

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5919215号
(P5919215)

(45) 発行日 平成28年5月18日(2016.5.18)

(24) 登録日 平成28年4月15日(2016.4.15)

(51) Int.Cl.	F 1			
B 0 1 J 35/04	(2006.01)	B 0 1 J	35/04	3 0 1 P
B 0 1 J 29/85	(2006.01)	B 0 1 J	29/85	Z A B A
B 0 1 J 37/02	(2006.01)	B 0 1 J	37/02	3 0 1 L
B 0 1 J 35/10	(2006.01)	B 0 1 J	35/10	3 0 1 F
B 0 1 D 53/86	(2006.01)	B 0 1 J	35/10	3 0 1 J

請求項の数 4 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-73191 (P2013-73191)	(73) 特許権者	000004064 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(22) 出願日	平成25年3月29日(2013.3.29)	(74) 代理人	100088616 弁理士 渡邊 一平
(65) 公開番号	特開2014-195784 (P2014-195784A)	(74) 代理人	100089347 弁理士 木川 幸治
(43) 公開日	平成26年10月16日(2014.10.16)	(74) 代理人	100154379 弁理士 佐藤 博幸
審査請求日	平成26年9月17日(2014.9.17)	(74) 代理人	100154829 弁理士 小池 成
		(72) 発明者	末信 宏之 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ハニカム触媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

N O_x の選択的触媒還元に使用可能なハニカム触媒体であって、一方の端面である第1端面から他方の端面である第2端面まで延びる流体の流路となる複数のセルを区画形成する隔壁を有するハニカム構造部を備え、

前記隔壁は、ゼオライトを50～90質量%含む基部層と、該基部層の表面を厚さ1～50μmにて被覆する、500以下で消失しない無機バインダを1～30質量%含むコート層を有し、

前記コート層は、バナジア1～5質量%とチタニアとを含むコート層(A)である、または、バナジア1～5質量%とチタニアおよび酸化タンクステンの複合酸化物とを含むコート層(B)であるハニカム触媒体。

【請求項 2】

前記ハニカム構造部における有効GSA(幾何学的表面積)が10～50cm²/cm³である請求項1に記載のハニカム触媒体。

【請求項 3】

ハニカム構造部に含まれる前記ゼオライトの質量と前記コート層(A)における前記バナジアの質量および前記チタニアの質量の合計との比(ゼオライトの質量:バナジアの質量およびチタニアの質量の合計)が99:1～60:40である、または、前記ハニカム構造部に含まれる前記ゼオライトの質量と前記コート層(B)における前記バナジアの質量、前記チタニアの質量、および前記酸化タンクステンの質量の合計との比(ゼオライト

10

20

の質量：バナジアの質量、チタニアの質量、および酸化タンゲステンの質量の合計）が 9
9 : 1 ~ 6 0 : 4 0 である請求項 1 または 2 に記載のハニカム触媒体。

【請求項 4】

前記ハニカム構造部の 4 0 ~ 8 0 0 における熱膨張係数が 1 . 0 p p m / K 以下である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のハニカム触媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、ハニカム触媒体に関する。さらに詳しくは、NO_x の選択的触媒還元 (SCR) に使用可能なゼオライトおよびバナジアを担持するハニカム触媒体に関する。

10

【背景技術】

【0 0 0 2】

自動車のエンジンなどの内燃機関から排出される排気ガスには、一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC)、窒素酸化物 (NO_x) などの有害物質が含まれている。こうした有害物質を低減し、排ガスを浄化する際には、触媒反応が広く用いられている。ガソリンエンジンでは空気と燃料の混合比 (空燃比) を理論空燃比に維持し、排気ガス中の CO・HC・NO_x を白金・ロジウム等の貴金属触媒に接触させて、無害な CO₂・H₂O・N₂ に変換する三元触媒が一般に用いられている。

【0 0 0 3】

ディーゼルエンジンでは一般に燃料に対して空気量が過剰であるために空燃比を理論空燃比に維持できないため、三元触媒を使用することは出来ない。CO と HC には、過剰空気中の O₂ と反応させて無害な CO₂・H₂O に変換する酸化触媒を使用できるが、ディーゼルエンジンの酸素過剰な排気ガス雰囲気では NO_x を N₂ に還元することが出来ない。そのため、ディーゼルエンジンの NO_x 対策が大きな課題になっている。

20

【0 0 0 4】

酸素過剰な雰囲気中で NO_x を還元する技術として選択的触媒還元 (SCR) が挙げられる。選択的触媒還元 (SCR) は、アンモニア (NH₃) と NO_x を反応させることにより N₂ と H₂O に変換する技術であり、従来、火力発電所等の排気ガス処理システムとして用いられてきた。近年、同技術の車載用ディーゼルエンジンへの応用が進められている。ただし、NH₃ を車両に積むのは危険なので尿素水をタンクに入れて搭載し、これを排気中に噴射することにより高温下で加水分解させ NH₃ ガスを得て、この NH₃ により NO_x を還元している。

30

【0 0 0 5】

火力発電所等の排気ガス処理システムでは、NH₃ と NO_x を反応させるためにチタニア・バナジア触媒を用いている。チタニア・バナジア触媒としては、チタニア・バナジアを上記の三元触媒や酸化触媒と同様にセラミックハニカム担体に担持したもの (コートタイプ) と、チタニア・バナジア自体をハニカム構造に成形したもの (ソリッドタイプ) の 2 種類がある。近年では、ほとんどがソリッドタイプになっている。火力発電所等の排気ガス処理システムで用いるものと同じ触媒を、車載用ディーゼルエンジンに適用することは可能ではある。しかし、高い効率で NH₃ 処理を行うためにはチタニア・バナジア触媒は大きな体積を必要とする。そのため、チタニア・バナジア触媒を車載用とするには問題がある。そこで、車載用として小型化が可能な、より効率の高い触媒が求められる。

40

【0 0 0 6】

チタニア・バナジア触媒より効率の高い触媒として金属置換ゼオライト (例えば、銅イオン交換ゼオライト、鉄イオン交換ゼオライト) が挙げられる。金属置換ゼオライト触媒のタイプとしては、チタニア・バナジア触媒と同様に、コートタイプとソリッドタイプがある。車載用の触媒は、耐熱性を有するクッション材を介して金属容器内に固定される。触媒は車両の振動で移動しないように圧縮力を加えて摩擦力で保持する。そのため、触媒には、圧縮力に耐えるだけの機械的強度が必要である。コートタイプ (ゼオライトを担持したハニカム触媒体) では、セラミックハニカム担体が機械的強度を有するので強度上の

50

問題は少ない。ソリッドタイプ(ゼオライト構造体)では、ゼオライトでハニカム構造を形成する必要がある。そのため、ソリッドタイプでは、ゼオライト粒子同士を結合させるための無機結合材や強度を維持するために、ゼオライトに骨材やファイバーを加える必要がある(例えば、特許文献1、2)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2012-213755号公報

【特許文献2】特開2011-207749号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ところが、上述のゼオライトを担持したハニカム触媒体およびゼオライト構造体では、ゼオライトが排ガス中に含まれる硫黄と反応して劣化し易いという問題がある。さらに、上述のゼオライトを担持したハニカム触媒体およびゼオライト構造体では、ゼオライトが吸水性の高い性質であることから、吸水による膨張と水の脱離による収縮とを繰り返し、割れやすいという問題がある。

【0009】

上記の問題に鑑みて、本発明の目的は、ゼオライトを触媒として含みかつゼオライトの硫黄による劣化やゼオライトの水の吸収と脱離による破損を抑制することが可能なハニカム触媒体を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、以下に示すハニカム触媒体である。

【0011】

[1] N O_xの選択的触媒還元に使用可能なハニカム触媒体であって、一方の端面である第1端面から他方の端面である第2端面まで延びる流体の流路となる複数のセルを区画形成する隔壁を有するハニカム構造部を備え、前記隔壁は、ゼオライトを50～90質量%含む基部層と、該基部層の表面を厚さ1～50μmにて被覆する、500以下で消失しない無機バインダを1～30質量%含むコート層を有し、前記コート層は、バナジア1～5質量%とチタニアとを含むコート層(A)である、または、バナジア1～5質量%とチタニアおよび酸化タンクスチタンの複合酸化物とを含むコート層(B)であるハニカム触媒体。

30

【0013】

[2] 前記ハニカム構造部における有効GSA(幾何学的表面積)が10～50cm²/cm³である前記[1]に記載のハニカム触媒体。

【0014】

[3] ハニカム構造部に含まれる前記ゼオライトの質量と前記コート層(A)における前記バナジアの質量および前記チタニアの質量の合計との比(ゼオライトの質量:バナジアの質量およびチタニアの質量の合計)が99:1～60:40である、または、前記ハニカム構造部に含まれる前記ゼオライトの質量と前記コート層(B)における前記バナジアの質量、前記チタニアの質量、および前記酸化タンクスチタンの質量の合計との比(ゼオライトの質量:バナジアの質量、チタニアの質量、および酸化タンクスチタンの質量の合計)が99:1～60:40である前記[1]または[2]に記載のハニカム触媒体。

