(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
2014 年 5 月 15 日(15.05.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/073065 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 23/30 (2006.01) *B01J 35/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/078943

(22) 国際出願日: 2012 年 11 月 8 日(08.11.2012)

(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: イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5038604 岐阜県大垣市神田町２—１ Gifu (JP).

(72) 発明者: 深沢 康文 (FUKASAWA, Yasufumi); 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方１—１ イビデン株式会社内 Gifu (JP). 吉村 健 (YOSHIMURA, Ken); 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方１—１ イビデン株式会社内 Gifu (JP).

(74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI, Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目２番８号 虎ノ門琴平タワー 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, 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, PA, 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, 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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

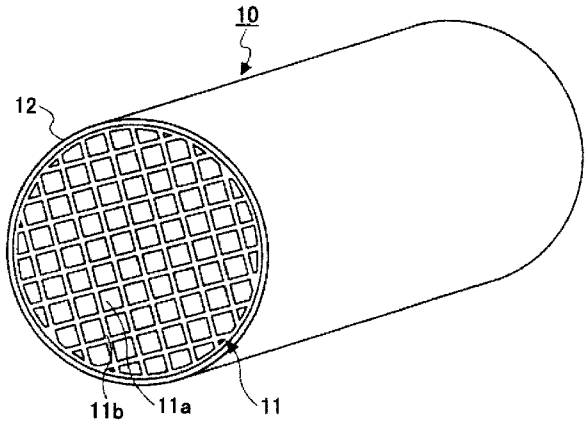
添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2014/073065 A1

(54) **Title**: HONEYCOMB STRUCTURE AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 発明の名称 : ハニカム構造体及びその製造方法



(57) **Abstract**: Provided is a manufacturing method capable of manufacturing a honeycomb structure which uses a $TiO_2/V_2O_5/WO_3$ catalyst, and which has excellent NO_X conversion efficiency and thermal durability. This manufacturing method is of a honeycomb structure which is provided with a honeycomb unit in a shape in which multiple cells are partitioned by cell walls, said cells containing at least titanium oxide, vanadium oxide, tungsten oxide and an inorganic binder and extending in the longitudinal direction from one end surface to the other end surface; this manufacturing method is characterized by involving a molding step for molding a material containing titanium oxide, a vanadium raw material, a tungsten raw material, and an inorganic binder into a honeycomb shape to obtain a honeycomb molded body, and a firing step for firing the honeycomb molded body, wherein the oxygen concentration is 21% or greater and the temperature is 450-650°C in the firing step.

(57) 要約:

[続葉有]

ＴｉＯ$_2$／Ｖ$_2$Ｏ$_5$／ＷＯ$_3$触媒を用いたハニカム構造体であって、ＮＯｘ浄化率及び熱耐久性に優れたハニカム構造体を製造し得る製造方法を提供する。チタン酸化物、バナジウム酸化物、タングステン酸化物及び無機バインダを少なくとも含み、長手方向に沿って、一方の端面から他方の端面に延伸する複数のセルが、セル壁によって区画された形状のハニカムユニットを備えたハニカム構造体の製造方法であって、チタン酸化物、バナジウム原料、タングステン原料及び無機バインダを含む材料をハニカム状に成形し、ハニカム成形体を得る成形工程と、前記ハニカム成形体を焼成する焼成工程と、を含み、前記焼成工程において、酸素濃度を２１％以上とし、かつ温度を４５０～６５０℃とすることを特徴とするハニカム構造体の製造方法である。

明　細　書

発明の名称 ： ハニカム構造体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、排ガス中の窒素酸化物（ＮＯｘ）を除去する脱硝触媒たるハニカム構造体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 排ガス中のＮＯｘを浄化するためのシステムとして、アンモニアを用いてＮＯｘを窒素と水に還元するＳＣＲ（Ｓｅｌｅｃｔｉｖｅ Ｃａｔａｌｙｔｉｃ Ｒｅｄｕｃｔｉｏｎ）システムが知られている。このＳＣＲシステムに用いられる触媒として、五酸化バナジウム（V_2O_5）が高い脱硝性能を有することが知られており、二酸化チタン（TiO_2）にV_2O_5や三酸化タングステン（WO_3）を担持した材料が用いられている。そして、このような、チタン酸化物にV_2O_5，WO_3を担持した触媒（以下、「TiO_2／V_2O_5／WO_3触媒」とも呼ぶ。）としては、例えば、特許文献１に開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２００５－２１７８０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、上記のようなTiO_2／V_2O_5／WO_3触媒を用いたＳＣＲシステムでは以下の問題を有する。

TiO_2／V_2O_5／WO_3触媒におけるＮＯｘ浄化性能は触媒種であるＶとＷの添加量に依存し変化するが、ＶとＷの添加量・割合が適当でない場合、活性点となるＶが均一に分散できず、バルク体を形成し有効に使用することが出来ない。さらに熱によってもＶがバルク体を形成し失活する等の問題がある。また、ＶおよびＷの添加量を多くする場合には触媒のコスト面も問題となる。

[0005] 本発明は、上記従来の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、TiO_2／V_2O_5／WO_3触媒を用いたハニカム構造体であって、ＮＯｘ浄化率及び熱耐久性に優れたハニカム構造体及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 前記課題を解決する本発明は以下の通りである。

（１）チタン酸化物、バナジウム酸化物、タングステン酸化物及び無機バインダを少なくとも含み、長手方向に沿って、一方の端面から他方の端面に延伸する複数のセルが、セル壁によって区画された形状のハニカムユニットを備えたハニカム構造体の製造方法であって、

チタン酸化物、バナジウム原料、タングステン原料及び無機バインダを含む材料をハニカム状に成形し、ハニカム成形体を得る成形工程と、

前記ハニカム成形体を焼成する焼成工程と、を含み、

前記焼成工程において、酸素濃度を２１％以上とし、かつ温度を４５０～６５０℃とすることを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

