



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104069890 B

(45)授权公告日 2018. 11. 23

(21)申请号 201410114578.X

(22)申请日 2014.03.25

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104069890 A

(43)申请公布日 2014.10.01

(30)优先权数据

2013-073191 2013.03.29 JP

(73)专利权人 日本碍子株式会社

地址 日本爱知县

(72)发明人 末信宏之 广濑正悟

(74)专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

公司 11243

代理人 钟晶 於毓桢

(51)Int.Cl.

B01J 29/85(2006.01)

B01J 29/78(2006.01)

B01J 35/04(2006.01)

B01D 53/94(2006.01)

B01D 53/56(2006.01)

(56)对比文件

US 2007/0248517 A1,2007.10.25,

WO 2013/017873 A1,2013.02.07,

吕刚等.V2O5/WO3/TiO2催化剂制备及其SCR性能研究.《工程热物理学报》.2008,第29卷(第11期),

审查员 孙迪波

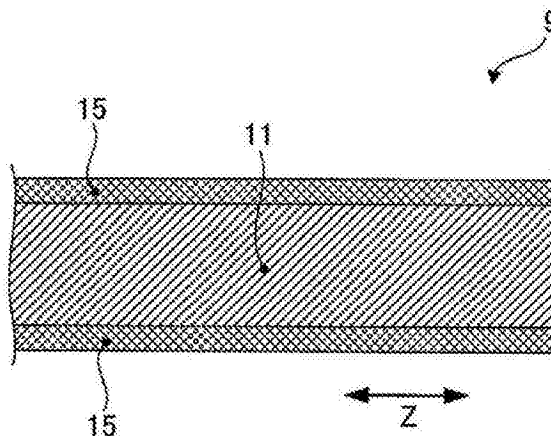
权利要求书2页 说明书18页 附图3页

(54)发明名称

蜂窝催化单元

(57)摘要

本发明的课题是提供一种蜂窝催化单元,其含有沸石作为催化剂,且能够抑制沸石因硫导致的劣化、抑制沸石因水的吸收和脱离导致的破损。本发明的蜂窝催化单元具备蜂窝结构部,所述蜂窝结构部具有划分形成多个孔格的隔壁(9),所述多个孔格从一侧端面的第1端面延伸至另一侧端面的第2端面并成为流体的流路;隔壁(9)具有基部层(11)和涂布层(15),所述基部层(11)含有50~90质量%的沸石,所述涂布层(15)以厚度1~50 μm 被覆该基部层(11)的表面;涂布层(15)为含有1~5质量%氧化钒及二氧化钛的涂布层(A),或者为含有1~5质量%氧化钒、及二氧化钛与氧化钨的复合氧化物的涂布层(B)。



1. 一种蜂窝催化单元,其特征在于,其具备蜂窝结构部,所述蜂窝结构部具有划分形成多个孔格的隔壁,所述多个孔格从一侧端面的第1端面延伸至另一侧端面的第2端面并成为流体的流路;

所述隔壁具有基部层和涂布层,所述基部层含有50~90质量%的沸石,所述涂布层以厚度1~28 μm 被覆该基部层的表面;

所述涂布层为含有二氧化钛及1~5质量%氧化钒的涂布层A,或者为含有二氧化钛与氧化钨的复合氧化物及1~5质量%氧化钒的涂布层B,

所述涂布层A含有复合粒子i,该复合粒子i具有二氧化钛粒子及附着在其表面的氧化钒粒子,且二氧化钛的质量与氧化钒的质量的比值为19~99,

所述涂布层B含有复合粒子ii,该复合粒子ii具有二氧化钛与氧化钨的复合氧化物粒子、及附着在该复合氧化物粒子表面的氧化钒粒子,且二氧化钛和氧化钨的复合氧化物的质量与氧化钒的质量的比值为19~99。

2. 一种蜂窝催化单元,其特征在于,其具备蜂窝结构部,所述蜂窝结构部具有划分形成孔格的隔壁,所述孔格从一侧端面的第1端面延伸至另一侧端面的第2端面并成为流体的流路;

所述隔壁具有支持层、中间层和涂布层,所述支持层以陶瓷作为主成分,所述中间层被覆该支持层的表面并含有50~95质量%的沸石,所述涂布层以厚度1~25 μm 被覆该中间层的表面;

所述涂布层为含有二氧化钛及1~5质量%氧化钒的涂布层A,或者为含有二氧化钛与氧化钨的复合氧化物及1~5质量%氧化钒的涂布层B,

所述涂布层A含有复合粒子i,该复合粒子i具有二氧化钛粒子及附着在其表面的氧化钒粒子,且二氧化钛的质量与氧化钒的质量的比值为19~99,

所述涂布层B含有复合粒子ii,该复合粒子ii具有二氧化钛与氧化钨的复合氧化物粒子、及附着在该复合氧化物粒子表面的氧化钒粒子,且二氧化钛和氧化钨的复合氧化物的质量与氧化钒的质量的比值为19~99。

3. 根据权利要求1或2所述的蜂窝催化单元,其特征在于,所述蜂窝结构部的单位体积几何表面积为10~50 cm^2/cm^3 。

4. 根据权利要求1或2所述的蜂窝催化单元,其特征在于,蜂窝结构部中含有的所述沸石的质量与所述涂布层A中所述氧化钒的质量及所述二氧化钛的质量的合计之比,即沸石的质量:氧化钒的质量及二氧化钛的质量的合计为99:1~60:40;或者,所述蜂窝结构部中含有的所述沸石的质量与所述涂布层B中所述氧化钒的质量、所述二氧化钛的质量及所述氧化钨的质量的合计之比,即沸石的质量:氧化钒的质量、二氧化钛的质量及氧化钨的质量的合计为99:1~60:40。

5. 根据权利要求1或2所述的蜂窝催化单元,其特征在于,所述蜂窝结构部在40~800 $^{\circ}\text{C}$ 时的热膨胀系数为1.0ppm/K以下。

6. 根据权利要求1或2所述的蜂窝催化单元,其特征在于,所述涂布层含有1~30质量%的、在500 $^{\circ}\text{C}$ 以下不消失的无机粘合剂。

7. 根据权利要求3所述的蜂窝催化单元,其特征在于,所述涂布层含有1~30质量%的、在500 $^{\circ}\text{C}$ 以下不消失的无机粘合剂。

8. 根据权利要求4所述的蜂窝催化单元,其特征在于,所述涂布层含有1~30质量%的、在500℃以下不消失的无机粘合剂。

9. 根据权利要求5所述的蜂窝催化单元,其特征在于,所述涂布层含有1~30质量%的、在500℃以下不消失的无机粘合剂。

蜂窝催化单元

技术领域

[0001] 本发明涉及一种蜂窝催化单元。进一步详细地,涉及一种可用于 NO_x 的选择性催化还原(SCR)的负载沸石及氧化钒的蜂窝催化单元。

背景技术

[0002] 从汽车的发动机等内燃机排出的废气中,含有一氧化碳(CO)、烃(HC)、氮氧化物(NO_x)等有害物质。在减少这样的有害物质、净化废气时,广泛使用催化反应。在汽油发动机中将空气与燃料的混合比(空燃比)维持在理论空燃比,一般使用三元催化剂,通过使废气中的CO、HC、 NO_x 与铂、铑等贵金属催化剂接触,转化为无害的 CO_2 、 H_2O 、 N_2 。

[0003] 在柴油机中,一般地,由于空气量相对于燃料过量,因而不能将空燃比维持在理论空燃比,因而不能使用三元催化剂。虽然可使用氧化催化剂使CO和HC与过量空气中的 O_2 反应,转化为无害的 CO_2 、 H_2O ,但在柴油机的氧过量的废气气氛中,不能使 NO_x 还原为 N_2 。因此,柴油机的 NO_x 对策成为大问题。

[0004] 作为在氧过量的气氛中还原 NO_x 的技术,可举出选择性催化还原(SCR)。选择性催化还原(SCR)是通过使氨(NH_3)与 NO_x 反应转化为 N_2 和 H_2O 的技术,以往用作火力发电站等的废气处理系统。近年来,正在进行将该技术应用于车载用柴油机中。但是,因为将 NH_3 装载在车辆上有危险,因此在罐中装入尿素水来进行搭载,通过将其喷射到废气中,从而在高温下水解,得到 NH_3 气,通过该 NH_3 来还原 NO_x 。

[0005] 在火力发电站等的废气处理系统中,为了使 NH_3 与 NO_x 反应,使用二氧化钛-氧化钒催化剂。作为二氧化钛-氧化钒催化剂,有将二氧化钛-氧化钒与上述三元催化剂、氧化催化剂同样负载在陶瓷蜂窝载体中的二氧化钛-氧化钒催化剂(涂布型),以及将二氧化钛-氧化钒自身成形为蜂窝结构的二氧化钛-氧化钒催化剂(固体型)两种。近年来,基本为固体型。将与火力发电站等的废气处理系统中使用的催化剂相同的催化剂应用于车载用柴油机中是可能的。但是,为了以高效率进行 NH_3 净化,二氧化钛-氧化钒催化剂需要为大体积。因此,在将二氧化钛-氧化钒催化剂用作车载用方面存在问题。因此,寻求一种可小型化的、更高效的催化剂作为车载用催化剂。

[0006] 作为比二氧化钛-氧化钒催化剂更高效的催化剂,可举出金属置换沸石(例如,铜离子交换沸石、铁离子交换沸石)。作为金属置换沸石催化剂的类型,与二氧化钛-氧化钒催化剂同样地有涂布型和固体型。车载用的催化剂通过具有耐热性的缓冲材固定于金属容器内。为了不使催化剂因车辆振动而移动,施加压缩力并用摩擦力来保持。因此,催化剂需要足以耐受压缩力的机械强度。涂布型(负载有沸石的蜂窝催化单元)因为陶瓷蜂窝载体具有机械强度,因此在强度上的问题少。固体型(沸石结构体)需要用沸石形成蜂窝结构。因此,固体型中,为了维持用来使沸石粒子彼此结合的无机结合材、强度,需要在沸石中加入骨料、纤维(例如,专利文献1、2)。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2012-213755号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2011-207749号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 但是,上述负载有沸石的蜂窝催化单元及沸石结构体,存在沸石与废气中含有的硫反应而易劣化这样的问题。进而,上述负载有沸石的蜂窝催化单元及沸石结构体,因为沸石为吸水性高的性质,因此存在反复进行由吸水引起的膨胀和由水的脱离引起的收缩导致易产生裂纹这样的问题。