40

【0015】

[4] 前記ハニカム構造部の40～800における熱膨張係数が1.0ppm/K以下である前記[1]～[3]のいずれかに記載のハニカム触媒体。

【発明の効果】

【0017】

本発明のハニカム触媒体によれば、ゼオライトを含む隔壁の表面がバナジアを含むコ-

50

ト層で覆われていることにより、ゼオライトの硫黄による劣化やゼオライトの水の吸収と脱離による破損を抑制することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明の一実施形態（または他の実施形態）のハニカム触媒体を第1端面の側からみた模式的な斜視図である。

【図2】本発明の一実施形態のハニカム触媒体におけるセルの延びる方向に平行な断面の一部分の模式図である。

【図3】本発明の一実施形態のハニカム触媒体の隔壁の断面を拡大して表した模式図である。

10

【図4】本発明の他の実施形態のハニカム触媒体の隔壁の断面を拡大して表した模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、図面を参照しつつ本発明の実施の形態について説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲を逸脱しない限りにおいて、変更、修正、改良を加え得るものである。

【0020】

1. ハニカム触媒体の第1態様：

図1～図3に示されているように、本実施形態（第1態様）のハニカム触媒体50は、ハニカム構造部10を備える。ハニカム構造部10は、一方の端面である第1端面3から他方の端面である第2端面5まで延びる流体の流路となる複数のセル7を区画形成する隔壁9を有する。隔壁9は、ゼオライトを50～90質量%含む基部層11と、該基部層11の表面を厚さ1～50μmにて被覆するコート層15とを有する。コート層15は、バナジア1～5質量%とチタニアとを含むコート層（A）である、または、バナジア1～5質量%とチタニアおよび酸化タンゲステンの複合酸化物とを含むコート層（B）である。なお、図1は、本発明の一実施形態（第1態様）のハニカム触媒体50を第1端面3の側からみた模式的な斜視図である。図2は、本発明の一実施形態のハニカム触媒体50におけるセル7の延びる方向（以下、「Z方向」と簡略）に平行な断面の一部分の模式図である。図3は、本発明の一実施形態のハニカム触媒体50の隔壁9の断面を拡大して表した模式図である。

20

【0021】

ハニカム触媒体50によれば、ゼオライトを含む基部層11をバナジアを含むコート層15が被覆していることにより、硫黄や水が基部層11に含まれているゼオライトと接触しにくくなり、その結果、基部層11の劣化や破損を抑制することが可能になる。詳しく述べると、バナジアを含むコート層15の働きにより、基部層11に含まれているゼオライトが硫黄と接触して劣化してしまうことが抑制される。また、バナジアを含むコート層15の働きにより、基部層11に含まれているゼオライトが水と接触して水を吸収および脱離することが抑制される。その結果、水の吸収・離脱によるゼオライトの膨張と収縮が抑制され、ひいては基部層11の破損が抑制される。

30

【0022】

ハニカム触媒体50の基部層11は、通常、ゼオライトを50～90質量%含む。基部層11に含まれるゼオライトが50質量%未満の場合には、ゼオライトによる触媒性能に劣る恐れがある。基部層11に含まれるゼオライトが90質量%超の場合には、隔壁9の強度が低下してしまう恐れがある。基部層11に含まれるゼオライトは、55～90質量%であることが好ましく、特に、60～85質量%であることがより好ましい。

40

【0023】

基部層11に含まれているゼオライトは、金属イオンによりイオン交換されたものであり、金属イオンを保有するものであることが好ましい。ゼオライトが有する金属イオンは、鉄イオン、銅イオンおよび銀イオンからなる群から選択される少なくとも一種であるこ

50

とが好ましい。更に、NO_x浄化を目的とする場合には、金属イオンが、少なくとも鉄イオンおよび銅イオンを含むことが好ましい。炭化水素の吸着を目的とする場合には、金属イオンが、少なくとも銀イオンおよび銅イオンを含むことが好ましい。

【0024】

基部層11に含まれているゼオライトの種類としては、ZSM-5、-ゼオライト、SAP034、シャバサイト、フェリエライト等を挙げることができる。これらの中でも、良好な浄化性能ならびに良好な吸着性能を有することより、シャバサイト及び-ゼオライトが好ましい。

【0025】

ハニカム触媒体50のコート層15は、通常、バナジアを1～5質量%含む。コート層15に含まれるバナジアが1質量%未満の場合には、NO_x浄化性能に劣る恐れがある。コート層15に含まれるバナジアが5質量%超の場合には、SO₂の酸化が促進されSO₃の生成量が増加し、NH₃との反応生成物である硫酸アンモニウム塩が触媒細孔を閉塞するため、NO_x浄化性能に劣る恐れがある。コート層15に含まれるバナジアは、1.5～4.5質量%であることが好ましく、特に、2.0～4.0質量%であることがより好ましい。

【0026】

ハニカム触媒体50のコート層15の厚さは、通常、1～50μmである。コート層15の厚さが1μm未満の場合には、硫黄や水が基部層11に接触することを抑制する作用に劣る恐れがある。コート層15の厚さが50μm超の場合には、圧力損失が増大してしまう恐れがある。コート層15の厚さは、3～45μmであることが好ましく、さらに、5～40μmであることがより好ましく、特に、7～35μmであることが最も好ましい。「コート層15の厚さ」は、ハニカム触媒体50のZ方向に垂直な断面におけるコート層15の幅のことを意味する。

【0027】

コート層15は上述の「コート層(A)」である場合、チタニア粒子と、その表面に付着するバナジア粒子とを有する「複合粒子(i)」を含有している。コート層15が複合粒子(i)を含有することにより、NO_x浄化性能に優れる。

【0028】

上述の「複合粒子(i)」に含まれるチタニア粒子の平均粒子径は、0.1～5μmであることが好ましい。「複合粒子(i)」に含まれるチタニア粒子の平均粒子径が0.1μm未満である場合には、焼結による比表面積低下によりNO_x浄化性能に劣る恐れがある。「複合粒子(i)」に含まれるチタニア粒子の平均粒子径が5μm超である場合には、NO_x浄化性能に劣る恐れがある。さらに、「複合粒子(i)」に含まれるチタニア粒子の平均粒子径は、0.2～4μmであることがより好ましく、特に、0.3～3μmであることが最も好ましい。

【0029】

上記の「複合粒子(i)」における「チタニアの質量とバナジアの質量との比の値」(チタニアの質量/バナジアの質量)は、19～99であることが好ましい。上記の「チタニアの質量とバナジア粒子の質量との比の値」が19未満である場合、SO₂の酸化が促進されSO₃の生成量が増加し、NH₃との反応生成物である硫酸アンモニウム塩が触媒細孔を閉塞するため、NO_x浄化性能に劣る恐れがある。上記の「チタニアの質量とバナジアの質量との比の値」が99超である場合、NO_x浄化性能に劣る恐れがある。さらに、上記の「チタニアの質量とバナジアの質量との比の値」は、21～66であることがより好ましく、特に、24～49であることが最も好ましい。

【0030】

コート層15が上述の「コート層(B)」である場合、チタニアおよび酸化タンゲステンの「複合酸化物粒子」と、その表面に付着するバナジア粒子とを有する「複合粒子(ii)」を含有している。コート層15が複合粒子(ii)を含有することにより、NO_x浄化性能に優れる。

10

20

30

40

50

【0031】

上述の「複合酸化物粒子」の平均粒子径は、0.1～5μmであることが好ましい。「複合酸化物粒子」の平均粒子径が0.1μm未満である場合には、焼結による比表面積低下によりNOx浄化性能に劣る恐れがある。「複合酸化物粒子」の平均粒子径が5μm超である場合には、NOx浄化性能に劣る恐れがある。さらに、「複合酸化物粒子」の平均粒子径は、0.2～4μmであることがより好ましく、特に、0.3～3μmであることが最も好ましい。

【0032】

上記の「複合粒子(i i)」における「複合酸化物の質量とバナジアの質量との比の値」(複合酸化物の質量/バナジアの質量)は、19～99であることが好ましい。上記の「複合酸化物の質量とバナジアの質量との比の値」が19未満である場合、SO₂の酸化が促進されSO₃の生成量が増加し、NH₃との反応生成物である硫酸アンモニウム塩が触媒細孔を閉塞するため、NOx浄化性能に劣る恐れがある。上記の「複合酸化物の質量とバナジアの質量との比の値」が99超である場合、NOx浄化性能に劣る恐れがある。さらに、上記の「複合酸化物の質量とバナジアの質量との比の値」は、21～66であることがより好ましく、特に、24～49であることが最も好ましい。