[0007] （２）前記焼成工程における酸素濃度を３０～５０％とすることを特徴とする前記（１）に記載のハニカム構造体の製造方法。

[0008] （３）前記バナジウム原料がメタバナジン酸アンモニウムであることを特徴とする前記（１）又は（２）に記載のハニカム構造体の製造方法。

[0009] （４）前記バナジウム原料中のバナジウム原子、及び前記タングステン原料中のタングステン原子のモル比（Ｗ／Ｖ）が０．８～１．２であることを特徴とする前記（１）～（３）のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

[0010] （５）前記無機バインダが、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、ベントナイト及びベーマイトからなる群より選択される一種以上に含まれる固形分であることを特徴とする前記（１）～（４）のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

[0011] （６）前記成形工程において、無機繊維、鱗片状物質、テトラポット状物質及び三次元針状物質からなる群より選択される一種以上をさらに含む材料を

用いて成形することを特徴とする前記（１）～（５）のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

[0012] （７）前記無機繊維は、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素、シリカアルミナ、ガラス、ワラストナイト、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であり、

前記鱗片状物質は、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であり、

前記テトラポット状物質は、酸化亜鉛であり、

前記三次元針状物質は、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素、シリカアルミナ、ガラス、ワラストナイト、チタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウム及びベーマイトからなる群より選択される一種以上であることを特徴とする前記（６）に記載のハニカム構造体の製造方法。

[0013] （８）前記（１）～（７）のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法により得られるハニカム構造体であって、

水素－昇温還元法（H_2－ＴＰＲ）によるハニカム構造体１ｇあたりのＶによる水素消費量が０．６ｍｍｏｌ以上であり、Ｗ／Ｖ添加量モル比が０．８～１．２であることを特徴とするハニカム構造体。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、TiO_2／V_2O_5／WO_3触媒を用いたハニカム構造体であって、ＮＯｘ浄化率及び熱耐久性に優れたハニカム構造体及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]TiO_2／V_2O_5／WO_3触媒のＮＯｘ浄化サイクルを示す図である。

[図2]本発明のハニカム構造体の一例を示す斜視図である。

[図3]本発明のハニカム構造体を有する排ガス浄化装置の一例を示す断面図である。

[図4]本発明のハニカム構造体の他の例を示す斜視図である。

[図5]図４のハニカム構造体を構成するハニカムユニットを示す斜視図である

。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明のハニカム構造体の製造方法は、チタン酸化物、バナジウム酸化物、タングステン酸化物及び無機バインダを少なくとも含み、長手方向に沿って、一方の端面から他方の端面に延伸する複数のセルが、セル壁によって区画された形状のハニカムユニットを備えたハニカム構造体の製造方法であって、チタン酸化物、バナジウム原料、タングステン原料及び無機バインダを含む材料をハニカム状に成形し、ハニカム成形体を得る成形工程と、前記ハニカム成形体を焼成する焼成工程と、を含み、前記焼成工程において、酸素濃度を２１％以上とし、かつ温度を４５０～６５０℃とすることを特徴としている。

また、本発明のハニカム構造体は、上記本発明のハニカム構造体の製造方法により得られるハニカム構造体であって、水素－昇温還元法（H_2－ＴＰＲ）によるハニカム構造体１ｇあたりのＶによる水素消費量が０．６ｍｍｏｌ以上であることを特徴としている。

[0017] TiO_2／V_2O_5／WO_3触媒に於けるＳＣＲ反応は、図１に示すようにTiO_2上でのＶ（５価⇔４価）の酸化還元反応により進行することから、TiO_2上のＶ（５価）の量を増加させることにより反応性は向上する。TiO_2上のＶ（５価）の量を増加させるためには、TiO_2上でＷをＶと結合させＶ－Ｏ－Ｗとすればよく、これによりＶの分散状態を維持し、且つ熱によってＶがバルク化し失活するのを防ぐことが出来る。すなわち、TiO_2上でＷをＶと結合させＶ－Ｏ－Ｗとすることで、TiO_2上の５価のＶイオンの量を常に多い状態に保つことが出来る。そして、TiO_2上でＶを５価のイオンとして全て有効に使用するためには、TiO_2上におけるＶとＷを少なくともモル比１：１となるように結合させる必要があると考えられる。

[0018] 本発明者は、自動車排ガスの一般的な条件である２５０℃、ＳＶ（空間速度）６００００hr^{-1}、NO_2／ＮＯｘ＝０の時に、Ｖの分散状態、すなわち反応に寄与するＶ（５価）の量（以下、「有効Ｖ量」と呼ぶ。）を定量した

結果、W添加量の増加に伴い向上すること、さらに有効Ｖ量の増加に伴いＮＯｘ浄化率は向上し０．３ｍｍｏｌ／ｇ以上で飽和することを見出した。

ここで、有効Ｖ量導出の手法としては、水素ー昇温還元法（H_2－ＴＰＲ）を用いる。そして、ハニカム構造体１ｇあたりの有効Ｖ量０．３ｍｍｏｌ以上を満たすためには、５価バナジウム還元由来ピーク（３５０～５８０℃）から計算される水素消費量と、それに伴うバナジウム価数変化の関係より、本測定における水素消費量は０．６ｍｍｏｌ／ｇ以上でなければならない。

以上のことから、水素ー昇温還元法におけるバナジウム還元由来の水素消費量をハニカム構造体１ｇあたり０．６ｍｍｏｌ以上（有効Ｖ量０．３ｍｍｏｌ／ｇ以上）、Ｗ／Ｖ添加量モル比０．８～１．２とすることで、初期のＮＯｘ浄化性能と熱耐久性を向上させることができる。

[0019] 以上の通り、TiO_2／V_2O_5／WO_3触媒において有効Ｖ量を向上させることで、初期のＮＯｘ浄化性能と熱耐久性を向上させることができる。つまり、Ｖを均一に分散し、バルク体が存在しないようにすればよいが、本発明者は、成形体を焼成する時に酸素濃度を高濃度とすると、未反応のＶの原料が減少し、Ｖが均一に分散することを見出した。つまり、焼成工程における酸素濃度を２１％以上、温度を４５０～６００℃とすることでＶを均一に分散させることができ、ひいてはＮＯｘ浄化性能と熱耐久性を向上させることができる。