[0013] 鉴于上述问题,本发明的目的在于提供一种蜂窝催化单元,其含有沸石作为催化剂,且能够抑制沸石因硫导致的劣化、抑制沸石因水的吸收和脱离导致的破损。

[0014] 用于解决问题的方法

[0015] 本发明为如下所示的蜂窝催化单元。

[0016] [1]一种蜂窝催化单元,其具备蜂窝结构部,所述蜂窝结构部具有划分形成多个孔格的隔壁,所述多个孔格从一侧端面的第1端面延伸至另一侧端面的第2端面并成为流体的流路;所述隔壁具有基部层和涂布层,所述基部层含有50~90质量%的沸石,所述涂布层以厚度1~50 μm 被覆该基部层的表面;所述涂布层为含有1~5质量%氧化钒及二氧化钛的涂布层(A),或者为含有1~5质量%氧化钒、及二氧化钛与氧化钨的复合氧化物的涂布层(B)。

[0017] [2]一种蜂窝催化单元,其具备蜂窝结构部,所述蜂窝结构部具有划分形成孔格的隔壁,所述孔格从一侧端面的第1端面延伸至另一侧端面的第2端面并成为流体的流路;所述隔壁具有支持层、中间层和涂布层,所述支持层以陶瓷为主成分,所述中间层被覆该支持层的表面并含有50~95质量%的沸石,所述涂布层被覆该中间层的表面;所述涂布层为含有1~5质量%氧化钒及二氧化钛的涂布层(A),或者为含有1~5质量%氧化钒、及二氧化钛与氧化钨的复合氧化物的涂布层(B)。

[0018] [3]根据上述[1]或[2]记载的蜂窝催化单元,所述蜂窝结构部中的有效GSA(几何学表面积)为10~50 cm^2/cm^3 。

[0019] [4]根据上述[1]~[3]中的任一项记载的蜂窝催化单元,蜂窝结构部中含有的所述沸石的质量与所述涂布层(A)中所述氧化钒的质量及所述二氧化钛的质量的合计之比(沸石的质量:氧化钒的质量及二氧化钛的质量的合计)为99:1~60:40;或者,所述蜂窝结构部中含有的所述沸石的质量与所述涂布层(B)中所述氧化钒的质量、所述二氧化钛的质量及所述氧化钨的质量的合计之比(沸石的质量:氧化钒的质量、二氧化钛的质量及氧化钨的质量的合计)为99:1~60:40。

[0020] [5]根据上述[1]~[4]中的任一项记载的蜂窝催化单元,所述蜂窝结构部在40~800 $^{\circ}\text{C}$ 时的热膨胀系数为1.0ppm/K以下。

[0021] [6]根据上述[1]~[5]中的任一项记载的蜂窝催化单元,所述涂布层含有1~30质量%的、在500 $^{\circ}\text{C}$ 以下不消失的无机粘合剂。

[0022] 发明效果

[0023] 根据本发明的蜂窝催化单元,通过用含有氧化钒的涂布层覆盖含有沸石的隔壁的表面,能够抑制沸石因硫导致的劣化、抑制沸石因水的吸收和脱离导致的破损。

附图说明

[0024] 图1为从第1端面侧观察本发明的一个实施方式(或者其他实施方式)的蜂窝催化单元时的示意性立体图。

[0025] 图2为本发明的一个实施方式的蜂窝催化单元中与孔格的延伸方向平行的截面的一部分的示意图。

[0026] 图3为放大表示本发明的一个实施方式的蜂窝催化单元的隔壁的截面的示意图。

[0027] 图4为放大表示本发明的其他实施方式的蜂窝催化单元的隔壁的截面的示意图。

[0028] 符号说明

[0029] 3:第1端面、5:第2端面、7:孔格、9:隔壁、10:蜂窝结构部、11:基部层、15:涂布层、17:外周壁、21:隔壁、23:支持层、25:中间层、27:涂布层、35:蜂窝结构部、50:蜂窝催化单元、55:蜂窝催化单元。

具体实施方式

[0030] 下面,参照附图的同时,对本发明的实施方式进行说明。本发明并不限于以下实施方式,只要不脱离本发明的范围,可加以变更、修改、改良。

[0031] 1.蜂窝催化单元的第1形态:

[0032] 如图1~图3所示的那样,本实施方式(第1形态)的蜂窝催化单元50具备蜂窝结构部10。蜂窝结构部10具有划分形成多个孔格7的隔壁9,所述多个孔格7从一侧端面的第1端面3延伸至另一侧端面的第2端面5并成为流体的流路。隔壁9具有基部层11和涂布层15,所述基部层11含有50~90质量%的沸石,所述涂布层15以厚度1~50 μm 被覆该基部层11的表面。涂布层15为含有1~5质量%氧化钒及二氧化钛的涂布层(A),或者为含有1~5质量%氧化钒、及二氧化钛与氧化钨的复合氧化物的涂布层(B)。并且,图1为从第1端面3侧观察本发明的一个实施方式(第1形态)的蜂窝催化单元50时的示意性立体图。图2为本发明的一个实施方式的蜂窝催化单元50中与孔格7的延伸方向(以下,简称为“Z方向”)平行的截面的一部分的示意图。图3为放大表示本发明的一个实施方式的蜂窝催化单元50的隔壁9的截面的示意图。

[0033] 根据蜂窝催化单元50,通过含有氧化钒的涂布层15被覆含有沸石的基部层11,硫、水难以与基部层11中含有的沸石接触,其结果是,能够抑制基部层11的劣化、破损。详细地说,通过含有氧化钒的涂布层15的作用,抑制基部层11中含有的沸石与硫接触而劣化。此外,通过含有氧化钒的涂布层15的作用,抑制基部层11中含有的沸石与水接触而吸收及脱离水。其结果是,抑制因水的吸收、脱离导致的沸石的膨胀和收缩,进而抑制基部层11的破损。

[0034] 蜂窝催化单元50的基部层11通常含有50~90质量%的沸石。基部层11中含有的沸石小于50质量%时,由沸石带来的催化剂性能可能会差。基部层11中含有的沸石超过90质量%时,隔壁9的强度可能会降低。基部层11中含有的沸石优选为55~90质量%,尤其更优选为60~85质量%。

[0035] 基部层11中含有的沸石为通过金属离子进行了离子交换的沸石,优选为保有金属离子的沸石。沸石所具有的金属离子优选为选自由铁离子、铜离子及银离子组成的组中的

至少一种。进而,在以净化 NO_x 为目的时,金属离子优选至少含有铁离子及铜离子。在以吸附烃为目的时,金属离子优选至少含有银离子及铜离子。

[0036] 作为基部层11中含有的沸石的种类,可举出ZSM-5、 β -沸石、SAP034、菱沸石、镁碱沸石等。其中,从具有良好的净化性能及良好的吸附性能来看,优选为菱沸石及 β -沸石。

[0037] 蜂窝催化单元50的涂布层15通常含有1~5质量%的氧化钒。涂布层15中含有的氧化钒小于1质量%时, NO_x 净化性能可能会差。涂布层15中含有的氧化钒超过5质量%时,由于会促进 SO_2 的氧化, SO_3 的生成量增加,作为与 NH_3 的反应产物的硫酸铵盐堵塞催化剂细孔,因此 NO_x 净化性能可能会差。涂布层15中含有的氧化钒优选为1.5~4.5质量%,尤其更优选为2.0~4.0质量%。

[0038] 蜂窝催化单元50的涂布层15的厚度通常为1~50 μm 。涂布层15的厚度小于1 μm 时,抑制硫、水与基部层11接触的作用可能会差。涂布层15的厚度超过50 μm 时,压力损失可能会增大。涂布层15的厚度优选为3~45 μm ,进而更优选为5~40 μm ,尤其最优选为7~35 μm 。“涂布层15的厚度”是指与蜂窝催化单元50的Z方向垂直的截面上的涂布层15的宽度。

[0039] 涂布层15为上述的“涂布层(A)”时,含有“复合粒子(i)”,所述“复合粒子(i)”具有二氧化钛粒子及附着在其表面的氧化钒粒子。涂布层15通过含有复合粒子(i),从而 NO_x 净化性能优异。

[0040] 上述的“复合粒子(i)”中含有的二氧化钛粒子的平均粒径优选为0.1~5 μm 。“复合粒子(i)”中含有的二氧化钛粒子的平均粒径小于0.1 μm 时,由于因烧结导致的比表面积降低,从而 NO_x 净化性能可能会差。“复合粒子(i)”中含有的二氧化钛粒子的平均粒径超过5 μm 时, NO_x 净化性能可能会差。进而,“复合粒子(i)”中含有的二氧化钛粒子的平均粒径更优选为0.2~4 μm ,尤其最优选为0.3~3 μm 。

[0041] 上述的“复合粒子(i)”中的“二氧化钛的质量与氧化钒的质量的比值”(二氧化钛的质量/氧化钒的质量)优选为19~99。上述的“二氧化钛的质量与氧化钒粒子的质量的比值”小于19时,由于会促进 SO_2 的氧化, SO_3 的生成量增加,作为与 NH_3 的反应产物的硫酸铵盐堵塞催化剂细孔,因此 NO_x 净化性能可能会差。上述的“二氧化钛的质量与氧化钒的质量的比值”超过99时, NO_x 净化性能可能会差。进而,上述的“二氧化钛的质量与氧化钒的质量的比值”更优选为21~66,尤其最优选为24~49。

[0042] 涂布层15为上述的“涂布层(B)”时,含有“复合粒子(ii)”,所述“复合粒子(ii)”具有二氧化钛与氧化钨的“复合氧化物粒子”、及附着在其表面的氧化钒粒子。涂布层15通过含有复合粒子(ii), NO_x 净化性能优异。