10

【0033】

また、ハニカム構造部10における有効GSA(幾何学的表面積)が10～50cm²/cm³であることが好ましい。有効GSA(幾何学的表面積)が10cm²/cm³未満である場合、排ガスと触媒との接触頻度が低下し、触媒による浄化性能が劣る。有効GSA(幾何学的表面積)が50cm²/cm³超である場合、圧力損失が増大してしまう恐れがある。さらに、ハニカム構造部10における有効GSA(幾何学的表面積)は、15～45cm²/cm³であることがより好ましく、特に、20～40cm²/cm³であることが最も好ましい。

20

【0034】

コート層15がコート層(A)である場合、ハニカム構造部10に含まれる「ゼオライトの質量とコート層(A)におけるバナジアの質量およびチタニアの質量の合計との比」(ゼオライトの質量:バナジアの質量およびチタニアの質量の合計)が99:1～60:40であることが好ましい。「ゼオライトの質量とコート層(A)におけるバナジアの質量およびチタニアの質量の合計との比」が99:1～60:40である場合、NOx浄化性能に優れる。さらに、「ゼオライトの質量とコート層(A)におけるバナジアの質量およびチタニアの質量の合計との比」は、95:5～65:35であることがより好ましく、特に、90:10～70:30であることが最も好ましい。

30

【0035】

また、コート層15がコート層(B)である場合、ハニカム構造部10に含まれる「ゼオライトの質量とコート層(B)におけるバナジアの質量、チタニアの質量、および酸化タンクステンの質量の合計との比」(ゼオライトの質量:バナジアの質量、チタニアの質量、および酸化タンクステンの質量の合計)が99:1～60:40であることが好ましい。「ゼオライトの質量とコート層(B)におけるバナジアの質量、チタニアの質量、および酸化タンクステンの質量の合計との比」が99:1～60:40である場合、NOx浄化性能に優れる。さらに、「ゼオライトの質量とコート層(B)におけるバナジアの質量、チタニアの質量、および酸化タンクステンの質量の合計との比」は、95:5～65:35であることがより好ましく、特に、90:10～70:30であることが最も好ましい。

40

【0036】

ハニカム構造部10の40～800における熱膨張係数が1.0ppm/K以下であることが好ましい。ハニカム構造部10の40～800における熱膨張係数が1.0ppm/K以下である場合、耐熱衝撃性に優れる。さらに、ハニカム構造部10の40～800における熱膨張係数が0.8ppm/K以下であることがより好ましく、特に、0.6ppm/K以下であることが最も好ましい。

50

【0037】

コート層15は、500以下で消失しない無機バインダを1～30質量%含むことが好ましい。コート層15が上記の無機バインダを1～30質量%含む場合、コート層15の構造的強度が高まる。コート層15が上記の無機バインダを1質量%未満含む場合には、耐剥離強度に劣る恐れがある。コート層15が上記の無機バインダを30質量%超含む場合には、NO_x浄化性能に劣る恐れがある。さらに、コート層15は、500以下で消失しない無機バインダを3～25質量%含むことがより好ましく、特に、5～20質量%含むことが最も好ましい。

【0038】

本明細書において「500以下で消失しない無機バインダ」とは、500において燃焼して消失しないという性質を有する無機バインダのことをいう。

【0039】

「500で消失しない無機バインダ」としては、アルミニナゾル、モンモリロナイト、ペーマイト、ガンマアルミナ、アタパルジヤイトなどを挙げることができる。

【0040】

以下、ハニカム触媒体50における「その他の特徴」を説明する。

【0041】

また、基部層11の気孔率は、20～70%であることが好ましく、40～60%であることが更に好ましい。基部層11の気孔率が20%より小さいと、排ガスが基部層11内に入り込み難くなり、浄化率が低下することがある。基部層11の気孔率が70%より大きいと、ハニカム構造部10が強度低下することがある。基部層11の気孔率は、水銀ポロシメーターを用い、水銀圧入法によって測定した値である。

【0042】

ハニカム構造部10は、Z方向に直交する断面における面積が、300～200000mm²であることが好ましい。300mm²より小さいと、排ガスを処理することができる隔壁9の面積が小さくなることがあるのに加えて、圧力損失が高くなることがある。200000mm²より大きいと、ハニカム構造部10の強度が低下することがある。

【0043】

尚、上記基部層11の気孔率は、ゼオライト結晶粒子間に形成されている細孔（マクロ細孔）及び無機バインダが有する細孔（メソ細孔）を対象とした気孔率であり、ゼオライト結晶に結晶構造上形成されている細孔（ミクロ細孔）は対象とされていない。ここで、ゼオライト結晶に結晶構造上形成されている細孔（ミクロ細孔）は、ゼオライトの種類に固有のものであり、例えば、ZSM-5の場合、酸素10員環の細孔を有し、細孔径が約5～6である。また、-ゼオライトの場合、酸素12員環の細孔を有し、細孔径が約5～7.5である。

【0044】

隔壁9の厚さは、50μm～1mmであることが好ましく、100μm～500μmであることが更に好ましい。隔壁9が50μmより薄いと、ハニカム構造部10の強度が低下することがある。隔壁9が1mmより厚いと、ハニカム構造部10に排ガスが流通するときの圧力損失が大きくなることがある。「隔壁9の厚さ」は、ハニカム触媒体50のZ方向に垂直な断面における隔壁9の幅のことを意味する。

【0045】

ハニカム構造部10のセル密度は、特に制限されないが、7～235セル/cm²であることが好ましく、31～186セル/cm²であることが更に好ましい。ハニカム構造部10のセル密度が235セル/cm²より大きいと、ハニカム構造部10に排ガスが流通するときの圧力損失が大きくなることがある。ハニカム構造部10のセル密度が7セル/cm²より小さいと、排ガス浄化処理を行う面積が小さくなることがある。

【0046】

Z方向に直交する断面におけるセル7の形状としては、特に制限はなく、例えば、三角形、四角形、六角形、八角形、円形、あるいはこれらの形状の組合せを挙げることができ

10

20

30

40

50

る。

【0047】

ハニカム触媒体50の全体の形状は特に限定されず、例えば、円筒形状、底面がオーバル形状の筒状、等所望の形状とすることができる。また、ハニカム触媒体50の大きさは、例えば、円筒形状の場合、底面の直径が20～500mmであることが好ましく、70～300mmであることが更に好ましい。また、ハニカム触媒体50のZ方向の長さは、10～500mmであることが好ましく、30～300mmであることが更に好ましい。

【0048】

また、ハニカム触媒体50は、図1に示すように、ハニカム構造部10の外周を取り囲むように配設された外周壁17を備えることが好ましい。外周壁17の材質は、必ずしも基部層11と同じ材質である必要は無いが、主として基部層11と同じ材料を含有するか、主として基部層11と同等の物性を有する材料を含有することが好ましい。更に、基部層11と外周壁17とが同じ材料を含有するものであることが好ましい。これは、外周壁17の材質が耐熱性や熱膨張係数等の物性の観点で大きく異なると基部層11の破損等の問題が生じる場合があるからである。

【0049】

外周壁17は、押出成形により、隔壁9と一体的に形成されたものであっても、成形後に成形体の外周部を所望形状に加工し、加工後の成形体の外周部にコーティングすることにより作られるものであっても良い。

【0050】

また、外周壁17の厚さは、10mm以下であることが好ましい。外周壁17の厚さが10mmより厚いと、排ガス浄化処理を行う面積が小さくなることがある。

【0051】

2. 第1態様のハニカム触媒体の製造方法：

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

【0052】

以下に、本実施形態のハニカム触媒体の製造方法について更に詳細に説明する。

【0053】

2-1. 成形工程：

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

【0054】

ゼオライト粉末に、金属イオンでイオン交換する処理を施す方法としては、以下の方法を挙げることができる。イオン交換する金属イオンを含有するイオン交換用溶液（金属イオン含有溶液）を調製する。例えば、銀イオンでイオン交換する場合には、硝酸銀または酢酸銀の水溶液を調製する。また、銅イオンでイオン交換する場合には、酢酸銅、硫酸銅又は硝酸銅の水溶液を調製する。また、鉄イオンでイオン交換する場合には、硫酸鉄または酢酸鉄の水溶液を調製する。イオン交換用溶液の濃度は、0.05～0.5（モル/リットル）が好ましい。そして、イオン交換用溶液にゼオライト粉末を浸漬する。浸漬時間は、イオン交換させたい金属イオンの量などに応じて適宜決定することができる。そして、イオン交換用溶液を、ゼオライト粉末を捕集することができる金属製または樹脂製の網

10

20

30

40

50

を用いて濾過することにより、ゼオライト粉末とイオン交換水とを分離する。そして、分離されたゼオライト粉末を乾燥し、その後に仮焼を行うことによりイオン交換したゼオライト粉末を得ることが好ましい。乾燥条件は、80～150で、1～10時間が好ましい。仮焼の条件は、400～600で、1～10時間が好ましい。

【0055】

ゼオライト粉末が有する金属イオンは、鉄イオン、銅イオンおよび銀イオンからなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましい。更にNO_x浄化を目的とする場合には、金属イオンが、少なくとも鉄イオンおよび銅イオンを含むことが好ましく、炭化水素の吸着を目的とする場合には、金属イオンが、少なくとも銀イオンおよび銅イオンを含むことが好ましい。そのため、ゼオライト粉末を金属イオンによりイオン交換処理する際の金属イオンを、上記のような目的に合わせて、適宜選択することができる。