[0020] 以下に、本発明のハニカム構造体の製造方法について説明するに当たり、まず当該ハニカム構造体の一例を図２を参照して説明し、次いで本発明の製造方法の各工程について順次説明する。

図２に示すハニカム構造体１０は、チタン酸化物、バナジウム酸化物、タングステン酸化物、及び無機バインダとを含み、複数の貫通孔１１ａが隔壁１１ｂを隔てて長手方向に並設されている単一のハニカムユニット１１を有する。また、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１２が形成されている。

このようなハニカム構造体を製造する本発明の製造方法の各工程について

以下に説明する。

[0021] ［成形工程］

本工程においては、チタン酸化物、バナジウム原料、タングステン原料及び無機バインダを含み、必要に応じて、無機繊維、鱗片状物質、テトラポット状物質及び三次元針状物質からなる群より選択される一種以上をさらに含む原料ペーストを用いて押出成形し、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設されている円柱状のハニカム成形体を作製する。

[0022] チタン酸化物としては、比表面積が高いアナターゼ型の二酸化チタンを用いることが好ましい。

[0023] バナジウム原料としては、メタバナジン酸アンモニウム、メタバナジン酸ナトリウム、 メタバナジン酸カリウム、シュウ酸バナジル、酢酸バナジル等が挙げられ、中でも、取り扱いが容易であることから、メタバナジン酸アンモニウムであることが好ましい。メタバナジン酸アンモニウム（NH_4VO_3）、$NH_4VO_3 \rightarrow V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O$といった分解反応によって、$V_2O_5$を生成し、ＳＣＲシステムにおける触媒としての役割を果たす。

[0024] タングステン原料としては、メタタングステン酸アンモニウム、酸化タングステン、パラタングステン酸アンモニウム等が挙げられ、中でも、メタタングステン酸アンモニウムが好ましい。

[0025] 原料ペースト中、前記バナジウム原料中のバナジウム原子、及び前記タングステン原料中のタングステン原子のモル比（Ｗ／Ｖ)は０．８～１．２とすることが好ましい。上述したとおり、ハニカム構造体におけるＷ／Ｖ添加量モル比０．８～１．２とすることで、初期のＮＯｘ浄化性能と熱耐久性を向上させることができるためである。当該モル比は、より好ましくは０．９～１．１であり、さらに好ましくは０．９５～１．０５である。

また、チタン原子に対するタングステン原子及びバナジウム原子の合計のモル比（（Ｗ＋Ｖ）／Ｔｉ）は、０．０２～０．２が好ましく、０．０５～０．１がより好ましい。

[0026] 強度を向上させるために、無機繊維、鱗片状物質、テトラポット状物質及

び三次元針状物質からなる群より選択される一種以上を原料ペースト中に添加することが好ましい。

[0027] 前記無機繊維は、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素、シリカアルミナ、ガラス、ワラストナイト、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であり、前記鱗片状物質は、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であり、前記テトラポット状物質は、酸化亜鉛であり、前記三次元針状物質は、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素、シリカアルミナ、ガラス、ワラストナイト、チタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウム及びベーマイトからなる群より選択される一種以上であることが好ましい。

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。

[0028] 前記無機繊維のアスペクト比は、２～１０００であることが好ましく、５～８００がより好ましく、１０～５００がさらに好ましい。ハニカムユニット１１に含まれる無機繊維のアスペクト比が２未満であると、ハニカムユニット１１の強度を向上させる効果が小さくなる。一方、ハニカムユニット１１に含まれる無機繊維のアスペクト比が１０００を超えると、ハニカムユニット１１を押出成形する際に金型に目詰まり等が発生したり、無機繊維が折れて、ハニカムユニット１１の強度を向上させる効果が小さくなったりする。

[0029] 前記鱗片状物質は、平たい物質を意味し、厚さが０．２～５．０μｍであることが好ましく、最大長さが１０～１６０μｍであることが好ましく、厚さに対する最大長さの比が３～２５０であることが好ましい。

[0030] 前記テトラポット状物質は、針状部が三次元に延びている物質を意味し、針状部の平均針状長さが５～３０μｍであることが好ましく、針状部の平均径が０．５～５．０μｍであることが好ましい。

[0031] 前記三次元針状物質は、針状部同士がそれぞれの針状部の中央付近でガラ

ス等の無機化合物により結合されている物質を意味し、針状部の平均針状長さが５～３０μｍであることが好ましく、針状部の平均径が０．５～５．０μｍであることが好ましい。

[0032] また、三次元針状物質は、複数の針状部が三次元に連なっていてもよく、針状部の直径が０．１～５．０μｍであることが好ましく、長さが０．３～３０．０μｍであることが好ましく、直径に対する長さの比が１．４～５０．０であることが好ましい。

[0033] 無機繊維、鱗片状物質、テトラポット状物質及び三次元針状物質の含有量は、ハニカムユニット１１中、３～５０質量％であることが好ましく、３～３０質量％がより好ましく、５～２０質量％がさらに好ましい。ハニカム構造体中の無機繊維、鱗片状物質、テトラポット状物質及び三次元針状物質の含有量が３質量％未満であると、ハニカム構造体の強度を向上させる効果が小さくなる。一方、ハニカム構造体中の無機繊維、鱗片状物質、テトラポット状物質及び三次元針状物質の含有量が５０質量％を超えると、ハニカム構造体中のTiO_2／V_2O_5／WO_3触媒の含有量が低下して、ＮＯｘの浄化性能が低下する。

[0034] 前記無機バインダとしては、特に限定されないが、ハニカム構造体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、ベントナイト、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。