[0043] 上述的“复合氧化物粒子”的平均粒径优选为0.1~5 μm 。“复合氧化物粒子”的平均粒径小于0.1 μm 时,由于因烧结导致的比表面积降低,从而 NO_x 净化性能可能会差。“复合氧化物粒子”的平均粒径超过5 μm 时, NO_x 净化性能可能会差。进而,“复合氧化物粒子”的平均粒径更优选为0.2~4 μm ,尤其最优选为0.3~3 μm 。

[0044] 上述的“复合粒子(ii)”中的“复合氧化物的质量与氧化钒的质量的比值”(复合氧化物的质量/氧化钒的质量)优选为19~99。上述的“复合氧化物的质量与氧化钒的质量的比值”小于19时,由于会促进 SO_2 的氧化, SO_3 的生成量增加,作为与 NH_3 的反应产物的硫酸铵盐堵塞催化剂细孔,因此 NO_x 净化性能可能会差。上述的“复合氧化物的质量与氧化钒的质量的比值”超过99时, NO_x 净化性能可能会差。进而,上述的“复合氧化物的质量与氧化钒的

质量的比值”更优选为21~66,尤其最优选为24~49。

[0045] 此外,蜂窝结构部10中的有效GSA(几何学表面积)优选为 $10\sim 50\text{cm}^2/\text{cm}^3$ 。有效GSA(几何学表面积)小于 $10\text{cm}^2/\text{cm}^3$ 时,废气与催化剂的接触频率降低,由催化剂带来的净化性能变差。有效GSA(几何学表面积)超过 $50\text{cm}^2/\text{cm}^3$ 时,压力损失可能会增大。进而,蜂窝结构部10中的有效GSA(几何学表面积)更优选为 $15\sim 45\text{cm}^2/\text{cm}^3$,尤其最优选为 $20\sim 40\text{cm}^2/\text{cm}^3$ 。

[0046] 涂布层15为涂布层(A)时,蜂窝结构部10中含有的“沸石的质量与涂布层(A)中氧化钒的质量及二氧化钛的质量的合计之比”(沸石的质量:氧化钒的质量及二氧化钛的质量的合计)优选为99:1~60:40。“沸石的质量与涂布层(A)中氧化钒的质量及二氧化钛的质量的合计之比”为99:1~60:40时, NO_x 净化性能优异。进而,“沸石的质量与涂布层(A)中氧化钒的质量及二氧化钛的质量的合计之比”更优选为95:5~65:35,尤其最优选为90:10~70:30。

[0047] 此外,涂布层15为涂布层(B)时,蜂窝结构部10中含有的“沸石的质量与涂布层(B)中氧化钒的质量、二氧化钛的质量及氧化钨的质量的合计之比”(沸石的质量:氧化钒的质量、二氧化钛的质量及氧化钨的质量的合计)优选为99:1~60:40。“沸石的质量与涂布层(B)中氧化钒的质量、二氧化钛的质量及氧化钨的质量的合计之比”为99:1~60:40时, NO_x 净化性能优异。进而,“沸石的质量与涂布层(B)中氧化钒的质量、二氧化钛的质量及氧化钨的质量的合计之比”更优选为95:5~65:35,尤其最优选为90:10~70:30。

[0048] 蜂窝结构部10在 $40\sim 800^\circ\text{C}$ 时的热膨胀系数优选为 1.0ppm/K 以下。蜂窝结构部10在 $40\sim 800^\circ\text{C}$ 时的热膨胀系数为 1.0ppm/K 以下时,耐热冲击性优异。进而,蜂窝结构部10在 $40\sim 800^\circ\text{C}$ 时的热膨胀系数更优选为 0.8ppm/K 以下,尤其最优选为 0.6ppm/K 以下。

[0049] 涂布层15优选含有1~30质量%的、在 500°C 以下不消失的无机粘合剂。涂布层15含有1~30质量%的上述无机粘合剂时,涂布层15的结构强度提高。涂布层15含有小于1质量%的上述无机粘合剂时,耐剥离强度可能会差。涂布层15含有超过30质量%的上述无机粘合剂时, NO_x 净化性能可能会差。进而,涂布层15更优选含有3~25质量%的、在 500°C 以下不消失的无机粘合剂,尤其最优选含有5~20质量%。

[0050] 本说明书中,所谓“在 500°C 以下不消失的无机粘合剂”是指具有在 500°C 燃烧不会消失这样的性质的无机粘合剂。

[0051] 作为“在 500°C 不消失的无机粘合剂”,可举出氧化铝溶胶、蒙脱石、勃姆石、伽马氧化铝、绿坡缕石等。

[0052] 以下,对蜂窝催化单元50中的“其他特征”进行说明。

[0053] 此外,基部层11的气孔率优选为20~70%,进一步优选为40~60%。如果基部层11的气孔率小于20%,则废气难以进入基部层11内,净化率有时会降低。如果基部层11的气孔率大于70%,则蜂窝结构部10强度有时会降低。基部层11的气孔率是使用水银孔率计,通过水银压入法测定的值。

[0054] 蜂窝结构部10,在与Z方向正交的截面上的面积优选为 $300\sim 200000\text{mm}^2$ 。如果小于 300mm^2 ,则不但能够处理废气的隔壁9的面积有时会变小,此外压力损失有时会变大。如果大于 200000mm^2 ,则蜂窝结构部10的强度有时会降低。

[0055] 并且,上述基部层11的气孔率是以形成于沸石晶体粒子间的细孔(大孔)及无机粘合剂所具有的细孔(中孔)为对象的气孔率,而在沸石晶体中晶体结构上所形成的细孔(微

孔)不作为对象。这里,在沸石晶体中晶体结构上所形成的细孔(微孔)为沸石的种类所固有的,例如,在为ZSM-5时,具有氧10元环的细孔,细孔径为约5~6Å。此外,在为β-沸石时,具有氧12元环的细孔,细孔径为约5~7.5Å。

[0056] 隔壁9的厚度优选为50μm~1mm,进一步优选为100μm~500μm。如果隔壁9比50μm薄,则蜂窝结构部10的强度有时会降低。如果隔壁9比1mm厚,则废气在蜂窝结构部10中流通时的压力损失有时会变大。“隔壁9的厚度”是指与蜂窝催化单元50的Z方向垂直的截面上的隔壁9的宽度。

[0057] 蜂窝结构部10的孔格密度没有特别限制,但优选为7~235孔格/cm²,进一步优选为31~186孔格/cm²。如果蜂窝结构部10的孔格密度大于235孔格/cm²,则废气在蜂窝结构部10中流通时的压力损失有时会变大。如果蜂窝结构部10的孔格密度小于7孔格/cm²,则进行废气净化处理的面积有时会变小。

[0058] 作为与Z方向正交的截面上的孔格7的形状没有特别限制,例如可举出三角形、四边形、六边形、八边形、圆形或这些形状的组合。

[0059] 蜂窝催化单元50的整体形状没有特别限定,例如可以形成为圆筒状、底面为椭圆形的筒状等所希望的形状。此外,蜂窝催化单元50的大小,例如在为圆筒状时,底面直径优选为20~500mm,进一步优选为70~300mm。此外,蜂窝催化单元50的Z方向的长度优选为10~500mm,进一步优选为30~300mm。

[0060] 此外,蜂窝催化单元50,如图1所示的那样,优选具备包围蜂窝结构部10的外周而配设的外周壁17。外周壁17的材质不必为与基层11相同的材质,但优选主要含有与基层11相同的材料,或主要含有具有与基层11同等物性的材料。进而,优选的是,基层11与外周壁17含有相同的材料。这是因为,以耐热性、热膨胀系数等物性的观点来看,如果外周壁17的材质与基层11存在巨大差异,则有产生基层11破损等情况。

[0061] 外周壁17可以通过挤压成形与隔壁9一体形成,也可以在成形后将成形体的外周部加工成所希望的形状,通过在加工后的成形体的外周部进行涂布来制得。

[0062] 此外,外周壁17的厚度优选为10mm以下。如果外周壁17的厚度比10mm厚,则进行废气净化处理的面积有时会变小。

[0063] 2.第1形态的蜂窝催化单元的制造方法:

[0064] 接着,对第1形态的蜂窝催化单元的制造方法的一个实施方式进行说明。本实施方式的蜂窝催化单元的制造方法具有成形工序、烧成工序及涂布层形成工序。在成形工序中,将成形原料进行挤压成形,所述成形原料含有通过金属离子进行了离子交换的沸石粉末、无机粘合剂。并且,通过金属离子进行的沸石的离子交换也可以在烧成后实施。如此,形成具备划分形成多个孔格的隔壁(此时仅为基层)的蜂窝状的成形体,所述多个孔格成为流体的流路并从一侧端面的第1端面延伸至另一侧端面的第2端面。在烧成工序中,将蜂窝状的成形体进行烧成,制得蜂窝状的烧成体(蜂窝烧成体)。在涂布层形成工序中,在蜂窝烧成体的隔壁(基层)的表面形成涂布层。

[0065] 以下,对本实施方式的蜂窝催化单元的制造方法进一步进行详细说明。

[0066] 2-1.成形工序:

[0067] 首先,将含有通过金属离子进行了离子交换的沸石粉末及无机粘合剂的成形原料

进行挤压成形,形成具备划分形成多个孔格的隔壁的蜂窝状的成形体,所述多个孔格从第1端面延伸至第2端面。

[0068] 作为对沸石粉末实施用金属离子进行离子交换的处理的方法,可举出以下方法。配制含有进行离子交换的金属离子的离子交换用溶液(含金属离子的溶液)。例如,在用银离子进行离子交换时,配制硝酸银或者乙酸银的水溶液。此外,在用铜离子进行离子交换时,配制乙酸铜、硫酸铜或硝酸铜的水溶液。此外,在用铁离子进行离子交换时,配制硫酸铁或乙酸铁的水溶液。离子交换用溶液的浓度优选为0.05~0.5(摩尔/升)。然后,在离子交换用溶液中浸渍沸石粉末。浸渍时间可以按照想要进行离子交换的金属离子的量等进行适当决定。然后,通过用可以捕集沸石粉末的金属制或树脂制的网对离子交换用溶液进行过滤,将沸石粉末与离子交换水分离。然后,优选的是,将分离后的沸石粉末干燥,然后通过进行预烧得到进行了离子交换的沸石粉末。干燥条件优选为80~150℃、1~10小时。预烧的条件优选为400~600℃、1~10小时。