10

【0056】

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

【0057】

ゼオライト粉末（イオン交換される前のゼオライト粉末）の種類としては、ZSM-5の粉末、-ゼオライトの粉末、SAPo-34の粉末、シャバサイトの粉末、フェリエライトの粉末などを挙げることができる。これらの中でも、良好な浄化性能ならびに良好な吸着性能を有することより、シャバサイトの粉末および-ゼオライトの粉末が好ましい。ゼオライト粉末の平均粒子径は、通常、1～20μmであり、さらに、3～15μmであることが好ましい。ゼオライト粉末の平均粒子径が1μmより小さいと、ゼオライト粒子間に形成される細孔の大きさが小さくなるため、得られたゼオライト構造体の排ガス浄化効率が低下するため好ましくない。ゼオライト粉末の平均粒子径が20μmより大きいと、ゼオライト粒子間に形成される細孔が大きくなるため、ハニカム触媒体の強度が低下するため好ましくない。

20

【0058】

ゼオライト粉末の平均粒子径は、レーザー回折の方法で測定した値である。

【0059】

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

30

【0060】

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

40

【0061】

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

【0062】

成形原料中の水の含有量は、イオン交換ゼオライト粉末100質量部に対して、30～70質量部が好ましい。成形原料中の水の含有量が上記の範囲の場合には、成形性と保形

50

性に優れる。

【0063】

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

【0064】

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

10

【0065】

次に、成形原料を混練して柱状の成形体を形成する。成形原料を混練して柱状の成形体を形成する方法としては特に制限はなく、例えば、ニーダー、真空土練機などを用いる方法を挙げることができる。

【0066】

次に、柱状の成形体を押出成形して、ハニカム形状の成形体を形成する。ハニカム形状の成形体は、流体の流路となる一方の端面である第1端面から他方の端面である第2端面まで延びる複数のセルを区画形成する隔壁を備えるものである。押出成形に際しては、所望の全体形状、セル形状、隔壁厚さ、セル密度等を有する口金を用いることが好ましい。口金の材質としては、摩耗し難い金属が好ましい。

20

【0067】

2-2. 焼成工程：

次に、得られたハニカム形状の成形体を焼成するが、得られたハニカム形状の成形体を焼成する前に、乾燥を行うことが好ましい（乾燥工程）。乾燥の方法は特に限定されず、例えば、マイクロ波加熱乾燥、高周波誘電加熱乾燥等の電磁波加熱方式と、熱風乾燥、過熱水蒸気乾燥等の外部加熱方式とを挙げができる。これらの中でも、成形体全体を迅速かつ均一に、クラックが生じないように乾燥することができる点で、電磁波加熱方式で一定量の水分を乾燥させた後、残りの水分を外部加熱方式により乾燥させることが好ましい。

30

【0068】

また、ハニカム形状の成形体を焼成（本焼成）する前には、そのハニカム形状の成形体を仮焼することが好ましい（仮焼工程）。仮焼は、脱脂のために行うものであり、その方法は、特に限定されるものではなく、有機物（成形バインダ等）を除去することができればよい。仮焼の条件としては、酸化雰囲気において、200～1000程度で、3～100時間程度加熱することが好ましい。

【0069】

次に、ハニカム形状の成形体を焼成して、ハニカム焼成体を得る（焼成工程）。焼成の方法は特に限定されず、電気炉、ガス炉等を用いて焼成することができる。焼成条件は、大気雰囲気において、500～900で、1～10時間加熱することが好ましい。

40

【0070】

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

【0071】

2-3. コート層形成工程：

コート層形成工程は、コート層（A）を形成する場合には、例えば、次のような工程であってもよい。まず、チタニア（ TiO_2 ）としてCristal Global社製のDT-51（商品名）を使用することが可能である。これに触媒焼付け後のバナジアが V_2O_5 換算で2～3質量%となるようにメタバナジン酸アンモニウムとモノエタノールア

50

ミン、無機バインダとしてガンマアルミナを加え、更に分散剤、水を加え触媒スラリーとし、上述のハニカム焼成体の隔壁（基部層）に担持させるとよい。乾燥後、500で2時間の条件で焼付けを行うことにより、コート層を形成することができる。

【0072】

また、コート層（B）を形成する場合には、例えば、次のような工程であってもよい。まず、チタニア（ TiO_2 ）と酸化タンゲステン（ WO_3 ）の混合酸化物としてCristal Global社製のDT-52（商品名）を使用することが可能である。これに触媒焼付け後のバナジアが V_2O_5 換算で2～3質量%となるようにメタバナジン酸アンモニウムとモノエタノールアミン、無機バインダとしてガンマアルミナを加え、更に分散剤、水を加え触媒スラリーとし、上述のハニカム焼成体の隔壁（基部層）に担持させるとよい。乾燥後、500で2時間の条件で焼付けを行うことにより、コート層を形成することができる。

10

【0073】

3. ハニカム触媒体の第2態様：

図1および図4に示されているように、本実施形態（第2態様）のハニカム触媒体55は、一方の端面である第1端面3から他方の端面である第2端面5まで延びる流体の流路となるセルを区画形成する隔壁21を有するハニカム構造部35を備える。隔壁21は、セラミックを主成分とする支持層23と、該支持層23の表面を被覆してゼオライトを50～95質量%含む中間層25と、該中間層25の表面を被覆するコート層27とを有する。コート層27は、バナジア1～5質量%とチタニアとを含むコート層（A）である、または、バナジア1～5質量%とチタニアおよび酸化タンゲステンの複合酸化物とを含むコート層（B）である。図1は、本発明の他の実施形態（第2態様）のハニカム触媒体55を第1端面3の側からみた模式的な斜視図である。図4は、隔壁21の断面を拡大して表した模式図である。

20

【0074】

ハニカム触媒体55によれば、ゼオライトを含む中間層25をバナジアを含むコート層27が被覆していることにより、硫黄や水が中間層25に含まれているゼオライトと接触しにくくなり、その結果、中間層25の劣化や破損を抑制することが可能になる。詳しく述べると、バナジアを含むコート層27の働きにより、中間層25に含まれているゼオライトが硫黄と接触して劣化してしまうことが抑制される。また、バナジアを含むコート層27の働きにより、中間層25に含まれているゼオライトが水と接触して水を吸収および脱離することが抑制される。その結果、水の吸収・離脱によるゼオライトの膨張と収縮が抑制され、ひいては中間層25の破損が抑制される。

30

【0075】

支持層23は、コーチェライト、炭化珪素、珪素-炭化珪素系複合材料、ムライト、アルミナ、チタン酸アルミニウム、窒化珪素、および炭化珪素-コーチェライト系複合材料からなる群から選択される1種を主成分とすることが好ましい。これらの中でも、コーチェライトを主成分として含有する支持層23がより好ましい。支持層23の材料としてコーチェライトを用いると、熱膨張係数が小さく、耐熱衝撃性に優れたハニカム触媒体55となる。なお、本明細書において「主成分」というときは、全体の50質量%以上含有することをいう。例えば、「コーチェライトを主成分とする」とは、支持層23がコーチェライトを50質量%以上含有していることをいう。なお、「珪素-炭化珪素系複合材料」とは、炭化珪素（SiC）を骨材としてかつ珪素（Si）を結合材として形成されたものである。

40

【0076】

ハニカム触媒体55の中間層25は、通常、ゼオライトを50～95質量%含む。中間層25に含まれるゼオライトが50質量%未満の場合には、ゼオライトによる触媒性能に劣る恐れがある。中間層25に含まれるゼオライトが95質量%超の場合には、中間層25の強度が低下してしまう恐れがある。中間層25に含まれるゼオライトは、55～94質量%であることが好ましく、さらに、60～93質量%であることがより好ましく、特

50

に、65～92質量%であることが最も好ましい。

【0077】

中間層25に含まれているゼオライトは、金属イオンによりイオン交換されたものであり、金属イオンを保有するものであることが好ましい。ゼオライトが有する金属イオンは、鉄イオン、銅イオンおよび銀イオンからなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましい。更に、NO_x浄化を目的とする場合には、金属イオンが、少なくとも鉄イオンおよび銅イオンを含むことが好ましい。炭化水素の吸着を目的とする場合には、金属イオンが、少なくとも銀イオンおよび銅イオンを含むことが好ましい。

【0078】

中間層25に含まれているゼオライトの種類としては、ZSM-5、-ゼオライト、SAPo-34、シャバサイト、フェリエライトなどを挙げることができる。これらの中でも、良好な浄化性能ならびに良好な吸着性能を有することより、-ゼオライトが好ましい。

