

(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 2016/208734 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 39/48 (2006.01) *B01J 35/04* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) *B01J 37/30* (2006.01)
B01J 29/76 (2006.01) *F01N 3/28* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/068870
- (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 2015-127735 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).
- (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 13 号 虎ノ門イーストビルディング 10 階 Tokyo (JP).

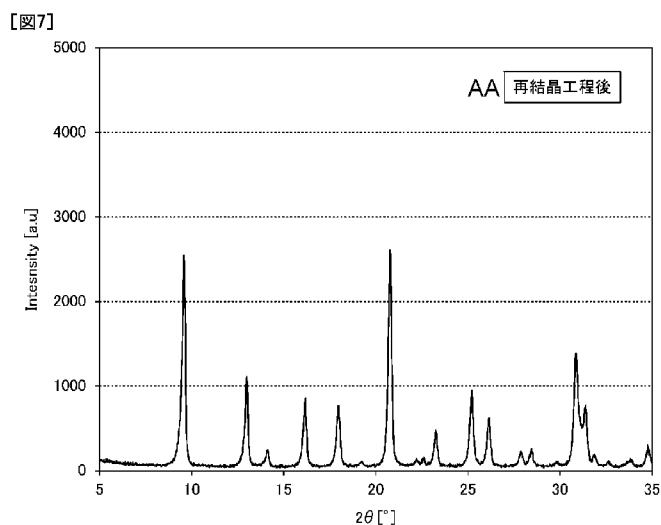
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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), 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, 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 PRODUCTION METHOD, ZEOLITE OBTAINED BY MEANS OF SAME, AND HONEYCOMB CATALYST PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: ゼオライトの製造方法、該方法により得られるゼオライト、及びハニカム触媒の製造方法



AA Post-recrystallization step

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a zeolite production method that can achieve, at low cost, a CHA-type zeolite that has high crystallinity and small particle diameter. The present invention is a method for producing a zeolite that has a CHA structure, that has a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composition ratio (SAR) of less than 15, and that has an average particle diameter of 0.5 μm or less. The present invention includes: a synthesis step for synthesizing a zeolite that has a CHA structure using a raw material composition that includes a Si source, an Al source, an alkali source, and a structure regulator; a micronizing step for micronizing the CHA-type zeolite that was obtained by means of the synthesis step; and a recrystallization step for mixing the CHA-type zeolite that was micronized as a result of the micronizing step with a solution that includes a Si source and an alkali source and then performing a hydration treatment.

(57) 要約: 本発明は、高い結晶性を有し、かつ小粒子径であるCHA型ゼオライトを低コストで得ることのできるゼオライトの製造方法を提供することを目的とする。本発明は、 SiO_2/Al

[続葉有]

WO 2016/208734 A1



2O_3 組成比（SAR）が15未満であり、平均粒子径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であるCHA構造を有するゼオライトを製造する方法であって、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、前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、前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とを含む。

明 細 書

発明の名称：

ゼオライトの製造方法、該方法により得られるゼオライト、及びハニカム触媒の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ゼオライトの製造方法、該方法により得られるゼオライト、及びハニカム触媒の製造方法に関する。

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、粒子径が $1.0 \sim 8.0 \mu\text{m}$ のCHA構造を有するゼオライトが開示されている。

[0005] 一方、特許文献3には、フォージャサイト (Faujasite: FAU) 型ゼオライトを合成し、粉碎し、続いて水熱処理により結晶性を1.2～5倍に高める技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 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

特許文献3：日本国特開2014-139124号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 従来技術1のようなハニカムユニットのクラック耐性を高めるためには、用いるCHA構造を有するゼオライト（以下、CHA型ゼオライトと言う。）は、平均粒子径を $0.5\mu\text{m}$ 以下にする必要があり、さらにハニカムユニットのSCR触媒としての性能を一定にするためには、粒子径のバラつきが小さいことが望まれる。また、CHA型ゼオライトのアルミナに対するシリカの割合（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ）は、触媒として機能するCuのような金属の担持量を多くするために、1.5未満であることがよい。しかし、組成比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が1.5未満であるCHA型ゼオライトを、毎回安定して、結晶性が高く、平均粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以下でバラつきを小さく合成することは困難であった。かつ、そのようなCHA型ゼオライトを安価に合成することは困難であった。