[0035] 無機バインダの含有量は、ハニカムユニット１１中、５～３０質量％であることが好ましく、１０～２０質量％がより好ましい。ハニカムユニット１１中の無機バインダの含有量が５質量％未満であると、ハニカム構造体の強度が低下する。一方、ハニカム構造体中の無機バインダの含有量が３０質量％を超えると、ハニカム成形体を押出成形することが困難になる。

[0036] また、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。

[0037] 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、チタン酸化物、バナジウム酸化物、タングステン酸化物、無機バインダ、無機繊維、鱗片状物質、テトラポット状物質及び三次元針状物質の総質量に対して、１～１０％であることが好ましい。

[0038] 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。

[0039] 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、脂肪酸石鹸、ポリアルコール等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

[0040] 原料ペーストを調製する際には、混合混練することが好ましく、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。

[0041] 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する。

[0042] [焼成工程]

焼成工程においては、以上のようにして得られたハニカム成形体を焼成する。焼成工程においては、上述の通り、酸素濃度を２１％以上とし、かつ温度を４５０～６５０℃とする。当該酸素濃度は、Ｖをより均一に分散させることができ、ＮＯｘ浄化性能と熱耐久性を向上させることができるという観点から３０～５０％とすることが好ましく、３５～４５％がより好ましい。焼成工程において酸素濃度を上記範囲内として焼成するには、上記濃度の酸素ガスを含む混合ガスを任意の流量で焼成炉内に導入すればよい。当該混合ガス中の酸素以外の成分は特に限定はなく、例えば、窒素が挙げられる。

また、焼成温度は、上述の通り４５０～６５０℃であるが、５００～６００℃であることが好ましい。焼成温度が４５０℃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６５０℃

を超えると、焼結の進行によりTiO_2／V_2O_5／WO_3のＮＯｘ浄化性能が低下する。上記焼成温度に到達するまでの昇温速度としては、０．１～１０℃／分とすることが好ましい。

焼成時間は、焼成が完結するまでの時間を適宜設定すればよく、例えば、１～５時間とすることができる。

[0043] ［その他の工程］

以上の焼成工程の後に、外周コート層を形成する工程など、その他の工程を設けることができる。

外周コート層を形成する工程においては、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。

[0044] 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。

[0045] 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好ましい。

[0046] 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、炭化ケイ素粒子等の炭化物粒子、窒化ケイ素粒子、窒化ホウ素粒子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、熱伝導性に優れることから、炭化ケイ素粒子が好ましい。

[0047] 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、アルミナ繊維が好ましい。

[0048] 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いてもよい。

[0049] 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。

[0050] 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、造孔剤等をさらに含んでいてもよい。

[0051] 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好ましい。

[0052] 外周コート層用ペーストに含まれる造孔剤としては、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。

[0053] 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、円柱状のハニカム構造体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、脱脂することが好ましい。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。

[0054] 以上のようにして作製されるハニカムユニット１１は、気孔率が３０～６０％であることが好ましい。ハニカムユニット１１の気孔率が３０％未満であると、ハニカムユニット１１の隔壁１１ｂの内部まで排ガスが侵入しにくくなって、TiO_2／V_2O_5／WO_3触媒がＮＯｘ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１１の気孔率が６０％を超えると、ハニカムユニット１１の強度が不十分となる。

[0055] なお、ハニカムユニット１１の気孔率は、水銀圧入法を用いて測定することができる。

[0056] ハニカムユニット１１は、長手方向に垂直な断面の開口率が５０～７５％であることが好ましい。ハニカムユニット１１の長手方向に垂直な断面の開口率が５０％未満であると、TiO_2／V_2O_5／WO_3触媒がＮＯｘ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１１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１１の強度が不十分となる。

[0057] ハニカムユニット１１は、長手方向に垂直な断面の貫通孔１１ａの密度が３１～１５５個／cm^2であることが好ましい。ハニカムユニット１１の長手

方向に垂直な断面の貫通孔１１ａの密度が３１個／ｃｍ^{2}未満であると、ＴｉＯ$_2$／Ｖ$_2$Ｏ$_5$／ＷＯ$_3$触媒と排ガスが接触しにくくなって、ＮＯｘの浄化性能が低下する。一方、ハニカムユニット１１の長手方向に垂直な断面の貫通孔１１ａの密度が１５５個／ｃｍ^{2}を超えると、ハニカム構造体１０の圧力損失が増大する。

[0058] ハニカムユニット１１の隔壁１１ｂの厚さは、０．１～０．４ｍｍであることが好ましく、０．１～０．３ｍｍがより好ましい。ハニカムユニット１１の隔壁１１ｂの厚さが０．１ｍｍ未満であると、ハニカムユニット１１の強度が低下する。一方、ハニカムユニット１１の隔壁１１ｂの厚さが０．４ｍｍを超えると、ハニカムユニット１１の隔壁１１ｂの内部まで排ガスが侵入しにくくなって、ＴｉＯ$_2$／Ｖ$_2$Ｏ$_5$／ＷＯ$_3$触媒がＮＯｘの浄化に有効に利用されなくなる。

[0059] 外周コート層１２は、厚さが０．１～２．０ｍｍであることが好ましい。外周コート層１２の厚さが０．１ｍｍ未満であると、ハニカム構造体１０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１２の厚さが２．０ｍｍを超えると、ハニカム構造体１０の単位体積当たりのＴｉＯ$_2$／Ｖ$_2$Ｏ$_5$／ＷＯ$_3$触媒の含有量が低下して、ＮＯｘの浄化性能が低下する。

[0060] ハニカム構造体１０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。

[0061] 貫通孔１１ａ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。

[0062] 図３に、本発明のハニカム構造体を有する排ガス浄化装置の一例を示す。排ガス浄化装置１００は、ハニカム構体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、排ガスが流れる方向に対して、ハニカム構造体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（不図示）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ＴｉＯ$_2$／Ｖ$_2$Ｏ$_5$／ＷＯ$_3$触媒により、排ガス中に含まれるＮＯｘが還元される。

[0063] 分解してアンモニアを発生させる化合物としては、配管内で排ガスにより加熱されて、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、尿素水が好ましい。