【0079】

ハニカム触媒体55のコート層27は、通常、バナジアを1～5質量%含む。コート層27に含まれるバナジアが1質量%未満の場合には、NO_x浄化性能に劣る恐れがある。コート層27に含まれるバナジアが5質量%超の場合には、SO₂の酸化が促進されSO₃の生成量が増加し、NH₃との反応生成物である硫酸アンモニウム塩が触媒細孔を閉塞するため、NO_x浄化性能に劣る恐れがある。コート層27に含まれるバナジアは、1～5質量%であることが好ましく、さらに、1.5～4.5質量%であることがより好ましく、特に、2～4質量%であることが最も好ましい。

【0080】

ハニカム触媒体55のコート層27の厚さは、1～50μmであることが好ましい。コート層27の厚さが1μm未満の場合には、硫黄や水が支持層23に接触することを抑制する作用に劣る恐れがある。コート層27の厚さが50μm超の場合には、圧力損失が増大してしまう恐れがある。コート層27の厚さは、3～45μmであることがより好ましく、さらに、5～40μmであることがより一層に好ましく、特に、7～35μmであることが最も好ましい。「コート層27の厚さ」は、ハニカム触媒体50のZ方向に垂直な断面におけるコート層27の幅のことを意味する。

【0081】

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

【0082】

上述の「複合粒子(i)」に含まれるチタニア粒子の平均粒子径は、0.1～5μmであることが好ましい。「複合粒子(i)」に含まれるチタニア粒子の平均粒子径が0.1μm未満である場合には、焼結による比表面積低下によりNO_x浄化性能に劣る恐れがある。「複合粒子(i)」に含まれるチタニア粒子の平均粒子径が5μm超である場合には、NO_x浄化性能に劣る恐れがある。さらに、「複合粒子(i)」に含まれるチタニア粒子の平均粒子径は、0.2～4μmであることがより好ましく、特に、0.3～3μmであることが最も好ましい。

【0083】

上記の「複合粒子(i)」における「チタニアの質量とバナジアの質量との比の値」(チタニアの質量/バナジアの質量)は、19～99であることが好ましい。上記の「チタニアの質量とバナジア粒子の質量との比の値」が19未満である場合、SO₂の酸化が促進されSO₃の生成量が増加し、NH₃との反応生成物である硫酸アンモニウム塩が触媒細孔を閉塞するため、NO_x浄化性能に劣る恐れがある。上記の「チタニアの質量とバナジアの質量との比の値」が99超である場合、NO_x浄化性能に劣る恐れがある。さらに、上記の「チタニアの質量とバナジアの質量との比の値」は、21～66であることがより好ましく、特に、24～49であることが最も好ましい。

10

20

30

40

50

【0084】

コート層27が上述の「コート層(B)」である場合、チタニア、及び酸化タンクスステンの「複合酸化物粒子」と、その表面に付着するバナジア粒子とを有する複合粒子(i i)を含有している。コート層27が複合粒子(i i)を含有することにより、NOx浄化性能に優れる。

【0085】

上述の「複合酸化物粒子」の平均粒子径は、0.1~5μmであることが好ましい。「複合酸化物粒子」の平均粒子径が0.1μm未満である場合には、焼結による比表面積低下によりNOx浄化性能に劣る恐れがある。「複合酸化物粒子」の平均粒子径が5μm超である場合には、NOx浄化性能に劣る恐れがある。さらに、「複合酸化物粒子」の平均粒子径は、0.2~4μmであることがより好ましく、特に、0.3~3μmであることが最も好ましい。

10

【0086】

上記の「複合粒子(i i)」における「複合酸化物の質量とバナジアの質量との比の値」(複合酸化物の質量/バナジア粒子の質量)は、19~99であることが好ましい。上記の「複合酸化物の質量とバナジアの質量との比の値」が19未満である場合、SO₂の酸化が促進されSO₃の生成量が増加し、NH₃との反応生成物である硫酸アンモニウム塩が触媒細孔を閉塞するため、NOx浄化性能に劣る恐れがある。上記の「複合酸化物の質量とバナジアの質量との比の値」が99超である場合、NOx浄化性能に劣る恐れがある。さらに、上記の「複合酸化物の質量とバナジアの質量との比の値」は、21~66であることがより好ましく、特に、24~49であることが最も好ましい。

20

【0087】

また、ハニカム構造部35における有効GSA(幾何学的表面積)が10~50cm²/cm³であることが好ましい。有効GSA(幾何学的表面積)が10cm²/cm³未満である場合、排ガスと触媒との接触頻度が低下し、触媒による浄化性能が劣る恐れがある。有効GSA(幾何学的表面積)が50cm²/cm³超である場合、圧力損失が増大してしまう恐れがある。さらに、ハニカム構造部35における有効GSA(幾何学的表面積)は、15~45cm²/cm³であることが好ましく、特に、20~40cm²/cm³であることが最も好ましい。

【0088】

30

コート層27がコート層(A)である場合、ハニカム構造部35に含まれる「ゼオライトの質量とコート層(A)におけるバナジアの質量およびチタニアの質量の合計との比」(ゼオライトの質量:バナジアの質量およびチタニアの質量の合計)が99:1~60:40であることが好ましい。「ゼオライトの質量とコート層(A)におけるバナジアの質量およびチタニアの質量の合計との比」が99:1~60:40である場合、NOx浄化性能に優れる。さらに、「ゼオライトの質量とコート層(A)におけるバナジアの質量およびチタニアの質量の合計との比」は、95:5~65:35であることがより好ましく、特に、90:10~70:30であることが最も好ましい。

【0089】

40

また、コート層27がコート層(B)である場合、ハニカム構造部35に含まれる「ゼオライトの質量とコート層(B)におけるバナジアの質量、チタニアの質量、および酸化タンクスステンの質量の合計との比」(ゼオライトの質量:バナジアの質量、チタニアの質量、および酸化タンクスステンの質量の合計)が99:1~60:40であることが好ましい。「ゼオライトの質量とコート層(B)におけるバナジアの質量、チタニアの質量、および酸化タンクスステンの質量の合計との比」が99:1~60:40である場合、NOx浄化性能に優れる。さらに、「ゼオライトの質量とコート層(B)におけるバナジアの質量、チタニアの質量、および酸化タンクスステンの質量の合計との比」は、95:5~65:35であることがより好ましく、特に、90:10~70:30であることが最も好ましい。

【0090】

50

ハニカム構造部35の40～800における熱膨張係数が1.0 ppm/K以下であることが好ましい。ハニカム構造部35の40～800における熱膨張係数が1.0 ppm/K以下である場合、耐熱衝撃性に優れる。さらに、ハニカム構造部35の40～800における熱膨張係数が0.8 ppm/K以下であることがより好ましく、特に、0.6 ppm/K以下であることが最も好ましい。

【0091】

コート層27は、500以下で消失しない無機バインダを1～30質量%含むことが好ましい。コート層27が上記の無機バインダを1～30質量%含む場合、コート層27の構造的強度が高まる。コート層27が上記の無機バインダを1質量%未満含む場合には、耐剥離強度に劣る恐れがある。コート層27が上記の無機バインダを30質量%超含む場合には、NO_x浄化性能に劣る恐れがある。さらに、コート層27は、500以下で消失しない無機バインダを3～25質量%含むことがより好ましく、特に、5～20質量%含むことが最も好ましい。

【0092】

「500で消失しない無機バインダ」としては、アルミナゾル、モンモリロナイト、ペーマイト、ガンマアルミナ、アタパルジヤイトなどを挙げることができる。

【0093】

以下、ハニカム触媒体55における「その他の特徴」を説明する。

【0094】

支持層23の厚さは、0.060～0.288mmであることが好ましく、0.108～0.240mmであることが更に好ましく、0.132～0.192mmであることが特に好ましい。支持層23の厚さが上記範囲であることにより、圧力損失の増大を防止することができる。支持層23の厚さは、ハニカム触媒体55のZ方向に垂直な断面（Z方向に垂直な隔壁21の断面）を電子顕微鏡で観察して測定した値である。

【0095】

支持層23の気孔率は、40～70%であることが好ましく、45～65%であることが更に好ましく、50～60%であることが特に好ましい。支持層23の気孔率が上記範囲であると、ハニカム触媒体55の強度を適度に維持しつつ、圧力損失の増大を防止することができる。支持層23の気孔率は、水銀ポロシメータにより測定した値である。

【0096】

ハニカム構造部35のセル密度は、7～235個/cm²であることが好ましく、31～186個/cm²であることが更に好ましい。ハニカム構造部35のセル密度が235セル/cm²より大きいと、ハニカム構造部10にガスが流通するときの圧力損失が大きくなることがある。ハニカム構造部10のセル密度が7セル/cm²より小さいと、排ガス浄化処理を行う面積が小さくなることがある。

【0097】

Z方向に垂直な断面におけるセル7の形状としては、特に制限はなく、例えば、三角形、四角形、六角形、八角形、円形、あるいはこれらの組合せを挙げることができる。

【0098】

ハニカム触媒体55の全体の形状は特に限定されず、例えば、円筒形状、底面がオーバル形状の筒状、等所望の形状とすることができます。また、ハニカム触媒体55の大きさは、例えば、円筒形状の場合、底面の直径が20～500mmであることが好ましく、70～300mmであることが更に好ましい。また、ハニカム触媒体55のZ方向の長さは、10～500mmであることが好ましく、30～300mmであることが更に好ましい。