[0008] 平均粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以上のCHA型ゼオライトをハニカム触媒として使用した場合、吸水変位量が大きく、製造時及び触媒としての使用時にクラックが生じ易い。しかしながら、特許文献2に記載されたCHA型ゼオライトは平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以上であり、ハニカム触媒として時にクラックが生じる問題を解決することができない。

また、特許文献3には、CHA型ゼオライトの再結晶については何ら開示されておらず、微細かつ高い結晶性を有するCHA型ゼオライトを得ることは困難であった。

[0009] 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、高い結晶性を有し、かつ粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以下であるCHA型ゼオライトを安定して低コストで得ることのできるゼオライトの製造方法を提供することを目的とする。

また本発明は、該製造方法により製造されたゼオライトを用い、耐クラッ

ク性及び NO_x 浄化性能に優れたハニカム触媒の製造方法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

- [0010] 本発明者は鋭意検討を行った結果、CHA型ゼオライトを合成した後、これを微細化し、続いて微細化したCHA型ゼオライトと、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採用することにより、高結晶性でありかつ平均粒子径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であるCHA型ゼオライトを安定して低コストで製造できることを見出した。
- [0011] 本発明のゼオライトの製造方法は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 組成比（SAR）が15未満であり、平均粒子径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であるCHA構造を有するゼオライトを製造する方法であって、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、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とを含む。
- [0012] 合成工程で得られたCHA型ゼオライトを、微細化工程で微細化することで容易にその平均粒子径を $0.5\ \mu\text{m}$ 以下とすることができ、さらにその後の再結晶工程において、微細化工程で結晶性が低下したCHA型ゼオライトをSi源及びアルカリ源を含む溶液とで水和処理することで、その結晶性を高くすることができる。そのため、平均粒子径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以下で、結晶性の高いCHA型ゼオライトを容易に得ることが可能となる。
- [0013] 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を含むことが望ましい。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つつ、平均粒子径を $0.5\ \mu\text{m}$ 以下にすることが可能となる。
- [0014] 本発明のゼオライトの製造方法は、上記湿式ビーズミルを用いた微細化工程で使用されるビーズが、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つであり、かつ、上記ビーズの粒径が $30 \sim 1000 \mu\text{m}$ であることが望ましい。ビーズを比較的比重の大きいジルコニアもしくはアルミナにし、粒径を $30 \sim 1000 \mu\text{m}$ にすることで、CHA型ゼオライトの結晶性の低下を抑えつつ、平均粒子径を $0.5 \mu\text{m}$ 以下にすることが可能となる。

[0015] 本発明のゼオライトの製造方法は、上記微細化工程において、上記CHA構造を有するゼオライトの体積に対して $0.5 \sim 5$ 倍のビーズを用い、上記湿式ビーズミルの回転数を $1000 \sim 4200 \text{rpm}$ 、かつ粉砕時間 $5 \sim 60$ 分で処理することが望ましい。ビーズミルで用いる、ビーズの量、回転数、粉砕時間をこの範囲にすることで、CHA型ゼオライトの結晶性の低下を抑えつつ、平均粒子径を $0.5 \mu\text{m}$ 以下にすることが可能となる。

[0016] 本発明のゼオライトの製造方法は、上記合成工程で得られたCHA構造を有するゼオライトのX線回析における、 (211) 面、 (104) 面及び (220) 面の積分強度の和が 54000 以上であり、かつ上記合成工程で得られたCHA構造を有するゼオライトの積分強度の和に対する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の積分強度の和が 30% 以上であることが望ましい。合成時の結晶性が高く、かつ微細化工程でも結晶性の低下を抑えることで、最終的に得られるCHA型ゼオライトの結晶性も高いものとなる。