[0064] 尿素水は、配管内で排ガスにより加熱されて、加水分解し、アンモニアが発生する。

[0065] 図４に、本発明のハニカム構造体の他の例を示す。なお、ハニカム構造体１０’は、複数の貫通孔１１ａが隔壁１１ｂを隔てて長手方向に並設されているハニカムユニット１１’（図５参照）が接着層１３を介して複数個接着されている以外は、ハニカム構造体１０と同一の構成である。

[0066] ハニカムユニット１１’は、長手方向に垂直な断面の断面積が１０～２００ｃｍ^{2}であることが好ましい。ハニカムユニット１１’の長手方向に垂直な断面の断面積が１０ｃｍ^{2}未満であると、ハニカム構造体１０’の圧力損失が増大する。一方、ハニカムユニット１１’の長手方向に垂直な断面の断面積が２００ｃｍ^{2}を超えると、ハニカムユニット１１’に発生する熱応力に対する強度が不十分になる。

[0067] なお、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。

[0068] 接着層１３は、厚さが０．５～２．０ｍｍであることが好ましい。接着層１３の厚さが０．５ｍｍ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２．０ｍｍを超えると、ハニカム構造体１０’の圧力損失が増大する。

[0069] 次に、ハニカム構造体１０’の製造方法の一例について説明する。まず、ハニカム構造体１０と同様にして、四角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’の両端面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’を順次接着させ、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。

[0070] 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。

[0071] 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好ましい。

[0072] 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、炭化ケイ素粒子等の炭化物粒子、窒化ケイ素粒子、窒化ホウ素粒子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、熱伝導性に優れることから、炭化ケイ素粒子が好ましい。

[0073] 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、アルミナ繊維が好ましい。

[0074] 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。

[0075] 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。

[0076] 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、造孔剤等をさらに含んでいてもよい。

[0077] 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好ましい。

[0078] 接着層用ペーストに含まれる造孔剤としては、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。

[0079] 次に、ハニカムユニット１１’の集合体を円柱状に切削加工した後、必要に応じて、研磨することにより、円柱状のハニカムユニット１１’の集合体を作

製する。

[0080] なお、ハニカムユニット１１’の集合体を円柱状に切削加工する代わりに、長手方向に垂直な断面が所定の形状に成形されているハニカムユニット１１’を接着させて、円柱状のハニカムユニット１１’の集合体を作製してもよい。このとき、ハニカムユニット１１’の長手方向に垂直な断面の形状は、中心角が９０°の扇形であることが好ましい。

[0081] 次に、円柱状のハニカムユニット１１’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。

[0082] 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、異なっていてもよい。

[0083] 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１１’の集合体を乾燥固化することにより、円柱状のハニカム構造体１０’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、脱脂することが好ましい。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。

[0084] なお、ハニカム構造体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。

実施例

[0085] 以下に、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0086] ［実施例１］

酸化チタン３９１０質量部、バナジウム原料としてメタバナジン酸アンモニウム２１０質量部、タングステン原料としてメタタングステン酸アンモニウム（５０％溶液）６７０質量部、アルミナバインダー３００質量部、ワラストナイトファイバー１７０質量部、成形助剤としてメチルセルロース３００質量部、成形潤滑剤としてソルビタントリオレエート８０質量部、ｐＨ調整剤としてジエタノールアミン１５０質量部、イオン交換水１７５０質量部を混合混練して、原料ペースト１を調製した。バナジウム原料中のバナジウ

ム原子、及びタングステン原料中のタングステン原子のモル比（Ｗ／Ｖ）は０．８０であった。

[0087] 次に、押出成形機を用いて、原料ペースト１を押出成形して、正四角柱状のハニカム成形体を作製した。そして、バッチマイクロ波乾燥機を用いてハニカム成形体を、乾燥圧力８６．７ｋＰａにて６分間で乾燥させた。次に、ハニカム成形体をガス流通炉に投入し、昇温速度５℃／分にて５５０℃まで昇温し、その温度を３時間保持して焼成し、ハニカム焼成体を作製した。なお、焼成時においては、酸素濃度２１％、窒素濃度７９％の混合ガスをガス流量２０Ｌ／分にて導入した。

ハニカムユニット１１’は、一辺が３５ｍｍ、長さが１５０ｍｍの正四角柱状であり、貫通孔１１ａの密度が６２個／ｃｍ^2、隔壁１１ｂの厚さが０．２８ｍｍであった。

[0088] 次に、平均繊維径が０．５μｍ、平均繊維長が１５μｍのアルミナ繊維を７６７部、シリカガラスを２５００部、カルボキシメチルセルロースを１７部、固形分３０質量％のシリカゾルを６００部、ポリビニルアルコールを１６７部、界面活性剤を１６７部及びアルミナバルーンを１７部、混合混練して、接着層用ペーストを作製した。

[0089] ハニカムユニット１１’の両端部を除く外周面に、接着層１３の厚さが２．０ｍｍになるように接着層用ペーストを塗布して、ハニカムユニット１１’を１６個接着させ、１５０℃で１０分間乾燥固化した。次に、ダイヤモンドカッターを用いて、長手方向に垂直な断面が略点対称になるように円柱状に切削加工して、ハニカムユニット１１’の集合体を作製した。

[0090] さらに、ハニカムユニット１１’の集合体の両端部を除く外周面に、外周コート層１２の厚さが１．０ｍｍになるように接着層用ペーストを塗布した後、マイクロ波乾燥機及び熱風乾燥機を用いて、接着層用ペーストを１５０℃で１０分間乾燥固化し、４００℃で２時間脱脂して、直径が１４３．８ｍｍ、長さが１５０ｍｍの円柱状のハニカム構造体１０’を作製した。