【0099】

また、ハニカム触媒体55は、図1に示すように、ハニカム構造部35の外周を取り囲むように配設された外周壁17を備えることが好ましい。外周壁17の材質は、必ずしも支持層23と同じ材質である必要は無いが、主として支持層23と同じ材料を含有するか、主として支持層23と同等の物性を有する材料を含有することが好ましい。更に、支持層23と外周壁17とが同じ材料を含有するものであることが好ましい。これは、外周壁

10

20

30

40

50

17の材質が耐熱性や熱膨張係数等の物性の観点で大きく異なると支持層23の破損等の問題が生じる場合があるからである。

【0100】

外周壁17は、押出成形により、支持層23と一体的に形成されたものであっても、成形後に成形体の外周部を所望形状に加工し、加工後の成形体の外周部にコーティングすることにより作られたものであっても良い。

【0101】

また、外周壁17の厚さは、10mm以下であることが好ましい。外周壁17の厚さが10mmより厚いと、排ガス浄化処理を行う面積が小さくなることがある。

【0102】

4. 第2態様のハニカム触媒体の製造方法：

次に、第2態様のハニカム触媒体の製造方法の一実施形態について説明する。本実施形態のハニカム触媒体の製造方法は、坏土調製工程と、成形工程と、焼成工程と、中間層形成工程と、コート層形成工程とを有する。坏土調製工程では、セラミック原料および造孔材を含有する成形原料を混練して坏土を得る。成形工程では、坏土を押出成形して複数のセルが形成されたハニカム成形体を得る。焼成工程では、ハニカム成形体を焼成して隔壁を備えたハニカム形状の焼成体（ハニカム焼成体）を得る。中間層形成工程では、ハニカム焼成体の隔壁（支持層のみ）の表面に、ゼオライトを含む中間層を形成する。コート層形成工程では、中間層の表面にコート層を形成する。

【0103】

以下に、本実施形態のハニカム触媒体の製造方法について更に詳細に説明する。

【0104】

4-1. 坏土調製工程：

坏土調製工程では、セラミック原料および造孔材を含有する成形原料を混合し混練して坏土を得る。

【0105】

成形原料に含有されるセラミック原料としては、コーチェライト化原料、コーチェライト、炭化珪素、珪素-炭化珪素系複合材料、ムライト、アルミナ、チタン酸アルミニウム、窒化珪素、炭化珪素-コーチェライト系複合材料からなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。なお、コーチェライト化原料とは、シリカが42~56質量%、アルミナが30~45質量%、マグネシアが12~16質量%の範囲に入る化学組成となるように配合されたセラミック原料であって、焼成されてコーチェライトになるものである。

【0106】

造孔材としては、吸水性ポリマー、未膨張の発泡樹脂、でんぶん等を好適に用いることができる。

【0107】

造孔材の添加量としては、主原料系（成形原料に含有されるセラミック原料）100質量部に対して、1.0~8.0質量部であることが好ましく、1.0~6.0質量部であることが更に好ましく、1.0~4.0質量部であることが特に好ましい。造孔材の添加量が、1.0質量部未満であると、隔壁中に形成される大気孔（径の大きな気孔）の比率が減少し、得られるハニカム構造体に担持できる触媒量が少なくなってしまうことがある。一方、造孔材の添加量が、8.0質量部を超えると、大気孔の比率が大きくなり過ぎて、得られるハニカム構造体の強度が低下してしまうことがある。

【0108】

また、成形原料は、上記セラミック原料および造孔材に、分散媒、有機バインダ、無機バインダ、界面活性剤などを更に混合して調製することが好ましい。各原料の組成比は、特に限定されず、作製しようとするハニカム構造部の構造、支持層の材質などに合わせた組成比とすることが好ましい。

【0109】

分散媒としては、水を用いることができる。分散媒の添加量は、セラミック原料100

10

20

30

40

50

質量部に対して、30～150質量部であることが好ましい。分散媒の添加量が上記の範囲である場合、成形性と保形性に優れる。

【0110】

有機バインダとしては、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルエチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、又はこれらを組み合わせたものとすることが好ましい。また、有機バインダの添加量は、セラミック原料100質量部に対して、1～10質量部が好ましい。有機バインダの添加量が上記の範囲である場合、成形性と保形性に優れる。

【0111】

界面活性剤としては、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼、ポリアルコール等を用いることができる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。界面活性剤の添加量は、セラミック原料100質量部に対して、0.1～5.0質量部が好ましい。界面活性剤の添加量が上記の範囲である場合、成形性に優れる。

【0112】

成形原料を混練して坯土を形成する方法としては特に制限はなく、例えば、ニーダー、真空土練機などを用いる方法を挙げることができる。

【0113】

4-2. 成形工程：

20

次に、得られた坯土をハニカム形状に成形してハニカム成形体を得る（成形工程）。坯土を成形してハニカム成形体を形成する方法としては特に制限はなく、押出成形、射出成形等の公知の成形方法を用いることができる。例えば、所望のセル形状、隔壁厚さ、セル密度を有する口金を用いて押出成形してハニカム成形体を形成する方法等を好適例として挙げることができる。口金の材質としては、摩耗し難い金属が好ましい。

【0114】

ハニカム成形体の形状は、特に限定されず、円筒形状、端面が橢円形の筒形状、端面が「正方形、長方形、三角形、五角形、六角形、八角形等」の多角形の筒形状、等が好ましい。

【0115】

4-3. 焼成工程：

30

次に、得られたハニカム成形体を乾燥し、焼成して、流体の流路となる複数のセルを区画形成する多孔質の隔壁（この時点では支持層のみ）を備えたハニカム焼成体を得る（焼成工程）。

【0116】

乾燥方法は、特に限定されるものではないが、例えば、熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、凍結乾燥などを挙げることができ、なかでも、誘電乾燥、マイクロ波乾燥または熱風乾燥を単独でまたは組み合わせて行うことが好ましい。

【0117】

ハニカム成形体を焼成（本焼成）する前には、このハニカム成形体を仮焼することが好ましい。仮焼は、脱脂のために行うものであり、その方法は、特に限定されるものではなく、ハニカム成形体中の有機物（有機バインダ、界面活性剤、造孔材等）の少なくとも一部を除去することができればよい。一般に、有機バインダの燃焼温度は100～300程度、造孔材の燃焼温度は200～800程度であるので、仮焼の条件としては、酸化雰囲気において、200～1000程度で、10～100時間程度加熱することが好ましい。

【0118】

ハニカム成形体の焼成（本焼成）は、仮焼した成形体を構成する成形原料を焼結させて緻密化し、所定の強度を確保するために行われる。焼成条件（温度、時間、雰囲気）は、成形原料の種類により異なるため、その種類に応じて適当な条件を選択すればよい。例え

40

50

ば、コージェライト化原料を使用している場合には、焼成温度は、1350～1440が好ましい。また、焼成時間は、最高温度でのキープ時間として、3～10時間が好ましい。仮焼、本焼成を行う装置は、特に限定されないが、電気炉、ガス炉等を用いることができる。

【0119】

4-4. 中間層形成工程：

中間層形成工程では、ハニカム焼成体の隔壁（支持層のみ）の表面に、ゼオライトを含む中間層を形成する。

【0120】

中間層形成工程では、ゼオライトを含む触媒をハニカム触媒担体の隔壁に担持させる従来の方法を適用することができる。例えば、以下の方法等を挙げることができる。まず、ゼオライトを含む触媒を含有する触媒スラリーを調製する。その後、調製した触媒スラリーを、ディッピングや吸引により、ハニカム焼成体のセル内に流入させる。この触媒スラリーは、セル内の隔壁（この時点では支持層のみ）の表面全体に塗工することができる。そして、触媒スラリーをセル内に流入させた後に、余剰スラリーを圧縮空気で吹き飛ばす。その後、触媒スラリーを乾燥、焼付けする。焼き付け条件は450～700、0.5～6時間とすることができる。このようにして、ハニカム焼成体の支持層の表面にゼオライトを含む中間層を形成することができる。

10

【0121】

4-5. コート層形成工程：

20

コート層形成工程は、コート層（A）を形成する場合には、例えば、次のような工程であってもよい。まず、チタニア（ TiO_2 ）としてCristal Global社製のDT-51（商品名）を使用することが可能である。これに触媒焼付け後のバナジアが V_2O_5 換算で2～3質量%となるようにメタバナジン酸アンモニウムとモノエタノールアミン、無機バインダとしてガムマアルミナを加え、更に分散剤、水を加え触媒スラリーとし、上述のハニカム焼成体の隔壁（基部層）に担持させるとよい。乾燥後、500で2時間の条件で焼付けを行うことにより、コート層を形成することができる。