[0017] 本発明のゼオライトの製造方法は、上記再結晶工程後のCHA構造を有するゼオライトに対し、Cuイオン交換を行う工程をさらに含み、得られたCuを担持するゼオライトの Cu/Al （モル比）が $0.2 \sim 0.5$ であることが望ましい。 Cu/Al を $0.2 \sim 0.5$ とすることで、少量のゼオライトでも高い NO_x 浄化性能を示すSCR触とすることができる。

[0018] 本発明のゼオライトは、上記いずれか1つに記載の製造方法により得られる。このようにして得られたゼオライトはSCR用途のハニカム触媒の材料として用いることで高い NO_x 浄化性能を示す。

[0019] 本発明のハニカム触媒の製造方法は、上記いずれか1つに記載の製造方法

により得られたゼオライトと無機バインダとを混合する工程を含む。平均粒子径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以下のCHA型ゼオライトが得られる製造方法で製造されたゼオライトを用いたハニカム触媒であるため、吸水変位量が小さい。そのため、クラック耐性が高い。また、CHA型ゼオライトの結晶性が高いため、高い NO_x 浄化性能を示す。

発明の効果

[0020] 以上のように本発明によれば、高い結晶性を有し、かつ小粒子径であるCHA型ゼオライトを低コストで得ることのできるゼオライトの製造方法を提供することができる。

また本発明によれば、該製造方法により製造されたゼオライトを用い、耐クラック性及び NO_x 浄化性能に優れたハニカム触媒の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [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。

[0022] (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。

[0023] 本発明のゼオライトの製造方法は、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、

上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、

上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とを有する。

[0024] 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（I n t e r n a t i o n a l Z e o l i t e A s s o c i a t i o n : I Z A ）において、C H A 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（c h a b a z i t e ）と同等の結晶構造を有するゼオライトである。

[0025] <合成工程>

本発明の合成工程においては、まず、S i 源、A l 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。

[0026] S i 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。

S i 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。

[0027] A l 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。

[0028] 本発明のゼオライトの製造方法においては、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未満とすることが望ましく、1.0以上1.5未満とすることがより望ましい。

[0029] 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。

[0030] 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1.2～3.0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1.5～2.5であることがより望ましい。

[0031] 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、または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。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] 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。

[0035] 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。

[0036] 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。

[0037] 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。

[0038] 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、 $120\sim 180^{\circ}\text{C}$ であることがより望ましい。加熱温度が 100°C 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°C を超えると、不純物が発生しやすくなる。

[0039] 合成工程における加熱時間は、 $10\sim 200$ 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。

[0040] 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。

[0041] 合成工程により得られたゼオライトは、充分に放冷し、固液分離し、充分量の水で洗浄することが望ましい。

[0042] 合成工程により得られたゼオライトは、細孔内にSDA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SDA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、SDAを除去することができる。

[0043] また本発明により製造されたゼオライトにおいては、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 組成比（SAR）が 15 未満であることが好ましい。上記 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が 15 未満であることにより、ゼオライトの酸点を充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 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 組成比は、 $10\sim 14.9$ である。

[0044] なおゼオライトのモル比（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ）は、蛍光X線分析（XRF）を用いて測定することができる。

[0045] 以上の合成工程により得られるCHA型ゼオライトの平均粒子径は、例えば $0.2\sim 5\mu\text{m}$ となる。

なお、ゼオライトの平均粒子径は、走査型電子顕微鏡（SEM、日立ハイテク社製、S-4800）を用いて、SEM写真を撮影し、10個の粒子の全対角線の長さを測定し、その平均値から求める。なお、測定条件は、加速電圧：1 kV、エミッション：10 μ A、WD：2.2 mm以下とする。一般にCHA型ゼオライトの粒子は立方体であり、SEM写真で二次元に撮像した時には正方形となる。そのため粒子の対角線は2本である。