[0091] ［実施例２］

焼成時に導入する混合ガス中の酸素濃度を４０％（窒素濃度：６０％）としたこと以外は実施例１と同様にしてハニカム構造体１０’を作製した。

[0092] ［比較例１］

焼成時に導入する混合ガス中の酸素濃度を０％（窒素濃度：１００％）としたこと以外は実施例１と同様にしてハニカム構造体１０’を作製した。

[0093] ［比較例２］

焼成時に導入する混合ガス中の酸素濃度を２０％（空気中）としたこと以外は実施例１と同様にしてハニカム構造体１０’を作製した。

[0094] ［有効Ｖ量］

実施例１及び２、比較例１及び２で作製したハニカムユニットを粉砕して粉末状とし、以下の手順にてH_2－ＴＰＲ測定を行った。測定結果たる水素消費量の１／２を有効Ｖ量とした。結果を表１に示す。

（１）前処理として、Ｈｅを５０ｃｍ^3／分の流量で炉内に導入して、１００℃から昇温速度１０℃／分で５００℃まで昇温し、その温度を１時間保持した。次いで、１００℃まで降温した。

（２）次に、H_2：５．０４％、Ａｒ；９４．９６％の混合ガスを３０ｃｍ^3／分の流量で炉内に導入して、１００℃から昇温速度１０℃／分で７００℃まで昇温し、その温度を２０分間保持した。次いで、Ｈｅを５０ｃｍ^3／分の流量で炉内に導入して１００℃まで降温した。

[0095] ［ＮＯｘの浄化性能］

実施例１及び２、比較例１及び２で作製したハニカムユニットから、ダイヤモンドカッターを用いて、一辺が３０ｍｍ、長さが４０ｍｍの正四角柱状の試験片を切り出した。これらの試験片に、２００℃の模擬ガスを空間速度（ＳＶ）８００００／ｈｒで流しながら、触媒評価装置（堀場製作所社製、ＳＩＧＵ－２０００／ＭＥＸＡ－６０００ＦＴ）を用いて、試料から流出するＮＯｘの流出量を測定し、式

（ＮＯｘの流入量－ＮＯｘの流出量）／（ＮＯｘの流入量）×１００

で表されるＮＯｘの浄化率［％］を算出した。算出結果を表１に示す。なお

、模擬ガスの構成成分は、一酸化窒素３５０ｐｐｍ、アンモニア３５０ｐｐｍ、酸素１４％、水１０％、窒素（ｂａｌａｎｃｅ）である。

[0096] ［熱耐久性］

実施例１及び２、比較例１及び２で作製したハニカムユニットから、ダイヤモンドカッターを用いて、一辺が３０ｍｍ、長さが４０ｍｍの正四角柱状の試験片を切り出した。これらの試験片に、触媒耐久装置(堀場製作所社製、ＳＩＧＵ－１０００)を用いて５５０℃で１００時間熱処理をし、上記ＮＯｘ浄化率測定条件にて性能評価を実施した。

熱処理時の模擬ガス条件は酸素２０％、水１０％、窒素(ｂａｌａｎｃｅ)、流量１Ｌ/分である。

[0097] [表1]

	焼成時酸素濃度	有効V量[mmol]	NOxの浄化性能[%]	熱耐久後のNOx浄化性能[%]
実施例1	21%	0.3	67	58
実施例2	40%	0.34	71	63
比較例1	0%	0.27	62	53
比較例2	20%(空気中)	0.28	64	56

[0098] 表１より、実施例１及び２のハニカム構造体は、比較例１及びのハニカム構造体と比較して、有効Ｖ量が多く、熱耐久前後のＮＯｘ浄化性能がともに満足できる結果が得られたことが分かる。このことからも、本発明の製造方法により、有効Ｖ量を増加させることができ、ひいてはＮＯｘ浄化性能を向上させることができる。

符号の説明

[0099] １０、１０’　ハニカム構造体

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

請求の範囲

［請求項1］ チタン酸化物、バナジウム酸化物、タングステン酸化物及び無機バインダを少なくとも含み、長手方向に沿って、一方の端面から他方の端面に延伸する複数のセルが、セル壁によって区画された形状のハニカムユニットを備えたハニカム構造体の製造方法であって、

チタン酸化物、バナジウム原料、タングステン原料及び無機バインダを含む材料をハニカム状に成形し、ハニカム成形体を得る成形工程と、

前記ハニカム成形体を焼成する焼成工程と、を含み、

前記焼成工程において、酸素濃度を２１％以上とし、かつ温度を４５０～６５０℃とすることを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

［請求項2］ 前記焼成工程における酸素濃度を３０～５０％とすることを特徴とする請求項１に記載のハニカム構造体の製造方法。

［請求項3］ 前記バナジウム原料がメタバナジン酸アンモニウムであることを特徴とする請求項１又は２に記載のハニカム構造体の製造方法。

［請求項4］ 前記バナジウム原料中のバナジウム原子、及び前記タングステン原料中のタングステン原子のモル比（Ｗ／Ｖ）が０．８～１．２であることを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載のハニカム構造体の製造方法。

［請求項5］ 前記無機バインダが、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、ベントナイト及びベーマイトからなる群より選択される一種以上に含まれる固形分であることを特徴とする請求項１～４のいずれか１項に記載のハニカム構造体の製造方法。

［請求項6］ 前記成形工程において、無機繊維、鱗片状物質、テトラポット状物質及び三次元針状物質からなる群より選択される一種以上をさらに含む材料を用いて成形することを特徴とする請求項１～５のいずれか１項に記載のハニカム構造体の製造方法。

［請求項7］ 前記無機繊維は、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素、シリカアルミナ、ガラス、ワラストナイト、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であり、