【0122】

また、コート層（B）を形成する場合には、例えば、次のような工程であってもよい。まず、チタニア（ TiO_2 ）と酸化タンゲステン（ WO_3 ）の混合酸化物としてCristal Global社製のDT-52（商品名）を使用することが可能である。これに触媒焼付け後のバナジアが V_2O_5 換算で2～3質量%となるようにメタバナジン酸アンモニウムとモノエタノールアミン、無機バインダとしてガムマアルミナを加え、更に分散剤、水を加え触媒スラリーとし、上述のハニカム焼成体の隔壁（基部層）に担持させるとよい。乾燥後、500で2時間の条件で焼付けを行うことにより、コート層を形成することができる。

30

【実施例】

【0123】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

40

【0124】

（実施例1）

表1に示されている「バッチNo.1」の配合にて、ゼオライトハニカム主原料である銅イオンによりイオン交換されたSAP0-34、無機バインダであるベーマイトとモンモリロナイト、有機バインダ、水を混ぜ合わせて成形原料を調製した。次いで、成形原料を真空土練機により混練して円柱状とし、この円柱状の成形原料を押出成形することにより、ハニカム形状の成形体を得た。

【0125】

次に、得られたハニカム形状の成形体を乾燥し、その後脱脂を行い、その後焼成して、ハニカム形状のハニカム焼成体を得た。なお、乾燥条件は、40で8時間乾燥させた後

50

、更に 120 で 48 時間乾燥させる条件とした。脱脂の条件は、450 で 5 時間とした。焼成の条件は、650 で 5 時間とした。そして、得られた、ハニカム焼成体の形状は、底面が一辺 25.4 mm の円形であり、中心軸方向の長さが 50.8 mm の円柱であった。また、ハニカム焼成体の、隔壁（この時点では基部層のみ）の厚さ（表 2 中の「リブ厚」、基部層の厚さ）、セルピッチ、有効 GSA（幾何学的表面積）を表 2 に示す。

【0126】

チタニア (TiO_2) と酸化タンクステン (WO_3) の混合酸化物として Crista 1 Global 社製の DT-52（商品名）を使用した。これに触媒焼付け後のバナジアが V_2O_5 換算で 2 ~ 3 質量 % となるようにメタバナジン酸アンモニウムとモノエタノールアミン、無機バインダとしてガンマアルミナを加え、更に分散剤、水を加え触媒スラリーとし、上述のハニカム焼成体の隔壁（基部層）に担持した。乾燥後、500 で 2 時間の条件で焼付けを行うことにより、基部層の表面にコート層を形成し、ハニカム触媒体（第 1 様）を得た。なお、表 2 には、「チタニアと酸化タンクステンの複合酸化物とバナジアの担持量 (g/L)」（チタニアと酸化タンクステンの複合酸化物の担持量とバナジアの担持量の合計）、「無機バインダ量 [(g/L)、(質量 %)]」、「コート層の厚さ」（表 2 では「コート厚」）を示す。

【0127】

（実施例 2 ~ 27）

実施例 2 ~ 27 のハニカム触媒体については、各条件を表 2 に示すものとなるように変更した以外は、実施例 1 と同様に作製した。

【0128】

（比較例 1）

比較例 1 のハニカム触媒体については、コート層形成工程を行わず、各条件を表 2 に示すものとなるように変更した以外は、実施例 1 と同様に作製した。

【0129】

（比較例 2 ~ 4）

比較例 2 ~ 4 のハニカム触媒体については、各条件を表 2 に示すものとなるように変更した以外は、実施例 1 と同様に作製した。なお、比較例 4 における「コート厚」の「剥離」とはコート層形成後、NO_x 净化性能を評価するまでのハンドリングにおいてコート層が剥離したことを意味する。この「剥離」の原因は、コート層の構造的強度が弱すぎるためであると考えられた。

【0130】

（実施例 28）

コーチェライト化原料として、表 1 に示されている「バッチ No. 2」の配合にて、アルミナ、水酸化アルミニウム、カオリン、タルク、およびシリカを使用した。コーチェライト化原料 100 質量部に、表 1 に示されている「バッチ No. 2」の配合にて、造孔材として平均粒子径 125 μm の吸水性ポリマー 3.0 質量部、分散媒として水を 70.0 質量部、有機バインダを 5.6 質量部、界面活性剤を 0.5 質量部、それぞれ添加し、混合、混練して坯土を調製した。有機バインダとしてはメチルセルロースを使用した。界面活性剤としてはラウリン酸カリ石鹼を使用した。

【0131】

次に、所定の金型を用いて坯土を押出成形し、セル形状が四角形（セルの延びる方向に直交する断面において四角形のセル）で、全体形状が円柱形（円筒形）のハニカム成形体を得た。そして、ハニカム成形体をマイクロ波乾燥機で乾燥した。その後、更に熱風乾燥機で完全に乾燥させた。その後、乾燥させたハニカム成形体の両端面を切断し、所定の寸法に整えた。

【0132】

その後、得られたハニカム成形体を、更に、1410 ~ 1440 で、5 時間、焼成した。このようにしてハニカム焼成体を得た。

【0133】

10

20

30

40

50

次に、平均粒子径 5 μm のゼオライト触媒である、銅イオンによりイオン交換された S A P O - 3 4 に水を加え、ボールミルにて湿式粉碎して解碎粒子を得た。得られた解碎粒子にバインダとしてガンマアルミナを 10 質量% となるように加えた。このようにして N O_x 還元触媒スラリーを得た。そして、この N O_x 還元触媒スラリーの中にハニカム焼成体を浸漬させた。その後、120 で 20 分乾燥させ、600 で 1 時間焼成した。

【0134】

チタニア (TiO₂) と酸化タンゲステン (WO₃) の混合酸化物として C r i s t a l G l o b a l 社製の D T - 5 2 (商品名) を使用した。これに触媒焼付け後のバナジアが V₂O₅ 換算で 2 ~ 3 質量% となるようにメタバナジン酸アンモニウムとモノエタノールアミン、無機バインダとしてガンマアルミナを加え、更に分散剤、水を加え触媒スラリーとし、上述のハニカム焼成体の隔壁 (支持層と中間層からなる隔壁) に担持した。乾燥後、500 で 2 時間の条件で焼付けを行うことにより、中間層の表面にコート層を形成し、ハニカム触媒体 (第 2 様) を得た。なお、表 2 には、「チタニアと酸化タンゲステンの複合酸化物とバナジアの担持量 (g/L)」(チタニアと酸化タンゲステンの複合酸化物の担持量とバナジアの担持量の合計)、「無機バインダ量 [(g/L)、(質量%)]」、「コート層の厚さ」(表 2 では「コート厚」)を示す。

【0135】

(実施例 29)

実施例 29 のハニカム触媒体については、各条件を表 2 に示すものとなるように変更した以外は、実施例 28 と同様に作製した。

【0136】

10

20

【表1】

バッチNo.	ゼオライトハニカム主原料			コーチェライト化原料			吸水性ポリマー			界面活性剤 (質量部)	水量部 (質量部)
	ゼオライト (質量部)	ペーマイト (質量部)	モンモリロ ナイト (質量部)	タルク (質量部)	カオリン (質量部)	焼成カオリン (質量部)	アルミナ (質量部)	水酸化 アルミニウム (質量部)	平均 粒子径 (μm)	(質量部)	
1	70	28	2	—	—	—	—	—	—	—	56.0
2	—	—	—	40	15	28	12	5	125	3.0	5.6