[0046] <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CHA型ゼオライトの粒子径を0.5 μ m以下、好ましくは0.1～0.5 μ mまで微細化する。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CHA型ゼオライトを所望の粒子径まで粉砕できる装置を適宜用いればよく、とくに制限されないが、乾式で行っても湿式で行ってもよく、ボールミル、ビーズミル、ジェットミルなどを用いて行うことができる。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。湿式ビーズミルを用いることにより、粉砕による結晶性の低下を抑えつつ平均粒子径の小さいCHA型ゼオライトを容易に得ることができる。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。

[0047] 本発明の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。

[0048] ビーズの粒径は、CHA型ゼオライトの平均粒子径を0.5 μ m以下にするために、30～1000 μ mであることが好ましく、より好ましくは50～500 μ mである。

[0049] ビーズは、CHA構造を有するゼオライトの体積に対して0.5～5倍用いることが好ましく、好ましくは2～4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が可能となる。

[0050] 本発明の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。回転数及び粉砕時間がこの範囲であると、所望の平均粒子径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。

[0051] 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。

[0052] 本発明のゼオライトの粒子径は、上記した走査型電子顕微鏡（SEM、日立ハイテク社製、S-4800）を用いて測定することができ、平均粒子径が所望の粒径、具体的には $0.5 \mu\text{m}$ 以下となるまでゼオライトを粉砕すればよい。

[0053] <再結晶工程>

本発明の再結晶工程は、上記微細化工程により微細化されたCHA型ゼオライトと、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。）とを混合し、水和処理する工程である。

再結晶用溶液は、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を用いることができる。

また、再結晶用溶液には、Al源を含んでもよく、Al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。

再結晶用溶液は、上記合成工程におけるSi源、Al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CHA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。

[0054] 本発明の再結晶工程における微細化されたCHA型ゼオライトと、再結晶用溶液との混合割合（以下、固液比と言う。）は、CHA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1～12であり、好ましくは1～8である。CHA型ゼオライトと再結晶用溶液の固液比を1～12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。

[0055] 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。

[0056] 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CHA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。

[0057] CHA型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。

[0058] 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 α 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。

[0059] 本発明によれば、合成工程で得られたCHA型ゼオライトの(211)面、(104)面及び(220)面の積分強度の和 X_0 は、54000以上であるのが好ましく、より好ましくは57000～70000である。積分強度が高いほど結晶性が良好であることを示し、積分強度の和 X_0 が54000以上であることで、後の微細化工程、再結晶工程を経ても、高いNO_x浄化性能を得ることができる。

[0060] また、本発明において、合成工程で得られたCHA型ゼオライトの積分強度の和に対する微細化工程で微細化されたCHA型ゼオライトの積分強度の和(以下、積分強度比という。)は、30%以上であるのが好ましく、より好ましくは35～85%である。積分強度比が30%以上であると、後の再結晶工程において、CHA型ゼオライトの結晶構造が修復しやすく、結晶性を十分に高めることができるため好ましい。

[0061] なお、再結晶工程後のCHA型ゼオライトの平均粒子径は、微細化工程後で得られたCHA型ゼオライトの平均粒子径とほぼ同じである。

[0062] <Cuイオン交換>

本発明の製造方法においては、上記再結晶工程後のCHA型ゼオライトに対し、Cuイオン交換を行う工程をさらに含むことが好ましい。

Cu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1種の水溶液にCHA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Cu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(II)水溶液を溶液温度が室温～50℃、大気圧にてイオン交換を行うことで、CHA型ゼオライトにCu

を担持できる。

- [0063] 本発明において、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。

- [0064] 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。

- [0065] 本発明において、得られたゼオライトの粉末X線解析法によるX線回析スペクトルの（211）面、（104）面及び（220）面の積分強度の和X₀は、50000以上であるのが好ましく、より好ましくは52000～68000である。積分強度の和が50000以上であると、高いNO_x浄化性能を得ることができる。

- [0066] <ハニカム触媒>

次に、本発明のハニカム触媒の製造方法について説明する。本発明のハニカム触媒の製造方法は、上記製造方法により得られたCHA型ゼオライトと無機バインダとを混合する工程を含む。

