068858

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B39/48(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J29/76(2006.01)i, B01J35/04(2006.01)i, B01J37/10(2006.01)i, F01N3/28(2006.01)n

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)

C01B33/20-39/54, B01D53/73, B01D53/86-53/90, B01D53/94, B01J21/00-38/74, F01N3/00, F01N3/02, F01N3/04-3/38, F01N9/00-11/00

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
X Y	JP 2013-49602 A (Yokohama National University), 14 March 2013 (14.03.2013), claims; paragraphs [0002], [0005], [0010] to [0014], [0019] to [0024] (Family: none)	1-4, 6-9 5, 10-11
X Y	JP 2014-139124 A (Yokohama National University), 31 July 2014 (31.07.2014), claims; paragraphs [0009], [0011], [0023], [0032] to [0037] (Family: none)	1-4, 6-9 5, 10-11
Y	JP 2013-95653 A (Tosoh Corp.), 20 May 2013 (20.05.2013), claims; table 1 (Family: none)	5

☒ 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
14 July 2016 (14.07.16)

Date of mailing of the international search report
26 July 2016 (26.07.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068858

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-211066 A (Tosoh Corp.), 01 November 2012 (01.11.2012), paragraphs [0153] to [0193] & US 2013/0280160 A1 examples 14 to 21 & WO 2012/086753 A1 & EP 2657190 A1 & CN 103328385 A & KR 10-2013-0133245 A	5
Y	JP 2007-296521 A (Argillon GmbH), 15 November 2007 (15.11.2007), paragraphs [0012] to [0016], [0024] to [0029], [0041] to [0042] & US 2007/0259770 A1 example 2 & EP 1852174 A1 & CN 101066531 A	10
Y	JP 2014-210221 A (Cataler Corp.), 13 November 2014 (13.11.2014), claims; paragraphs [0018] to [0028]; fig. 1 (Family: none)	10
Y	JP 2015-44146 A (Ibiden Co., Ltd.), 12 March 2015 (12.03.2015), claims; paragraphs [0068] to [0095]; fig. 1 to 4 & US 2015/0065337 A1 paragraphs [0057] to [0129]; fig. 1 to 4 & EP 2845648 A2	10-11
Y	JP 2015-44144 A (Ibiden Co., Ltd.), 12 March 2015 (12.03.2015), claims; paragraphs [0062] to [0090]; fig. 1 to 4 & US 2015/0065334 A1 paragraphs [0050] to [0125]; fig. 1 to 4 & EP 2845647 A2	10-11
A	JP 2015-101506 A (JGC Catalysts and Chemicals Ltd.), 04 June 2015 (04.06.2015), entire text (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B39/48(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J29/76(2006.01)i, B01J35/04(2006.01)i, B01J37/10(2006.01)i, F01N3/28(2006.01)n

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. C01B33/20-39/54, B01D53/73, B01D53/86-53/90, B01D53/94, B01J21/00-38/74, F01N3/00, F01N3/02, F01N3/04-3/38, F01N9/00-11/00

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
X Y	JP 2013-49602 A (国立大学法人横浜国立大学) 2013.03.14, [特許請求の範囲]、[0002]、[0005]、[0010]～[0014]、[0019]～[0024] (ファミリーなし)	1-4, 6-9 5, 10-11
X Y	JP 2014-139124 A (国立大学法人横浜国立大学) 2014.07.31, [特許請求の範囲]、[0009]、[0011]、[0023]、[0032]～[0037] (ファミリーなし)	1-4, 6-9 5, 10-11

☑ 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

14.07.2016

国際調査報告の発送日

26.07.2016

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)

廣野 知子

4 G

9 2 6 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 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 2013-95653 A (東ソー株式会社) 2013. 05. 20, [特許請求の範囲]、 [表 1] (ファミリーなし)	5
Y	JP 2012-211066 A (東ソー株式会社) 2012. 11. 01, [0153]～[0193] & US 2013/0280160 A1, example14-example21& WO 2012/086753 A1 & EP 2657190 A1 & CN 103328385 A & KR 10-2013-0133245 A	5
Y	JP 2007-296521 A (アルギロン ゲゼルシャフト ミット ベシュ レンクテル ハフツング) 2007. 11. 15, [0012]～[0016]、[0024]～ [0029]、[0041]～[0042] & US 2007/0259770 A1, example2 & EP 1852174 A1 & CN 101066531 A	10
Y	JP 2014-210221 A (株式会社キャタラー) 2014. 11. 13, [特許請求の 範囲]、[0018]～[0028]、[図 1] (ファミリーなし)	10
Y	JP 2015-44146 A (イビデン株式会社) 2015. 03. 12, [特許請求の範 囲]、[0068]～[0095]、[図 1]～[図 4] & US 2015/0065337 A1, [0057] ～[0129]、Fig. 1-Fig. 4 & EP 2845648 A2	10-11
Y	JP 2015-44144 A (イビデン株式会社) 2015. 03. 12, [特許請求の範 囲]、[0062]～[0090]、[図 1]～[図 4] & US 2015/0065334 A1, [0050] ～[0125]、Fig. 1-Fig. 4 & EP 2845647 A2	10-11
A	JP 2015-101506 A (日揮触媒化成株式会社) 2015. 06. 04, 全文 (フ ァミリーなし)	1-11