[0069] 沸石粉末所具有的金属离子优选为选自铁离子、铜离子及银离子组成的组中的至少一种。进而,在以净化 NO_x 为目的时,金属离子优选至少含有铁离子及铜离子,在以吸附烃为目的时,金属离子优选至少含有银离子及铜离子。因此,可以与上述那样的目的相匹配地适当选择通过金属离子对沸石粉末进行离子交换处理时的金属离子。

[0070] 成形原料是将通过金属离子进行了离子交换的沸石粉末(以下,有时称为“离子交换沸石粉末”)、无机粘合剂等进行混合来制得。

[0071] 作为沸石粉末(离子交换前的沸石粉末)的种类,可举出ZSM-5的粉末、 β -沸石的粉末、SAPO-34的粉末、菱沸石的粉末、镁碱沸石的粉末等。其中,从具有良好的净化性能及良好的吸附性能来看,优选为菱沸石的粉末及 β -沸石的粉末。沸石粉末的平均粒径通常为1~20 μm ,进一步优选为3~15 μm 。如果沸石粉末的平均粒径小于1 μm ,则形成于沸石粒子间的细孔的大小变小,因此得到的沸石结构体的废气净化效率降低,因而不优选。如果沸石粉末的平均粒径大于20 μm ,则形成于沸石粒子间的细孔变大,因此蜂窝催化单元的强度降低,因而不优选。

[0072] 沸石粉末的平均粒径是用激光衍射的方法测定的值。

[0073] 无机粘合剂的平均粒径通常为0.1~5 μm ,进一步优选为0.5~2 μm 。如果无机粘合剂的平均粒径小于0.1 μm ,则覆盖沸石粉末粒子的无机粘合剂变得过于致密,净化性能降低,因而不优选。如果无机粘合剂的平均粒径大于5 μm ,则由于因粒径大的无机粘合剂妨碍沸石粒子彼此的结合,因此沸石结构体的强度降低,因而不优选。无机粘合剂的平均粒径是用激光衍射的方法测定的值。

[0074] 成形原料中的离子交换沸石粉末与无机粘合剂的质量比(离子交换沸石粉末:无机粘合剂)优选为9.0:1.0~5.0:5.0,进一步优选为8.0:2.0~6.0:4.0。如果上述质量比为离子交换沸石粉末的比的大小大于“9.0:1.0”,则形成于沸石粒子间的细孔的细孔容积变大,因此得到的蜂窝催化单元的强度降低,因而不优选。如果上述质量比为离子交换沸石粉末的比的大小小于“5.0:5.0”,则 NO_x 净化催化剂成分在蜂窝结构体中所占的比例变小,因此得到的蜂窝催化单元的废气净化效率降低,因而不优选。

[0075] 作为成形原料中的无机粘合剂,具体可举出氧化铝溶胶、蒙脱石、勃姆石、伽马氧化铝、绿坡缕石等。

[0076] 成形原料中的水含量,相对于100质量份离子交换沸石粉末,优选为30~70质量份。成形原料中的水含量在上述范围时,成形性和保形性优异。

[0077] 在仅用无机粘合剂成形性、保形性不足的情况下,可以使用非耐热性粘合剂、表面活性剂。作为非耐热性粘合剂,具体可举出羧甲基纤维素、甲基纤维素、聚乙烯醇、羟基丙氧基甲基纤维素等。作为表面活性剂,具体可举出聚羧酸、月桂酸钠、月桂酸钾等。

[0078] 离子交换沸石粉末、无机粘合剂等的混合方法没有特别限定,可以采用公知的方法。例如,优选为使用Lodige混合机等混合机的方法。

[0079] 接着,将成形原料进行混炼并形成柱状成形体。作为将成形原料进行混炼并形成柱状成形体的方法没有特别限制,例如可举出使用捏合机、真空练泥机等的方法。

[0080] 接着,将柱状成形体进行挤压成形,形成蜂窝状的成形体。蜂窝状的成形体具备划分形成多个孔格的隔壁,所述多个孔格成为流体的流路并从一侧端面的第1端面延伸至另一侧端面的第2端面。挤压成形时,优选使用具有所希望的整体形状、孔格形状、隔壁厚度、孔格密度等的金属模具。作为金属模具的材质,优选为难以磨损的金属。

[0081] 2-2.烧成工序:

[0082] 接着,对得到的蜂窝状的成形体进行烧成,但优选在对得到的蜂窝状的成形体进行烧成之前进行干燥(干燥工序)。干燥的方法没有特别限定,例如可举出微波加热干燥、高频感应加热干燥等电磁波加热方式,及热风干燥、过热水蒸气干燥等外部加热方式。其中,从能够不产生裂纹地对成形体整体迅速且均匀地干燥的方面来看,优选在以电磁波加热方式使一定量的水分干燥后,再通过外部加热方式使残余的水分干燥。

[0083] 此外,优选在对蜂窝状的成形体进行烧成(正式烧成)之前,对该蜂窝状的成形体进行预烧(预烧工序)。预烧是为了脱脂而进行的,其方法没有特别限定,只要能够将有机物(成形粘合剂等)除去即可。作为预烧的条件,优选在氧化气氛中在200~1000℃左右加热3~100小时左右。

[0084] 接着,对蜂窝状的成形体进行烧成,得到蜂窝烧成体(烧成工序)。烧成的方法没有特别限定,可使用电炉、煤气炉等进行烧成。烧成条件优选在大气气氛中在500~900℃加热1~10小时。

[0085] 并且,通过烧成,成形原料中的无机粘合剂(氧化铝溶胶、勃姆石等)在沸石粒子间成为强度保持材。如此,得到具有含50~90质量%沸石的隔壁(此时仅为基部层)的蜂窝烧成体。

[0086] 2-3.涂布层形成工序:

[0087] 关于涂布层形成工序,在形成涂布层(A)时,例如可以为如下工序。首先,可以使用Cristal Global公司制的DT-51(商品名)作为二氧化钛(TiO_2)。向其中加入偏钒酸铵和单乙醇胺,使烘烤催化剂后的氧化钒以换算为 V_2O_5 计为2~3质量%,加入伽马氧化铝作为无机粘合剂,进而加入分散剂、水,形成催化剂浆料,使其负载在上述蜂窝烧成体的隔壁(基部层)上即可。干燥后,通过在500℃、2小时的条件下进行烘烤,从而能够形成涂布层。

[0088] 此外,在形成涂布层(B)时,例如可以为如下工序。首先,可以使用Cristal Global公司制的DT-52(商品名)作为二氧化钛(TiO_2)与氧化钨(WO_3)的混合氧化物。向其中加入偏钒酸铵和单乙醇胺,使烘烤催化剂后的氧化钒以换算为 V_2O_5 计为2~3质量%,加入伽马氧化铝作为无机粘合剂,进而加入分散剂、水,形成催化剂浆料,使其负载在上述蜂窝烧成体的

隔壁(基部层)上即可。干燥后,通过在500℃、2小时的条件下进行烘烤,从而能够形成涂布层。

[0089] 3.蜂窝催化单元的第2形态:

[0090] 如图1及图4所示的那样,本实施方式(第2形态)的蜂窝催化单元55具备蜂窝结构部35,所述蜂窝结构部35具有划分形成孔格的隔壁21,所述孔格从一侧端面的第1端面3延伸至另一侧端面的第2端面5并成为流体的流路。隔壁21具有支持层23、中间层25及涂布层27,所述支持层23以陶瓷为主成分,所述中间层25被覆该支持层23的表面并含有50~95质量%的沸石,所述涂布层27被覆该中间层25的表面。涂布层27为含有1~5质量%氧化钒及二氧化钛的涂布层(A),或者为含有1~5质量%氧化钒、及二氧化钛与氧化钨的复合氧化物的涂布层(B)。图1为从第1端面3侧观察本发明的其他实施方式(第2形态)的蜂窝催化单元55的示意性立体图。图4为放大表示隔壁21的截面的示意图。

[0091] 根据蜂窝催化单元55,通过含有氧化钒的涂布层27被覆含有沸石的中间层25,硫、水难以与中间层25中含有的沸石接触,其结果是,能够抑制中间层25的劣化、破损。详细地说,通过含有氧化钒的涂布层27的作用,抑制中间层25中含有的沸石与硫接触而劣化。此外,通过含有氧化钒的涂布层27的作用,抑制中间层25中含有的沸石与水接触而吸收及脱离水。其结果是,抑制因水的吸收、脱离导致的沸石的膨胀和收缩,进而抑制中间层25的破损。

[0092] 支持层23优选以选自堇青石、碳化硅、硅-碳化硅系复合材料、莫来石、氧化铝、钛酸铝、氮化硅及碳化硅-堇青石系复合材料组成的组中的一种作为主成分。其中,更优选含有堇青石作为主成分的支持层23。如果使用堇青石作为支持层23的材料,则会形成热膨胀系数小、耐热冲击性优异的蜂窝催化单元55。并且,本说明书中,称为“主成分”时,是指含有整体的50质量%以上。例如,所谓“以堇青石作为主成分”是指支持层23含有50质量%以上的堇青石。并且,所谓“硅-碳化硅系复合材料”为以碳化硅(SiC)为骨料且以硅(Si)为结合材而形成的复合材料。

[0093] 蜂窝催化单元55的中间层25通常含有50~95质量%的沸石。中间层25中含有的沸石小于50质量%时,由沸石带来的催化剂性能可能会差。中间层25中含有的沸石超过95质量%时,中间层25的强度可能会降低。中间层25中含有的沸石优选为55~94质量%,进而更优选为60~93质量%,尤其最优选为65~92质量%。