本発明により製造されたハニカム触媒（以下、本発明のハニカム触媒と言

う。)は、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に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。

[0067] 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。

[0068] 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。ハニカムユニットの最大ピーク気孔径が $0.03 \mu\text{m}$ 未満であると、排ガスを隔壁中に十分に拡散できず、 NO_x 浄化性能が低下することがあり、 $0.15 \mu\text{m}$ を超えると、気孔の数が少なくなるため、ゼオライトが NO_x の浄化に有効に利用されなくなることがある。

[0069] 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。

[0070] 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、 $40 \sim 70\%$ であることが望ましい。ハニカムユニットの気孔率が 40% 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 70% を超えると、ハニカムユニットの強度が不十分となる。

[0071] 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セル×7セル×10mm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、23.6cc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40min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。

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

[0072] 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。

[0073] 本発明の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。

[0074] 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。

[0075] 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100～320 g/L含有することが望ましく、120～300 g/L含有することがより望ましい。100 g/L未満であると、NO_x浄化性能が低くなり、320 g/Lを超えると、ハニカムユニットの強度が低下することがある。

[0076] 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。

[0077] 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。

[0078] 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。

[0079] 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。

[0080] 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。

[0081] 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。

[0082] 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。

[0083] 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。

[0084] 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。

[0085] 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。

[0086] 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。

[0087] 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。

[0088] 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、0.1～0.4mmであることが望ましく、0.1～0.3mm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0.1mm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0.4mm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。

[0089] 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、0.1～2.0mmであることが望ましい。外周コート層の厚さが0.1mm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2.0mm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。

[0090] 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。

[0091] 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。

[0092] 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、ゼオライトと無機バインダとを含み、必要に応じて、無機繊維及び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を作製する。

[0093] 原料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、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、ベーマイト等として添加されており、二種以上併用してもよい。

[0094] 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。

[0095] 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。

[0096] 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。

[0097] 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。

[0098] 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。

[0099] 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。

- [0100] 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。
- [0101] 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。
- [0102] 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。
- [0103] 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。
- [0104] 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。
- [0105] 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。
- [0106] 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。
- [0107] 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。
- [0108] 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。

[0109] 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。

[0110] 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。

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。

[0111] 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いてもよい。

[0112] 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。

[0113] 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。

[0114] 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。

[0115] 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。

図2に、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（図示せず）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。

[0116] 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。

[0117] 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。

[0118] 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、 $10 \sim 200 \text{ cm}^2$ であることが望ましい。上記断面積が 10 cm^2 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 cm^2 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。

[0119] 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。

[0120] 接着層１３の厚さは、 $0.1 \sim 3.0 \text{ mm}$ 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。

[0121] 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。

[0122] 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。

[0123] 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。

[0124] 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。

[0125] 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。

[0126] 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。

[0127] 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。

[0128] 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。

[0129] 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。

[0130] 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 11' 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 11' の集合体を作製する。

[0131] 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。

[0132] 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。

[0133] 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、円柱状のハニカム触媒 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。

[0134] 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。

[0135] なお、ハニカム触媒 10, 10' は、外周コート層 12 が形成されていなくてもよい。

[0136] 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

[0137] 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。

[0138] <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：10mm、加速電圧：40kV、加速電流：40mA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JADE 6.0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 α 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。

[0139] <平均粒子径の測定>

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、日立ハイテック社製、S-4800）を用いて、CHA型ゼオライトのSEM写真を撮影し、それらの粒子径を測定した。測定条件は、加速電圧：1kV、エミッション：10 μ A、WD：2.2mm以下とした。測定倍率は、20000倍とした。10個の粒子の2つの対角線から粒子径を測定し、その平均値を求めた。

[0140] <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（SAR：SiO₂/Al₂O₃）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。

[0141] <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、測定をした。Cu担持量の測定値から、Cu/Alモル比を算出した。