前記鱗片状物質は、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であり、

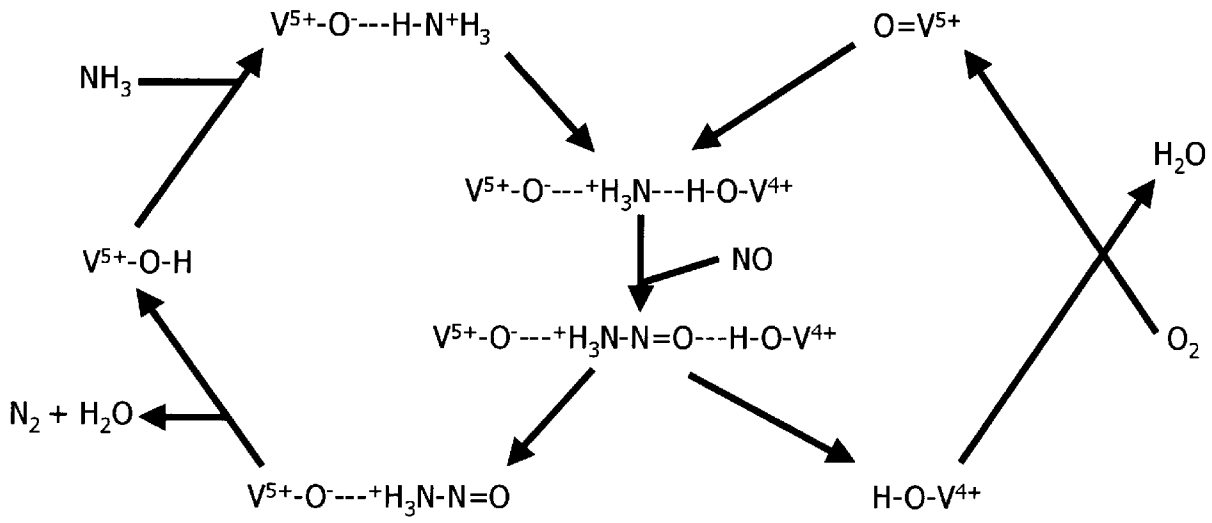
前記テトラポット状物質は、酸化亜鉛であり、

前記三次元針状物質は、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素、シリカアルミナ、ガラス、ワラストナイト、チタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウム及びベーマイトからなる群より選択される一種以上であることを特徴とする請求項６に記載のハニカム構造体の製造方法。

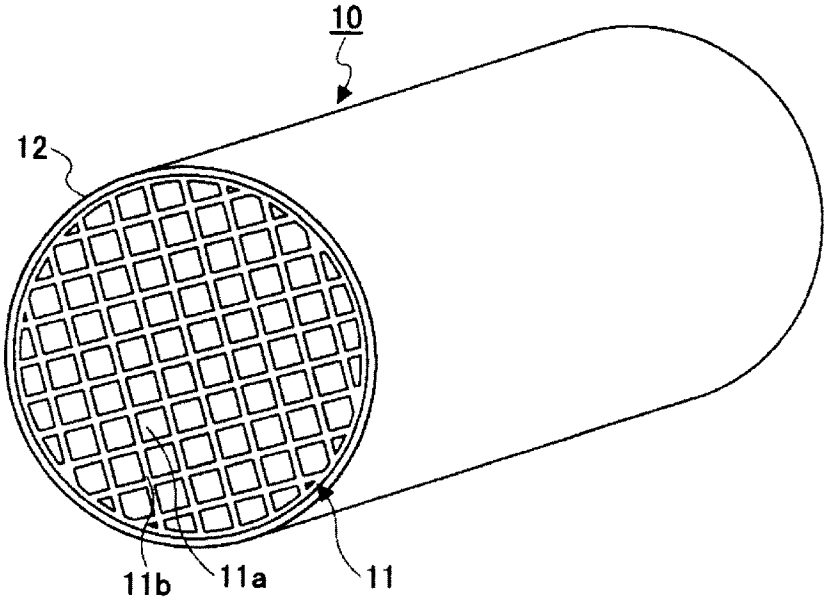
［請求項8］ 請求項１～７のいずれか１項に記載のハニカム構造体の製造方法により得られるハニカム構造体であって、

水素－昇温還元法（H_2－ＴＰＲ）によるハニカム構造体１ｇあたりのＶによる水素消費量が０．６ｍｍｏｌ以上であり、Ｗ／Ｖ添加量モル比が０．８～１．２であることを特徴とするハニカム構造体。

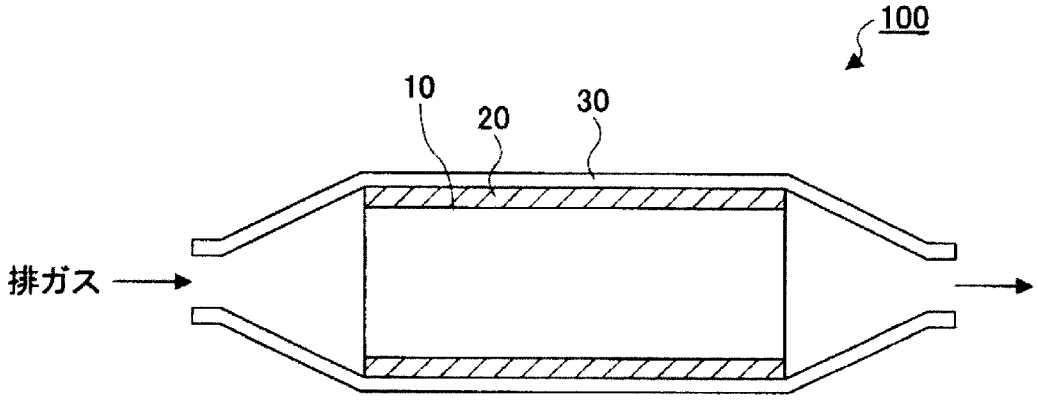
[図1]


V^{5+}-O^----H-N^+H_3
$O=V^{5+}$
NH_3
H_2O
V^{5+}-O^----^+H_3N---H-O-V^{4+}
V^{5+}-O-H
NO
V^{5+}-O^----^+H_3N-N=O---H-O-V^{4+}
O_2
$N_2 + H_2O$
V^{5+}-O^----^+H_3N-N=O
H-O-V^{4+}