[0094] 中间层25中含有的沸石为通过金属离子进行了离子交换的沸石,优选为保有金属离子的沸石。沸石所具有的金属离子优选为选自铁离子、铜离子及银离子组成的组中的至少一种。进而,在以净化NO_x为目的时,金属离子优选至少含有铁离子及铜离子。在以吸附烃为目的时,金属离子优选至少含有银离子及铜离子。

[0095] 作为中间层25中含有的沸石的种类,可举出ZSM-5、β-沸石、SAPO-34、菱沸石、镁碱沸石等。其中,从具有良好的净化性能及良好的吸附性能来看,优选为β-沸石。

[0096] 蜂窝催化单元55的涂布层27通常含有1~5质量%的氧化钒。涂布层27中含有的氧化钒小于1质量%时,NO_x净化性能可能会差。涂布层27中含有的氧化钒超过5质量%时,由于会促进SO₂的氧化,SO₃的生成量增加,作为与NH₃的反应产物的硫酸铵盐堵塞催化剂细孔,因此NO_x净化性能可能会差。涂布层27中含有的氧化钒优选为1~5质量%,进而更优选为1.5~4.5质量%,尤其最优选为2~4质量%。

[0097] 蜂窝催化单元55的涂布层27的厚度优选为1~50 μm 。涂布层27的厚度小于1 μm 时,抑制硫、水与支持层23接触的作用可能会差。涂布层27的厚度超过50 μm 时,压力损失可能会增大。涂布层27的厚度更优选为3~45 μm ,进而更进一步优选为5~40 μm ,尤其最优选为7~35 μm 。“涂布层27的厚度”是指与蜂窝催化单元50的Z方向垂直的截面上的涂布层27的宽度。

[0098] 涂布层27为上述的“涂布层(A)”时,含有“复合粒子(i)”,所述“复合粒子(i)”具有二氧化钛粒子及附着在其表面的氧化钒粒子。涂布层27通过含有复合粒子(i), NO_x 净化性能优异。

[0099] 上述的“复合粒子(i)”中含有的二氧化钛粒子的平均粒径优选为0.1~5 μm 。“复合粒子(i)”中含有的二氧化钛粒子的平均粒径小于0.1 μm 时,由于因烧结导致的比表面积降低,从而 NO_x 净化性能可能会差。“复合粒子(i)”中含有的二氧化钛粒子的平均粒径超过5 μm 时, NO_x 净化性能可能会差。进而,“复合粒子(i)”中含有的二氧化钛粒子的平均粒径更优选为0.2~4 μm ,尤其最优选为0.3~3 μm 。

[0100] 上述的“复合粒子(i)”中的“二氧化钛的质量与氧化钒的质量的比值”(二氧化钛的质量/氧化钒的质量)优选为19~99。上述的“二氧化钛的质量与氧化钒粒子的质量的比值”小于19时,由于会促进 SO_2 的氧化, SO_3 的生成量增加,作为与 NH_3 的反应产物的硫酸铵盐堵塞催化剂细孔,因此 NO_x 净化性能可能会差。上述的“二氧化钛的质量与氧化钒的质量的比值”超过99时, NO_x 净化性能可能会差。进而,上述的“二氧化钛的质量与氧化钒的质量的比值”更优选为21~66,尤其优选为24~49。

[0101] 涂布层27为上述的“涂布层(B)”时,含有复合粒子(ii),所述复合粒子(ii)具有二氧化钛与氧化钨的“复合氧化物粒子”、及附着在其表面的氧化钒粒子。涂布层27通过含有复合粒子(ii), NO_x 净化性能优异。

[0102] 上述的“复合氧化物粒子”的平均粒径优选为0.1~5 μm 。“复合氧化物粒子”的平均粒径小于0.1 μm 时,由于因烧结导致的比表面积降低,从而 NO_x 净化性能可能会差。“复合氧化物粒子”的平均粒径超过5 μm 时, NO_x 净化性能可能会差。进而,“复合氧化物粒子”的平均粒径更优选为0.2~4 μm ,尤其最优选为0.3~3 μm 。

[0103] 上述的“复合粒子(ii)”中的“复合氧化物的质量与氧化钒的质量的比值”(复合氧化物的质量/氧化钒粒子的质量)优选为19~99。上述的“复合氧化物的质量与氧化钒的质量的比值”小于19时,由于会促进 SO_2 的氧化, SO_3 的生成量增加,作为与 NH_3 的反应产物的硫酸铵盐堵塞催化剂细孔,因此 NO_x 净化性能可能会差。上述的“复合氧化物的质量与氧化钒的质量的比值”超过99时, NO_x 净化性能可能会差。进而,上述的“复合氧化物的质量与氧化钒的质量的比值”更优选为21~66,尤其优选为24~49。

[0104] 此外,蜂窝结构部35中的有效GSA(几何学表面积)优选为10~50 cm^2/cm^3 。有效GSA(几何学表面积)小于10 cm^2/cm^3 时,废气与催化剂的接触频率降低,由催化剂带来的净化性能可能会差。有效GSA(几何学表面积)超过50 cm^2/cm^3 时,压力损失可能会增大。进而,蜂窝结构部35中的有效GSA(几何学表面积)优选为15~45 cm^2/cm^3 ,尤其最优选为20~40 cm^2/cm^3 。

[0105] 涂布层27为涂布层(A)时,蜂窝结构部35中含有的“沸石的质量与涂布层(A)中氧化钒的质量及二氧化钛的质量的合计之比”(沸石的质量:氧化钒的质量及二氧化钛的质量的合计)优选为99:1~60:40。“沸石的质量与涂布层(A)中氧化钒的质量及二氧化钛的质量的合计之比”为99:1~60:40时, NO_x 净化性能优异。进而,“沸石的质量与涂布层(A)中氧化

钒的质量及二氧化钛的质量的合计之比”更优选为95:5~65:35,尤其更优选为90:10~70:30。

[0106] 此外,涂布层27为涂布层(B)时,蜂窝结构部35中含有的“沸石的质量与涂布层(B)中氧化钒的质量、二氧化钛的质量及氧化钨的质量的合计之比”(沸石的质量:氧化钒的质量、二氧化钛的质量及氧化钨的质量的合计)优选为99:1~60:40。“沸石的质量与涂布层(B)中氧化钒的质量、二氧化钛的质量及氧化钨的质量的合计之比”为99:1~60:40时,NO_x净化性能优异。进而,“沸石的质量与涂布层(B)中氧化钒的质量、二氧化钛的质量及氧化钨的质量的合计之比”更优选为95:5~65:35,尤其最优选为90:10~70:30。

[0107] 蜂窝结构部35在40~800℃时的热膨胀系数优选为1.0ppm/K以下。蜂窝结构部35在40~800℃时的热膨胀系数为1.0ppm/K以下时,耐热冲击性优异。进而,蜂窝结构部35在40~800℃时的热膨胀系数更优选为0.8ppm/K以下,尤其最优选为0.6ppm/K以下。

[0108] 涂布层27优选含有1~30质量%的、在500℃以下不消失的无机粘合剂。涂布层27含有1~30质量%上述无机粘合剂时,涂布层27的结构强度提高。涂布层27含有小于1质量%的上述无机粘合剂时,耐剥离强度可能会差。涂布层27含有超过30质量%的上述无机粘合剂时,NO_x净化性能可能会差。进而,涂布层27更优选含有3~25质量%的、在500℃以下不消失的无机粘合剂,尤其最优选含有5~20质量%。

[0109] 作为“在500℃不消失的无机粘合剂”,可举出氧化铝溶胶、蒙脱石、勃姆石、伽马氧化铝、绿坡缕石等。

[0110] 以下,对蜂窝催化单元55中的“其他特征”进行说明。

[0111] 支持层23的厚度优选为0.060~0.288mm,进一步优选为0.108~0.240mm,尤其优选为0.132~0.192mm。通过支持层23的厚度为上述范围,从而能够防止压力损失的增大。支持层23的厚度是用电子显微镜对与蜂窝催化单元55的Z方向垂直的截面(与Z方向垂直的隔壁21的截面)进行观察并测定的值。

[0112] 支持层23的气孔率优选为40~70%,进一步优选为45~65%,尤其优选为50~60%。如果支持层23的气孔率为上述范围,则能够在将蜂窝催化单元55的强度维持在适度程度的同时,防止压力损失的增大。支持层23的气孔率是通过水银孔率计测定的值。

[0113] 蜂窝结构部35的孔格密度优选为7~235个/cm²,进一步优选为31~186个/cm²。如果蜂窝结构部35的孔格密度大于235孔格/cm²,则气体在蜂窝结构部10中流通时的压力损失有时会变大。如果蜂窝结构部10的孔格密度小于7孔格/cm²,则进行废气净化处理的面积有时会变小。

[0114] 作为与Z方向垂直的截面上的孔格7的形状,没有特别限制,例如可举出三角形、四边形、六边形、八边形、圆形或它们的组合。

[0115] 蜂窝催化单元55的整体形状没有特别限定,例如可以形成圆筒状、底面为椭圆形的筒状等所希望的形状。此外,蜂窝催化单元55的大小,例如在为圆筒状时,底面直径优选为20~500mm,进一步优选为70~300mm。此外,蜂窝催化单元55的Z方向的长度优选为10~500mm,进一步优选为30~300mm。

[0116] 此外,关于蜂窝催化单元55,如图1所示的那样,优选具备包围蜂窝结构部35外周而配设的外周壁17。外周壁17的材质不必为与支持层23相同的材质,但优选主要含有与支持层23相同的材料,或主要含有具有与支持层23同等物性的材料。进而,优选的是,支持层

23与外周壁17含有相同的材料。这是因为,以耐热性、热膨胀系数等物性的观点来看,如果外周壁17的材质与支持层23存在大的差异,则有产生支持层23破损等情况。

[0117] 外周壁17可以通过挤压成形与支持层23一体形成,也可以在成形后将成形体的外周部加工成所希望的形状,通过在加工后的成形体的外周部进行涂布来制得。

[0118] 此外,外周壁17的厚度优选为10mm以下。如果外周壁17的厚度比10mm厚,则进行废气净化处理的面积有时会变小。

[0119] 4.第2形态的蜂窝催化单元的制造方法:

[0120] 接着,对第2形态的蜂窝催化单元的制造方法的一个实施方式进行说明。本实施方式的蜂窝催化单元的制造方法具有粘土配制工序、成形工序、烧成工序、中间层形成工序及涂布层形成工序。在粘土配制工序中,将含有陶瓷原料及造孔材的成形原料进行混炼,得到粘土。在成形工序中,将粘土挤压成形,得到形成有多个孔格的蜂窝成形体。在烧成工序中,对蜂窝成形体进行烧成,得到具备隔壁的蜂窝状的烧成体(蜂窝烧成体)。在中间层形成工序中,在蜂窝烧成体的隔壁(仅支持层)表面形成含有沸石的中间层。在涂布层形成工序中,在中间层的表面形成涂布层。

[0121] 以下,对本实施方式的蜂窝催化单元的制造方法进一步进行详细说明。

[0122] 4-1.粘土配制工序:

[0123] 在粘土配制工序中,将含有陶瓷原料及造孔材的成形原料混合并进行混炼,得到粘土。

[0124] 作为成形原料中含有的陶瓷原料,优选为选自由堇青石化原料、堇青石、碳化硅、硅-碳化硅系复合材料、莫来石、氧化铝、钛酸铝、氮化硅、碳化硅-堇青石系复合材料组成的组中的至少一种。并且,所谓堇青石化原料为配合成二氧化硅落入42~56质量%、氧化铝落入30~45质量%、氧化镁落入12~16质量%范围内的化学组成的陶瓷原料,烧成而成堇青石。

[0125] 作为造孔材,可使用吸水性的聚合物、未膨胀的发泡树脂、淀粉等。

[0126] 作为造孔材的添加量,相对于100质量份主原料系(成形原料中含有的陶瓷原料),优选为1.0~8.0质量份,进一步优选为1.0~6.0质量份,尤其优选为1.0~4.0质量份。如果造孔材的添加量小于1.0质量份,则隔壁中形成的大气孔(直径大的气孔)的比率减少,可负载于得到的蜂窝结构体上的催化剂量有时会减少。另一方面,如果造孔材的添加量超过8.0质量份,则大气孔的比率变得过大,得到的蜂窝结构体的强度有时会降低。

[0127] 此外,成形原料优选在上述陶瓷原料及造孔材中进一步混合分散介质、有机粘合剂、无机粘合剂、表面活性剂等并进行配制。各原料的组成比没有特别限定,优选为与想要制作的蜂窝结构部的结构、支持层的材质等相匹配的组成比。

[0128] 作为分散介质,可使用水。分散介质的添加量,相对于100质量份陶瓷原料,优选为30~150质量份。分散介质的添加量为上述范围时,成形性和保形性优异。

[0129] 作为有机粘合剂,优选为甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟丙基乙基纤维素、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、聚乙烯醇或将它们进行组合而成的有机粘合剂。此外,有机粘合剂的添加量,相对于100质量份陶瓷原料,优选为1~10质量份。有机粘合剂的添加量为上述范围时,成形性和保形性优异。

[0130] 作为表面活性剂,可使用甘醇、糊精、脂肪酸皂、多元醇等。它们可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。表面活性剂的添加量,相对于100质量份陶瓷原料,优选为

0.1~5.0质量份。表面活性剂的添加量为上述范围时,成形性优异。

[0131] 作为将成形原料进行混炼而形成粘土的方法没有特别限制,可举出如使用捏合机、真空练泥机等的方法。

[0132] 4-2.成形工序:

[0133] 接着,将得到的粘土成形为蜂窝状,得到蜂窝成型体(成形工序)。作为将粘土成形而形成蜂窝成型体的方法没有特别限制,可以使用挤压成形、注射成形等公知的成形方法。例如,作为优选例,可举出使用具有所希望的孔格形状、隔壁厚度、孔格密度的金属模具进行挤压成形,形成蜂窝成型体的方法等。作为金属模具的材质,优选为难以磨损的金属。

[0134] 蜂窝成型体的形状没有特别限定,优选为圆筒状、端面为椭圆形的筒状、端面为“正方形、长方形、三角形、五边形、六边形、八边形等”多边形的筒状等。

[0135] 4-3.烧成工序:

[0136] 接着,将得到的蜂窝成型体干燥并进行烧成,得到具备划分形成多个孔格的多孔质的隔壁(此时仅为支持层)的蜂窝烧成体(烧成工序),所述多个孔格成为流体的流路。

[0137] 干燥方法没有特别限定,但可举出如热风干燥、微波干燥、高频干燥、减压干燥、真空干燥、冷冻干燥等,其中,优选单独或组合进行高频干燥、微波干燥或热风干燥。

[0138] 优选在对蜂窝成型体进行烧成(正式烧成)之前,对该蜂窝成型体进行预烧。预烧是为了脱脂而进行的,其方法没有特别限定,只要能够将蜂窝成型体中的有机物(有机粘合剂、表面活性剂、造孔材等)的至少一部分除去即可。一般地,由于有机粘合剂的燃烧温度为 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ 左右,造孔材的燃烧温度为 $200\sim 800^{\circ}\text{C}$ 左右,因此作为预烧的条件,优选在氧化气氛中在 $200\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 左右加热 $10\sim 100$ 小时左右。

[0139] 蜂窝成型体的烧成(正式烧成)是为了将构成预烧后的成型体的成形原料进行烧结并致密化,确保规定的强度而进行的。烧成条件(温度、时间、气氛)根据成形原料种类的不同而不同,因此,可以按照其种类选择适当的条件。例如,在使用堇青石化原料时,烧成温度优选为 $1350\sim 1440^{\circ}\text{C}$ 。此外,烧成时间,作为在最高温度的保持时间,优选为 $3\sim 10$ 小时。进行预烧、正式烧成的装置没有特别限定,可以使用电炉、煤气炉等。

[0140] 4-4.中间层形成工序:

[0141] 在中间层形成工序中,在蜂窝烧成体的隔壁(仅支持层)的表面形成含有沸石的中间层。

[0142] 在中间层形成工序中,可适用使含有沸石的催化剂负载在蜂窝催化剂载体的隔壁上的现有方法。例如,可举出以下方法等。首先,配制含有含沸石的催化剂的催化剂浆料。然后,通过浸渍、吸引,使配制好的催化剂浆料流入蜂窝烧成体的孔格内。该催化剂浆料优选涂布到孔格内的隔壁(此时仅为支持层)的表面整体上。并且,使催化剂浆料流入孔格内后,用压缩空气将剩余浆料吹走。然后,对催化剂浆料进行干燥、烘烤。烘烤条件可以为 $450\sim 700^{\circ}\text{C}$ 、 $0.5\sim 6$ 小时。这样一来,可以在蜂窝烧成体的支持层的表面形成含有沸石的中间层。

[0143] 4-5.涂布层形成工序:

[0144] 关于涂布层形成工序,在形成涂布层(A)时,例如可以为如下工序。首先,可以使用Cristal Global公司制的DT-51(商品名)作为二氧化钛(TiO_2)。向其中加入偏钒酸铵和单乙醇胺,使烘烤催化剂后的氧化钒以换算为 V_2O_5 计为 $2\sim 3$ 质量%,加入伽马氧化铝作为无机粘合剂,进而加入分散剂、水,形成催化剂浆料,使其负载于上述蜂窝烧成体的隔壁(基部

层)即可。干燥后,通过在500℃、2小时的条件下进行烘烤,从而能够形成涂布层。

[0145] 此外,在形成涂布层(B)时,例如可以为如下工序。首先,可以使用CristalGlobal公司制的DT-52(商品名)作为二氧化钛(TiO_2)与氧化钨(WO_3)的混合氧化物。向其中加入偏钒酸铵和单乙醇胺,使烘烤催化剂后的氧化钒以换算为 V_2O_5 计为2~3质量%,加入伽马氧化铝作为无机粘合剂,进而加入分散剂、水,形成催化剂浆料,使其负载于上述蜂窝烧成体的隔壁(基部层)即可。干燥后,通过在500℃、2小时的条件下进行烘烤,从而能够形成涂布层。

[0146] [实施例]

[0147] 以下,基于实施例,对本发明进一步进行详细说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0148] (实施例1)

[0149] 以表1所示的“分批No.1”的配合,将作为沸石蜂窝主原料的用铜离子进行了离子交换的SAPO-34、作为无机粘合剂的勃姆石和蒙脱石、作为有机粘合剂的有机粘合剂、水进行混合,配制成形原料。接着,通过真空练泥机将成形原料进行混炼并形成圆柱状,通过将该圆柱状的成形原料进行挤压成形,得到蜂窝状的成形体。

[0150] 接着,将得到的蜂窝状的成形体进行干燥,然后进行脱脂,然后进行烧成,得到蜂窝状的蜂窝烧成体。并且,干燥条件为在40℃干燥8小时后,进一步在120℃干燥48小时的条件。脱脂的条件为在450℃、5小时。烧成的条件为在650℃、5小时。并且,得到的蜂窝烧成体的形状是底面为一边25.4mm的圆形,中心轴方向的长度为50.8mm的圆柱。此外,将蜂窝烧成体的隔壁(此时刻仅为基部层)的厚度(表2中的“肋条(rib)厚”、基部层的厚度)、孔格间距、有效GSA(几何学表面积)示于表2中。

[0151] 使用Cristal Global公司制的DT-52(商品名)作为二氧化钛(TiO_2)与氧化钨(WO_3)的混合氧化物。向其中加入偏钒酸铵和单乙醇胺,使烘烤催化剂后的氧化钒以换算为 V_2O_5 计为2~3质量%,加入伽马氧化铝作为无机粘合剂,进而加入分散剂、水,形成催化剂浆料,负载于上述蜂窝烧成体的隔壁(基部层)。干燥后,通过在500℃、2小时的条件下进行烘烤,从而在基部层的表面形成涂布层,得到蜂窝催化单元(第1形态)。并且,在表2中示出“二氧化钛与氧化钨的复合氧化物及氧化钒的负载量(g/L)”(二氧化钛与氧化钨的复合氧化物的负载量及氧化钒的负载量的合计)、“无机粘合剂量[(g/L)、(质量%)]”、“涂布层的厚度”(表2中为“涂布层厚”)。