[0142] （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、 $\text{SiO}_2 : 15 \text{ mol}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ mol}$ 、 $\text{NaOH} : 1.6 \text{ mol}$ 、 $\text{KOH} : 0.53 \text{ mol}$ 、 $\text{TMAAOH} : 1.62 \text{ mol}$ 、 $\text{H}_2\text{O} : 300 \text{ mol}$ 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500 L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 $0.74\ \mu\text{m}$ であり、積分強度の和(X_0)は54357であった。

[0143] <微細化工程>

粉砕用ビーズとしてジルコニア（ビーズ粒径： $300\ \mu\text{m}$ ）を用い、湿式ビーズミル（アシザワファインテック製ラボスターミニ）により、上記合成工程で得られたCHA型ゼオライトを表1に記載の条件で粉砕した。その後、評価のために、 550°C 、10時間、空気雰囲気中で加熱して、平均粒子径と積分強度の和(X_0)を求めた。その結果、平均粒子径は $0.12\ \mu\text{m}$ であり、積分強度の和(X_0)は33991であった。

[0144] <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再結晶用溶液として用い、表1に記載の条件で、オートクレーブにて攪拌しながら再結晶を行った。なお液量とは、CHA型ゼオライトの質量を1としたときの再結晶用溶液の割合である固液比である。また濃度とは、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と積分強度の和(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 $0.12\ \mu\text{m}$ であり、積分強度の和(X_0)は53813であり、SARは12.2であった。

[0145] 図5に、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、図6に、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、図7に実施例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。

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CHA型ゼオライト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。

[0146] 以上から、再結晶工程を施すことにより、微細化工程で損なわれたCHA型ゼオライトの結晶構造が合成工程直後の結晶構造まで、ほぼ修復されたことが分かった。

[0147] 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。

[0148] (実施例2～6)

微細化工程及び再結晶工程の条件を表1に記載したものに変更したこと以外は、実施例1を繰り返した。

微細化工程後のCHA型ゼオライトの平均粒子径と積分強度の和(X_0)、並びに再結晶工程後のCHA型ゼオライトの平均粒子径、積分強度の和(X_0)及びCHA型ゼオライトのモル比(SAR)を求めた。結果を表1に示す。

[0149] [表1]

表1

	微細化工程条件			微細化工程終了後の状態		再結晶工程条件				再結晶工程終了後の状態		
	ゼオライトに対するビーズ量(体積比)	回転数(rpm)	粉碎時間(分)	平均粒子径(μm)	積分強度の和(X_0)	温度($^{\circ}\text{C}$)	時間(hr)	液量(固液比)	濃度(濃縮率)	平均粒子径(μm)	積分強度の和(X_0)	SAR
実施例1	0.95	2900	60	0.12	33991	200	24	8	3	0.12	53813	12.2
実施例2	0.73	2200	60	0.47	44728	200	4	2	1	0.47	50171	12.2
実施例3	0.95	2900	60	0.12	33991	200	24	8	1	0.12	49899	12.2
実施例4	0.95	2900	60	0.12	33991	200	24	4	1	0.12	48595	12.2
実施例5	0.95	2900	60	0.12	33991	200	4	2	1	0.12	42289	12.2
実施例6	0.95	2900	60	0.12	33991	160	24	2	1	0.12	42942	12.2

[0150] (ハニカム触媒の作製)

実施例1～6で得られたCHA型ゼオライトを25質量%、0.2 μm のチタニアを19質量%、無機バインダとして擬ペーマイトを11質量%、平均繊維長が100 μm のガラス繊維を4質量%、メチルセルロースを6質量%、界面活性剤を3質量%、造孔材としてのポリスチレン粒子5質量%、及

びイオン交換水を27質量%混合混練して、原料ペーストを作製した。なお、CHA型ゼオライトは銅イオン交換後のものを用いた。

また、比較例1として、実施例1の合成工程で得られたCHA型ゼオライトを微細化工程及び再結晶工程を実施せず、Cuイオン交換したものを用いて、同様に原料ペーストとした。