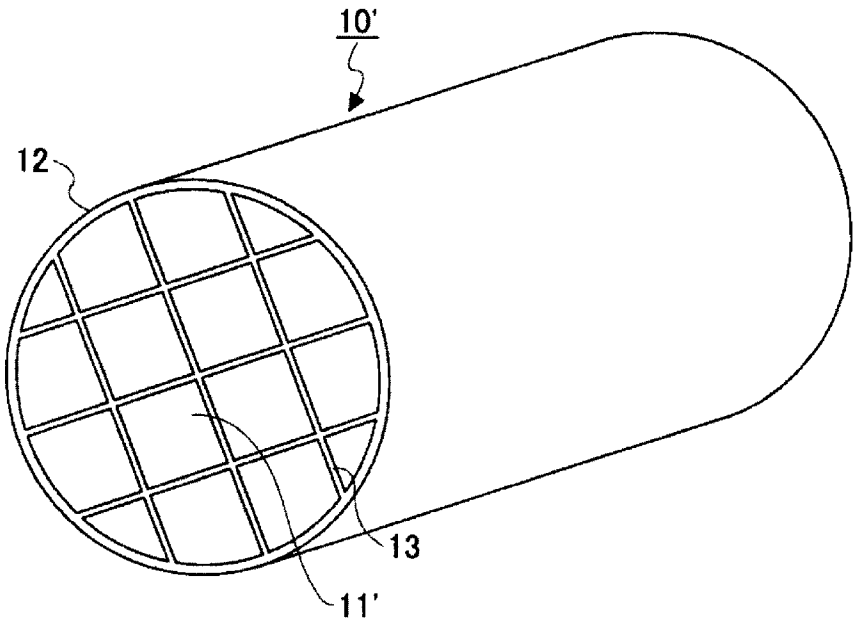
[図2]


10
12
11b
11a
11

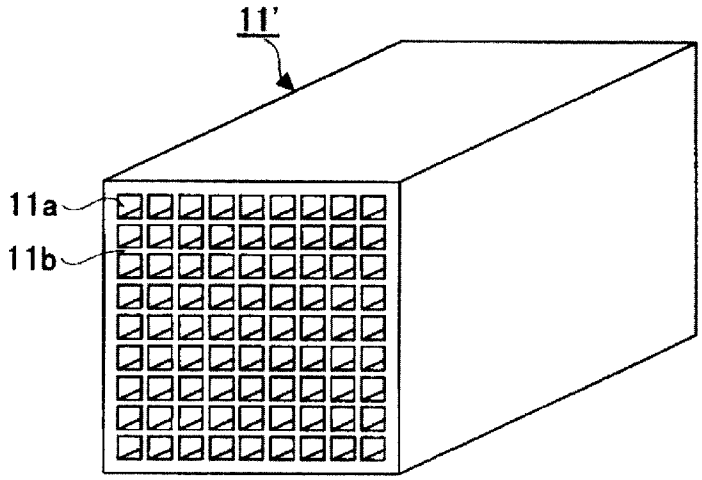
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/078943

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J23/30(2006.01)i, *B01J35/04*(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)
B01J23/30, B01J35/04

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
A	JP 2001-038206 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 13 February 2001 (13.02.2001), paragraphs [0001], [0029], [0030], [0033], [0053], [0055], [0060], [0068] (Family: none)	1-8
A	JP 2006-255641 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 28 September 2006 (28.09.2006), claims; paragraph [0019] (Family: none)	1-8
A	JP 05-000244 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 08 January 1993 (08.01.1993), paragraphs [0001], [0011], [0012] (Family: none)	1-8

☒ 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	Date of mailing of the international search report
29 January, 2013 (29.01.13)	12 February, 2013 (12.02.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/078943

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 02-290250 A (Degussa AG.), 30 November 1990 (30.11.1990), page 1, left column, lines 2 to 4; page 4, lower left column, lines 8 to 9; page 4, lower left column, line 19 to lower right column, line 2; page 6, upper right column, line 8 to lower left column, line 16 & US 5300472 A & US 5198403 A & EP 0385164 A2 & DE 3906136 C1	1-8
A	JP 2004-000943 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 08 January 2004 (08.01.2004), claims; paragraphs [0001], [0050] & CN 1451475 A & KR 10-2010-0039312 A	1-8
A	JP 2003-053147 A (NKK Corp.), 25 February 2003 (25.02.2003), claims; paragraphs [0001], [0025], [0036] (Family: none)	1-8
A	JP 2000-189756 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 11 July 2000 (11.07.2000), claims; paragraphs [0001], [0043] (Family: none)	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０７８９４３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J23/30(2006.01)i, B01J35/04(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.　B01J23/30, B01J35/04

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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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
A	JP 2001-038206 A (三菱重工業株式会社) 2001.02.13 【0001】、【0029】、【0030】、【0033】、【0053】、【0055】、【0060】、【0068】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2006-255641 A (株式会社日本触媒) 2006.09.28 特許請求の範囲、【0019】 (ファミリーなし)	1-8

☑　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 ２９．０１．２０１３	国際調査報告の発送日 １２．０２．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｇ　３７７３ 壺内　信吾 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
A	JP 05-000244 A (三菱重工業株式会社) 1993.01.08 【0001】、【0011】、【0012】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 02-290250 A (デグツサ・アクチエンゲゼルシヤフト) 1990.11.30 第 1 頁左欄第 2 行～4 行、第 4 頁左下欄第 8 行～9 行、第 4 頁左下欄第 19 行～右下欄第 2 行、第 6 頁右上欄第 8 行～左下欄第 16 行 & US 5300472 A & US 5198403 A & EP 0385164 A2 & DE 3906136 C1	1-8
A	JP 2004-000943 A (触媒化成工業株式会社) 2004.01.08 特許請求の範囲、【0001】、【0050】 & CN 1451475 A & KR 10-2010-0039312 A	1-8
A	JP 2003-053147 A (日本鋼管株式会社) 2003.02.25 特許請求の範囲、【0001】、【0025】、【0036】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2000-189756 A (三菱化学株式会社) 2000.07.11 特許請求の範囲、【0001】、【0043】 (ファミリーなし)	1-8