[0152] (实施例2~27)

[0153] 关于实施例2~27的蜂窝催化单元,除了将各条件变更为表2所示的条件以外,与实施例1同样地进行制作。

[0154] (比较例1)

[0155] 关于比较例1的蜂窝催化单元,除了不进行涂布层形成工序,并将各条件变更为表2所示的条件以外,与实施例1同样地进行制作。

[0156] (比较例2~4)

[0157] 关于比较例2~4的蜂窝催化单元,除了将各条件变更为表2所示的条件以外,与实施例1同样地进行制作。并且,比较例4中的“涂布层厚”的“剥离”是指形成涂布层后,直至评价 NO_x 净化性能为止的处理中,涂布层发生剥离。该“剥离”的原因可认为是由于涂布层的结构强度过于弱。

[0158] (实施例28)

[0159] 以表1所示的“分批No.2”的配合,使用氧化铝、氢氧化铝、高岭土、滑石粉及二氧化硅作为堇青石化原料。在100质量份堇青石化原料中,以表1所示的“分批No.2”的配合,分别添加3.0质量份的平均粒径125 μm 的吸水性聚合物作为造孔材、70.0质量份的水作为分散介质、5.6质量份的有机粘合剂、0.5质量份的表面活性剂,混合并进行混炼,配制成粘土。作为有机粘合剂,使用甲基纤维素。作为表面活性剂,使用月桂酸钾皂。

[0160] 接着,使用规定的模具,将粘土挤压成形,得到孔格形状为四边形(与孔格的延伸方向正交的截面上为四边形的孔格)、整体形状为圆柱形(圆筒形)的蜂窝成型体。然后,将蜂窝成型体用微波干燥机干燥。然后,进一步用热风干燥机完全干燥。然后,将干燥后的蜂窝成型体的两端面切断,调整为规定尺寸。

[0161] 然后,将得到的蜂窝成型体进一步在1410~1440 $^{\circ}\text{C}$ 烧成5小时。如此,得到蜂窝烧成体。

[0162] 接着,向平均粒径5 μm 的、作为沸石催化剂的通过铜离子进行了离子交换的SAPO-34中加入水,用球磨机进行湿式粉碎,得到破碎粒子。向得到的破碎粒子中加入伽马氧化铝作为粘合剂,使其为10质量%。如此,得到 NO_x 还原催化剂浆料。然后,使蜂窝烧成体浸渍在该 NO_x 还原催化剂浆料中。然后,在120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥20分钟,在600 $^{\circ}\text{C}$ 烧成1小时。

[0163] 使用Cristal Global公司制的DT-52(商品名)作为二氧化钛(TiO_2)与氧化钨(WO_3)的混合氧化物。向其中加入偏钒酸铵和单乙醇胺,使烘烤催化剂后的氧化钒以换算为 V_2O_5 计为2~3质量%,加入伽马氧化铝作为无机粘合剂,进而加入分散剂、水,形成催化剂浆料,负载于上述蜂窝烧成体的隔壁(由支持层和中间层构成的隔壁)。干燥后,通过在500 $^{\circ}\text{C}$ 、2小时的条件下进行烘烤,在中间层的表面形成涂布层,得到蜂窝催化单元(第2形态)。并且,表2中示出“二氧化钛与氧化钨的复合氧化物及氧化钒的负载量(g/L)”(二氧化钛与氧化钨的复合氧化物的负载量及氧化钒的负载量的合计)、“无机粘合剂量[(g/L)、(质量%)]”、“涂布层的厚度”(表2中为“涂布层厚”)。

[0164] (实施例29)

[0165] 关于实施例29的蜂窝催化单元,除了将各条件变更为表2所示的条件以外,与实施例28同样地进行制作。表1

[0166]

分批No.	沸石骨架主原料			重晶石化原料					吸水及聚合物		粘合剂 (质量份)	表面活性剂 (质量份)	水 (质量份)
	沸石 (质量份)	拟沸石 (质量份)	蒙脱石 (质量份)	沸石粉 (质量份)	高岭土 (质量份)	蛭石粉 (质量份)	氧化铝 (质量份)	氢氧化铝 (质量份)	平均粒径 (μm)	—			
1	70	20	2	—	—	—	—	—	—	—	12.0	—	94.0
2	—	—	—	40	15	20	12	5	125	—	5.8	0.5	70.0

[0167] 表2

[0168]

	分板No.	肋条厚 (mm)	孔格间距 (mm)	几何学 表面积 (cm ² /mm ²)	沸石 催化剂量 (g/L)	二氧化钛(含二氧化钛的氧化钨)氧化钨 催化剂				沸石比 (—)	NO _x 净化率(%)		压力损失 (kPa)
						负载量 (g/L)	无机粘合剂量		涂布层厚 (μm)				
实施例1	1	0.20	2.54	13	300	10	1	10	8	92.1	90.7	89.1	0.7
实施例2	1	0.20	1.47	22	300	10	1	10	8	92.1	88.8	87.3	1.1
实施例3	1	0.20	1.04	31	290	10	1	10	8	92.1	88.4	83.0	2.3
实施例4	1	0.17	0.80	38	310	10	1	10	1	92.2	93.2	90.4	3.6
实施例5	1	0.20	2.54	13	300	20	2	10	10	94.4	91.4	91.3	0.8
实施例6	1	0.20	1.47	22	300	20	2	10	6	94.4	89.2	89.0	1.1
实施例7	1	0.20	1.04	31	290	20	2	10	4	94.0	88.7	86.1	2.8
实施例8	1	0.17	0.80	38	310	20	2	10	3	94.0	93.4	92.0	4.0
实施例9	1	0.14	0.73	44	290	20	2	10	0	94.0	90.2	94.1	4.5
实施例10	1	0.13	0.60	49	300	30	2	10	2	94.4	97.2	90.2	5.0
实施例11	1	0.20	2.54	13	300	50	5	10	20	97.2	95.2	92.9	1.0
实施例12	1	0.20	1.47	22	300	50	5	10	10	97.2	70.8	70.7	1.2
实施例13	1	0.20	1.04	31	290	50	5	10	11	96.0	86.7	86.4	2.3
实施例14	1	0.17	0.80	38	310	50	5	10	9	97.3	93.0	93.4	4.0
实施例15	1	0.14	0.73	44	290	50	5	10	7	96.0	96.0	96.0	4.3
实施例16	1	0.13	0.60	49	300	50	5	10	6	97.2	97.4	96.8	5.2
实施例17	1	0.20	2.54	13	300	100	10	10	20	77.2	96.7	93.4	1.0
实施例18	1	0.20	1.47	22	300	100	10	10	15	77.3	72.9	72.3	1.2
实施例19	1	0.20	1.04	31	290	100	10	10	11	78.8	87.8	87.0	2.3
实施例20	1	0.17	0.80	38	310	100	10	10	9	77.5	94.5	93.0	4.0
实施例21	1	0.14	0.73	44	290	100	10	10	7	78.8	96.0	90.0	4.9
实施例22	1	0.13	0.60	49	300	100	10	10	8	77.3	97.7	95.9	5.3
实施例23	1	0.20	1.04	31	290	200	20	10	44	60.4	80.0	80.0	2.8
实施例24	1	0.17	0.80	38	310	200	20	10	36	63.0	90.4	90.3	4.3
实施例25	1	0.14	0.73	44	290	200	20	10	31	60.4	97.4	97.0	5.4
实施例26	1	0.13	0.60	49	300	200	20	10	28	62.0	98.1	97.8	5.5
实施例27	1	0.17	0.80	38	310	50	12.5	25	8	89.2	93.7	93.0	4.1
实施例28	2	0.10	1.27	20	200	50	5	10	12	81.8	80.3	78.9	1.2
实施例29	2	0.10	1.27	20	300	100	10	10	20	89.0	82.0	82.4	1.3
比较例1	1	0.17	0.80	38	310	0	—	—	—	100.0	93.0	97.8	3.9
比较例2	1	0.17	0.80	38	310	0	0.5	10	<1	98.0	93.1	96.0	3.9
比较例3	1	0.17	0.80	38	310	300	30	10	54	93.4	98.0	96.0	5.5
比较例4	1	0.17	0.80	38	310	50	0	0	剥落	98.1	—	—	—

[0169] 关于实施例1~29及比较例1~3的蜂窝催化单元,进行了[沸石比]、[NO_x净化率]、[压力损失]的评价(将结果示于表2中)。各评价的评价方法如下所示。

[0170] [沸石比]

[0171] 沸石比是通过下式,由基部层(实施例1~27、比较例1~3)或中间层(实施例28、29)中使用的“沸石量(g/L)”及“二氧化钛与氧化钨的复合氧化物及氧化钨量(g/L)”求得的,所述“二氧化钛与氧化钨的复合氧化物及氧化钨量(g/L)”是从二氧化钛与氧化钨的复合氧化物及氧化钨的负载量(g/L)中除去无机粘合剂量(g/L)得到的。

[0172] 沸石比=(沸石量)/(二氧化钛与氧化钨的复合氧化物量及氧化钨量的合计)×100

[0173] [净化性能]

[0174] 首先,将蜂窝催化单元制成直径25.4mm、长度50.8mm的圆柱状试验片,在该试验片中流动含有NO_x的试验用气体。接着,用气体分析计对从该蜂窝催化单元排出的废气的NO_x量进行分析。