10

20

30

40

【0137】

50

【表2】

バッチNo.	リブ厚 (mm)	セルピッチ (mm)	幾何学的 表面積 (cm ² /cm ³)	ゼオライト 触媒量 (g/L)	チタニア(含む酸化タンゲステン)バナジア触媒			ゼオライト比 (-)	NO _x 浄化率(%)		圧力損失 (kPa)		
					担持量 (g/L)	無機バインダ量 (g/L)	コート厚 (μm) (質量%)		直後	10hr後			
実施例1	1	0.50	2.54	13	306	10	1	10	5	97.1	50.7	50.1	0.7
実施例2	1	0.29	1.47	22	306	10	1	10	3	97.1	68.6	67.3	1.1
実施例3	1	0.20	1.04	31	299	10	1	10	2	97.1	85.4	83.0	2.2
実施例4	1	0.17	0.85	38	310	10	1	10	1	97.2	93.2	90.4	3.9
実施例5	1	0.50	2.54	13	306	20	2	10	10	94.4	51.4	51.3	0.8
実施例6	1	0.29	1.47	22	306	20	2	10	6	94.4	69.2	69.0	1.1
実施例7	1	0.20	1.04	31	299	20	2	10	4	94.3	85.7	85.1	2.2
実施例8	1	0.17	0.85	38	310	20	2	10	3	94.5	93.4	92.0	4.0
実施例9	1	0.14	0.73	44	299	20	2	10	3	94.3	96.2	94.1	4.5
実施例10	1	0.13	0.66	49	306	20	2	10	2	94.4	97.2	95.2	5.0
実施例11	1	0.50	2.54	13	306	50	5	10	26	87.2	53.2	52.9	1.0
実施例12	1	0.29	1.47	22	306	50	5	10	15	87.2	70.8	70.7	1.2
実施例13	1	0.20	1.04	31	299	50	5	10	11	86.9	86.7	86.4	2.3
実施例14	1	0.17	0.85	38	310	50	5	10	9	87.3	93.8	93.4	4.0
実施例15	1	0.14	0.73	44	299	50	5	10	7	86.9	96.5	96.0	4.9
実施例16	1	0.13	0.66	49	306	50	5	10	6	87.2	97.4	96.8	5.2
実施例17	1	0.50	2.54	13	306	100	10	10	26	77.2	55.7	55.4	1.0
実施例18	1	0.29	1.47	22	306	100	10	10	15	77.3	72.9	72.3	1.2
実施例19	1	0.20	1.04	31	299	100	10	10	11	76.9	87.9	87.6	2.3
実施例20	1	0.17	0.85	38	310	100	10	10	9	77.5	94.5	93.9	4.0
実施例21	1	0.14	0.73	44	299	100	10	10	7	76.8	96.9	96.0	4.9
実施例22	1	0.13	0.66	49	306	100	10	10	6	77.3	97.7	95.9	5.3
実施例23	1	0.20	1.04	31	299	200	20	10	44	62.4	89.8	89.8	2.6
実施例24	1	0.17	0.85	38	310	200	20	10	36	63.3	95.4	95.3	4.3
実施例25	1	0.14	0.73	44	299	200	20	10	31	62.4	97.4	97.0	5.4
実施例26	1	0.13	0.66	49	306	200	20	10	28	62.9	98.1	97.8	5.5
実施例27	1	0.17	0.85	38	310	50	12.5	25	9	89.2	93.7	93.0	4.1
実施例28	2	0.10	1.27	29	200	50	5	10	12	81.6	80.3	79.9	1.2
実施例29	2	0.10	1.27	29	200	100	10	10	25	69.0	82.5	82.4	1.3
比較例1	1	0.17	0.85	38	310	0	—	—	—	100.0	93.0	37.6	3.9
比較例2	1	0.17	0.85	38	310	5	0.5	10	<1	98.6	93.1	46.8	3.9
比較例3	1	0.17	0.85	38	310	300	30	10	54	53.4	96.0	96.0	5.9
比較例4	1	0.17	0.85	38	310	50	0	0	剥離	86.1	—	—	—

【0138】

実施例1～29および比較例1～3のハニカム触媒体について、[ゼオライト比]、[NO_x浄化率]、[圧力損失]の評価を行った(結果を表2に示す)。各評価の評価方法を以下に示す。

【0139】

[ゼオライト比]

ゼオライト比は基部層(実施例1～27、比較例1～3)或いは中間層(実施例28、29)に使用された「ゼオライト量(g/L)」と、チタニアと酸化タンゲステンの複合酸化物とバナジアの担持量(g/L)から無機バインダ量(g/L)を除いた「チタニアと酸化タンゲステンの複合酸化物とバナジア量(g/L)」から以下の式によって求めた。

ゼオライト比 = (ゼオライト量) / (チタニアと酸化タンゲステンの複合酸化物量およびバナジア量の合計) × 100

【0140】

[浄化性能]

まず、ハニカム触媒体を直径25.4mm、長さ50.8mmの円柱状試験片とし、この試験片に、NO_xを含む試験用ガスを流した。次に、このハニカム触媒体から排出された排出ガスのNO_x量をガス分析計で分析した。

10

20

30

40

50

【0141】

まず、試験片に流入させる試験用ガスの温度を250とした。なお、試験片及び試験用ガスは、ヒーターにより温度調整することができるようにしておいた。ヒーターとしては、赤外線イメージ炉を用いた。試験用ガスとしては、具体的には、窒素に、二酸化炭素10体積%、酸素10体積%、一酸化窒素100ppm、二酸化窒素100ppm、二酸化硫黄500ppm、アンモニア200ppm(体積基準)、及び水10体積%が混合されたガスを用いた。この試験用ガスは、水と、他のガス(窒素、二酸化炭素、酸素、一酸化窒素、二酸化窒素、二酸化硫黄、アンモニア)を混合した混合ガスと、を別々に準備しておき、試験を行う際に、配管中で、これらを混合させて得た。ガス分析計としては、HORIBA社製の「MEXA 9100 EGR」を用いた。また、試験片に流入するときの試験用ガスの空間速度は、80000(時間⁻¹)とした。

【0142】

表2中の「NO_x浄化率」は、試験用ガスのNO_x量から、「試験片からの排出ガスのNO_x量」を差し引いた値を、試験用ガスのNO_x量で除算して100倍した値である。「NO_x浄化率」は、試験開始直後および試験開始10時間後(10hr後)の時点で測定した。

【0143】**[圧力損失]**

室温条件下、0.5m³/分の流速でエアーを試料(ハニカム触媒体)に流通させ、試料前後の差圧(エアー流入側の圧力とエアー流出側の圧力との差)を測定する。このようにして、圧力損失を算出した。

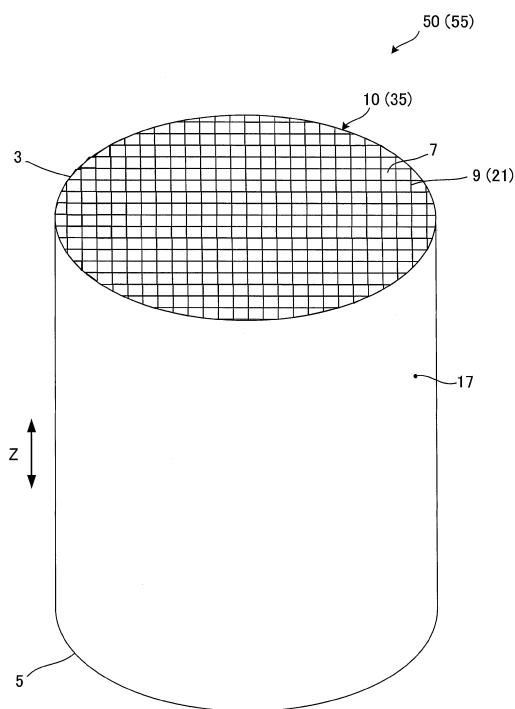
【産業上の利用可能性】**【0144】**

本発明は、NO_xの選択的触媒還元(SCR)に使用可能なゼオライト、バナジア、およびチタニアを担持する、或いはゼオライト、チタニアと酸化タンゲステンの複合酸化物、およびバナジアを担持するハニカム触媒体として利用できる。

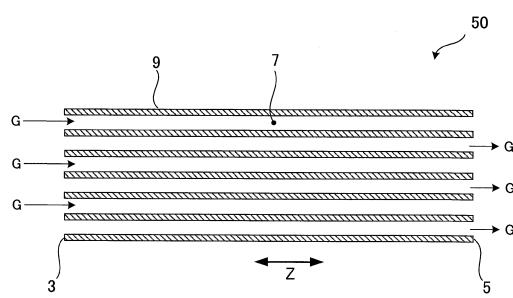
【符号の説明】**【0145】**

3：第1端面、5：第2端面、7：セル、9：隔壁、10：ハニカム構造部、11：基部層、15：コート層、17：外周壁、21：隔壁、23：支持層、25：中間層、27：コート層、35：ハニカム構造部、50：ハニカム触媒体、55：ハニカム触媒体。

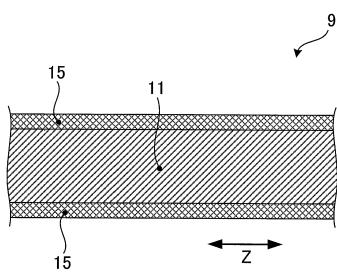
【図1】



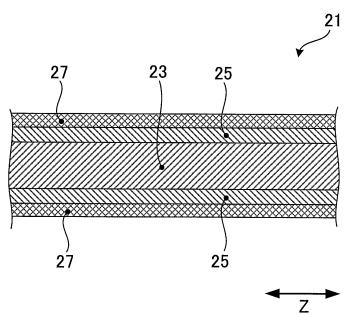
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 D 53/86 2 2 2

(72)発明者 廣瀬 正悟
愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

審査官 岡田 隆介

(56)参考文献 国際公開第 9 9 / 0 6 7 5 1 1 (WO , A 1)
国際公開第 2 0 1 3 / 0 1 7 8 7 3 (WO , A 1)
特開 2 0 0 8 - 2 4 6 4 7 2 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 2 5 3 4 4 7 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 0 9 5 9 1 2 (J P , A)
特開 昭 6 1 - 2 4 2 9 1 1 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 2 1 4 3 0 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
B 0 1 D 5 3 / 7 3 ,
B 0 1 D 5 3 / 8 6 - 9 0 ,
B 0 1 D 5 3 / 9 4 - 9 6