[0175] 首先,将流入试验片的试验用气体的温度设为250℃。并且,试验片及试验用气体预先可通过加热器进行温度调整。作为加热器,使用红外线聚焦炉。作为试验用气体,具体使用在氮气中混合有10体积%二氧化碳、10体积%氧、100ppm一氧化氮、100ppm二氧化氮、500ppm二氧化硫、200ppm(体积基准)氨及10体积%水的气体。该试验用气体是预先分别准备水和混合了其他气体(氮气、二氧化碳、氧、一氧化氮、二氧化氮、二氧化硫、氨)的混合气体,在进行试验时,在配管中使它们混合而得到的。作为气体分析计,使用HORIBA公司制的“MEXA9100EGR”。此外,试验用气体向试验片流入时的空间速度设为80000(小时⁻¹)。

[0176] 表2中的“NO_x净化率”是将从试验用气体的NO_x量减去“从试验片排出的废气的NO_x量”得到的值,除以试验用气体的NO_x量,再乘以100倍的值。“NO_x净化率”是在试验刚开始进行后及试验开始10小时后(10hr后)的时刻测定的。

[0177] [压力损失]

[0178] 在室温条件下,使空气以0.5m³/分钟的流速在试样(蜂窝催化单元)中流通,测定试样前后的压差(空气流入侧的压力与空气流出侧的压力之差)。如此,计算出压力损失。

[0179] 工业实用性

[0180] 本发明能够用作如下蜂窝催化单元,该蜂窝催化单元负载可用于NO_x的选择性催化还原(SCR)的沸石、氧化钒及二氧化钛,或负载沸石、二氧化钛与氧化钨的复合氧化物、及氧化钒。

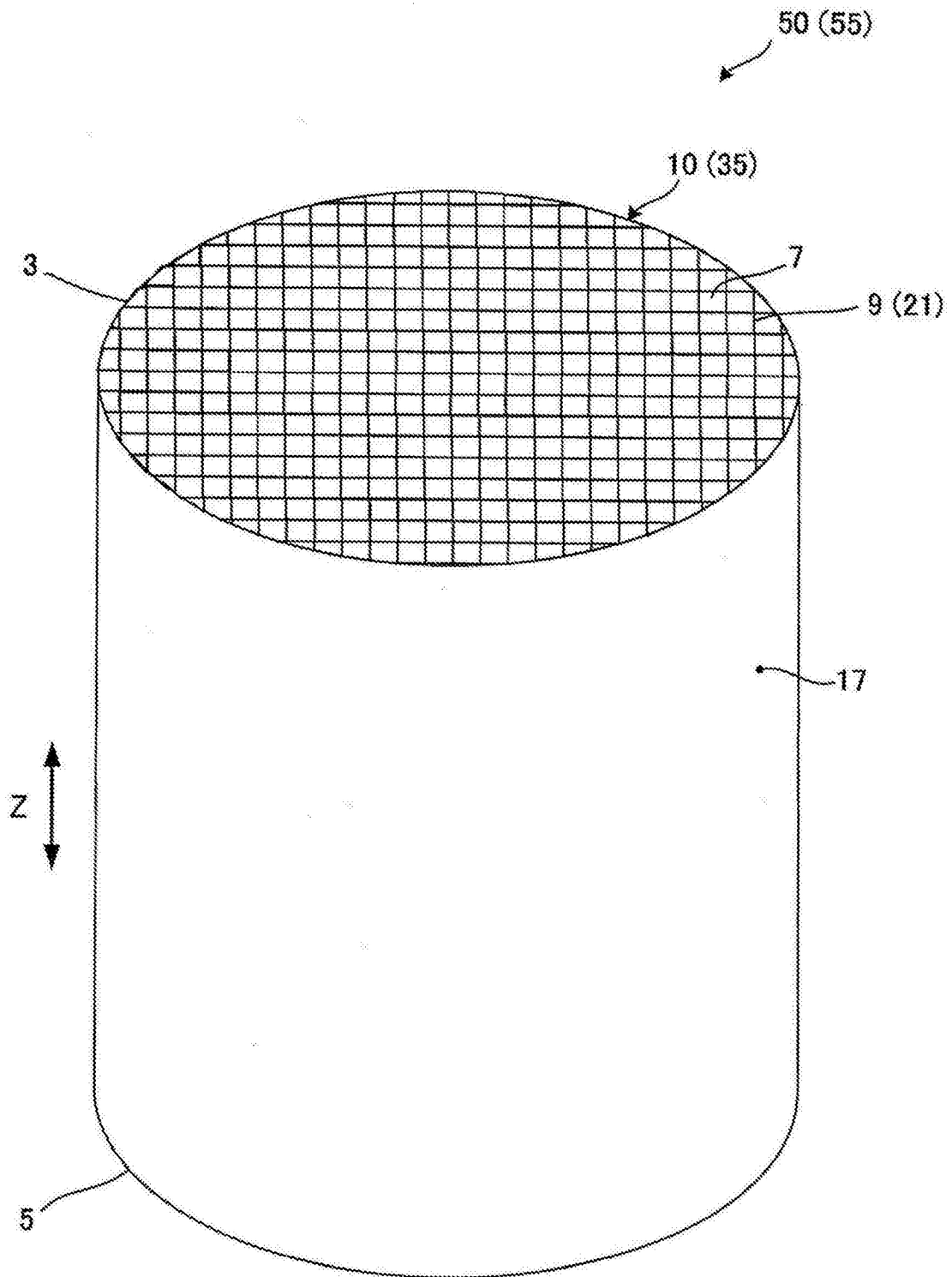


图1

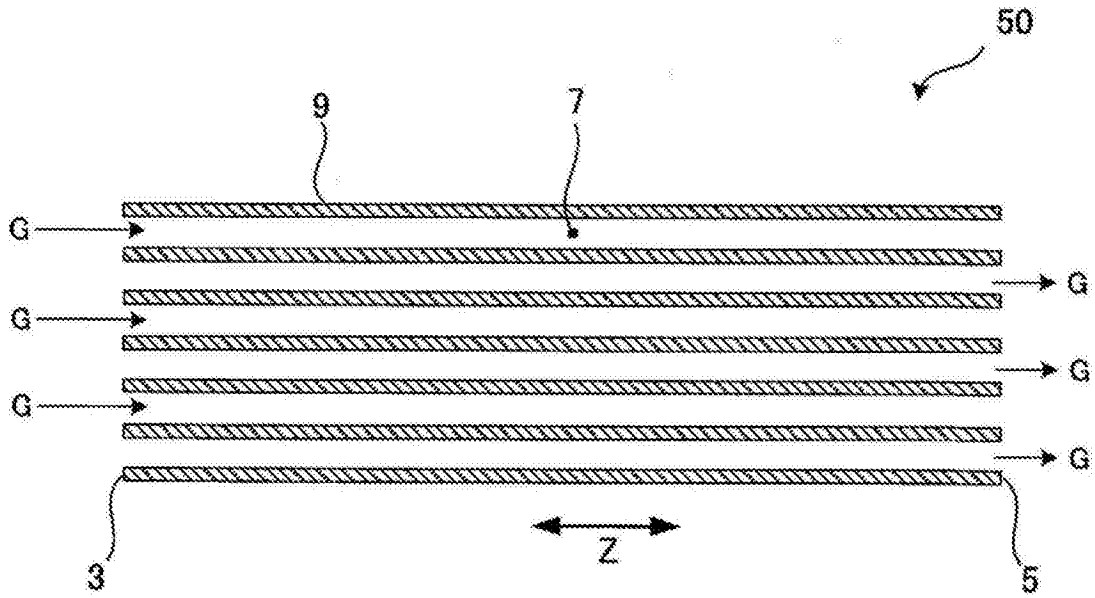


图2

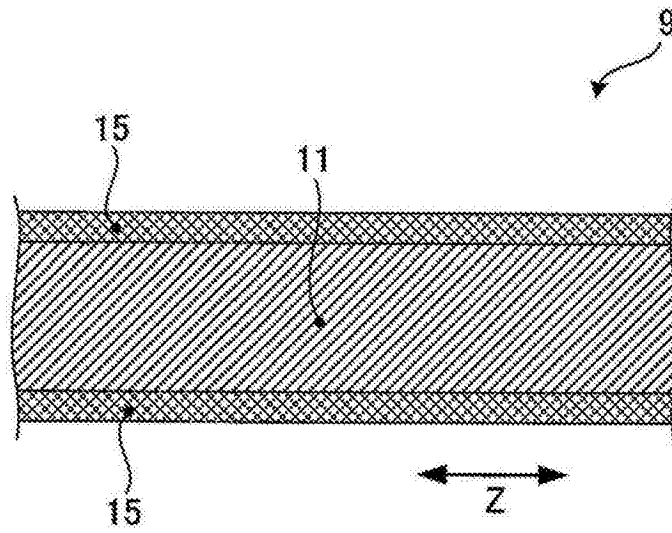


图3

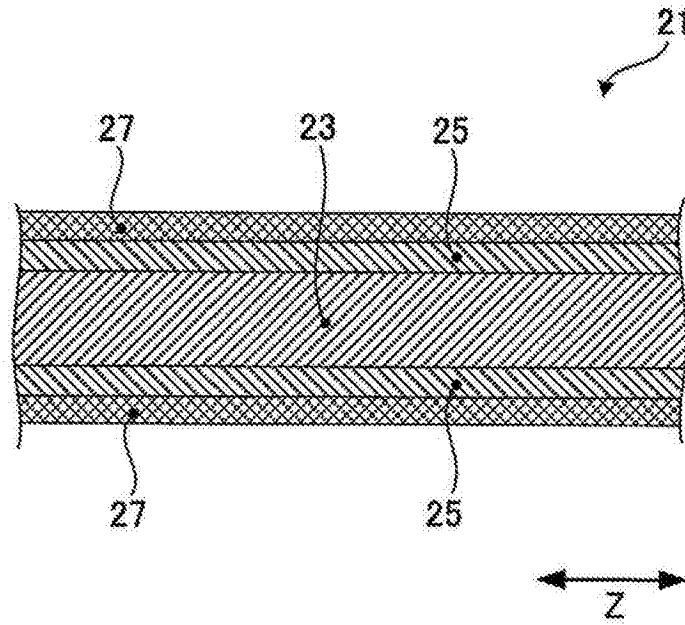


图4