[0151] 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4.5kW、減圧6.7kPa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35mm、長さが150mm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0.20mmであった。

[0152] <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25.4mm、長さ38.1mm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40000h⁻¹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262.5ppm、二酸化窒素87.5ppm、アンモニア350ppm、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：100000h⁻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315ppm、二酸化窒素35ppm、アンモニア385ppm、酸素10%、二酸化炭素5%、水5%、窒素（balance）とした。実施例

1～6及び比較例1で得られたCHA型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。

[0153] ＜吸水変位の測定＞

ハニカムユニットからダイヤモンドカッターを用いて、一辺が35mm、長さが10mmの正四角柱状の試験片を切り出した。この試験片を乾燥機にて200℃、2時間乾燥した。その後、測定顕微鏡（Nikon社製、Measuring Microscope MM-40 倍率100倍）を用いて、絶乾時の最外壁間の距離（試験片のハニカム最外壁から反対側の最外壁間の距離）を測定した。測定位置は、試験片の外周辺の中心部で、片側のみとした。次いで、試験片を水中に1時間浸漬し、エアブローで試験片表面の水を除去した後、同様の測定方法で、吸水時の最外壁間の距離を測定した。吸水変位（％）は、式（2）で算出した。

$$\text{吸水変位（％）} = (\text{絶乾時の最外壁間の距離} - \text{吸水時の最外壁間の距離}) / (\text{絶乾時の最外壁間の距離}) \times 100 \cdots (2)$$

実施例1～6及び比較例1で得られたCHA型ゼオライトを使用したハニカム触媒の吸水変位を表2に示す。

[0154] [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		
		NO _x 浄化率(%)		吸水変位(%)
		200℃	525℃	
実施例1	0.36	94	95	0.18
実施例2	0.36	93	94	0.22
実施例3	0.37	91	92	0.18
実施例4	0.36	90	91	0.17
実施例5	0.35	89	90	0.18
実施例6	0.35	89	90	0.17
比較例1	0.36	93	93	0.33

[0155] 実施例1～6で得られたCHA型ゼオライトは、本発明における合成工程、微細化工程及び再結晶工程を経て製造されたものであるので、高い結晶性

を有し、かつ小粒子径であるCHA型ゼオライトを低コストで得ることができる。

また、実施例1～6で得られたCHA型ゼオライトを用いたハニカム触媒は、吸水変位が0.25%以下と低く、高い耐クラック性を示し、またNO_x浄化性能に優れることが分かった。

一方、微細化工程及び再結晶工程を行わずに合成工程により得られたゼオライトをCuイオン交換した比較例1のCHA型ゼオライトを用いたハニカム触媒は、吸水変位が0.33%であり、使用時のクラックが生じ易いことが想定される。

[0156] 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2015-127735）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

- [0157] 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] $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 組成比 (SAR) が 15 未満であり、平均粒子径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であるCHA構造を有するゼオライトを製造する方法であって、
- 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、
- 前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、
- 前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と
- を含む、ゼオライトの製造方法。
- [請求項2] 前記微細化工程が、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、請求項1に記載のゼオライトの製造方法。
- [請求項3] 前記湿式ビーズミルに用いられるビーズが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つであり、かつ、ビーズの粒径が $30\sim 1000\ \mu\text{m}$ である、請求項2に記載のゼオライトの製造方法。
- [請求項4] 前記CHA構造を有するゼオライトの体積に対して $0.5\sim 5$ 倍のビーズを用い、前記湿式ビーズミルの回転数を $1000\sim 4200\ \text{rpm}$ 、かつ粉砕時間 $5\sim 60$ 分で粉砕する、請求項2又は3に記載のゼオライトの製造方法。
- [請求項5] 前記合成工程で得られたCHA構造を有するゼオライトのX線回析における、 (211) 面、 (104) 面及び (220) 面の積分強度の和が 54000 以上であり、かつ前記合成工程で得られたCHA構造を有するゼオライトの積分強度の和に対する前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の積分強度の和が 30%

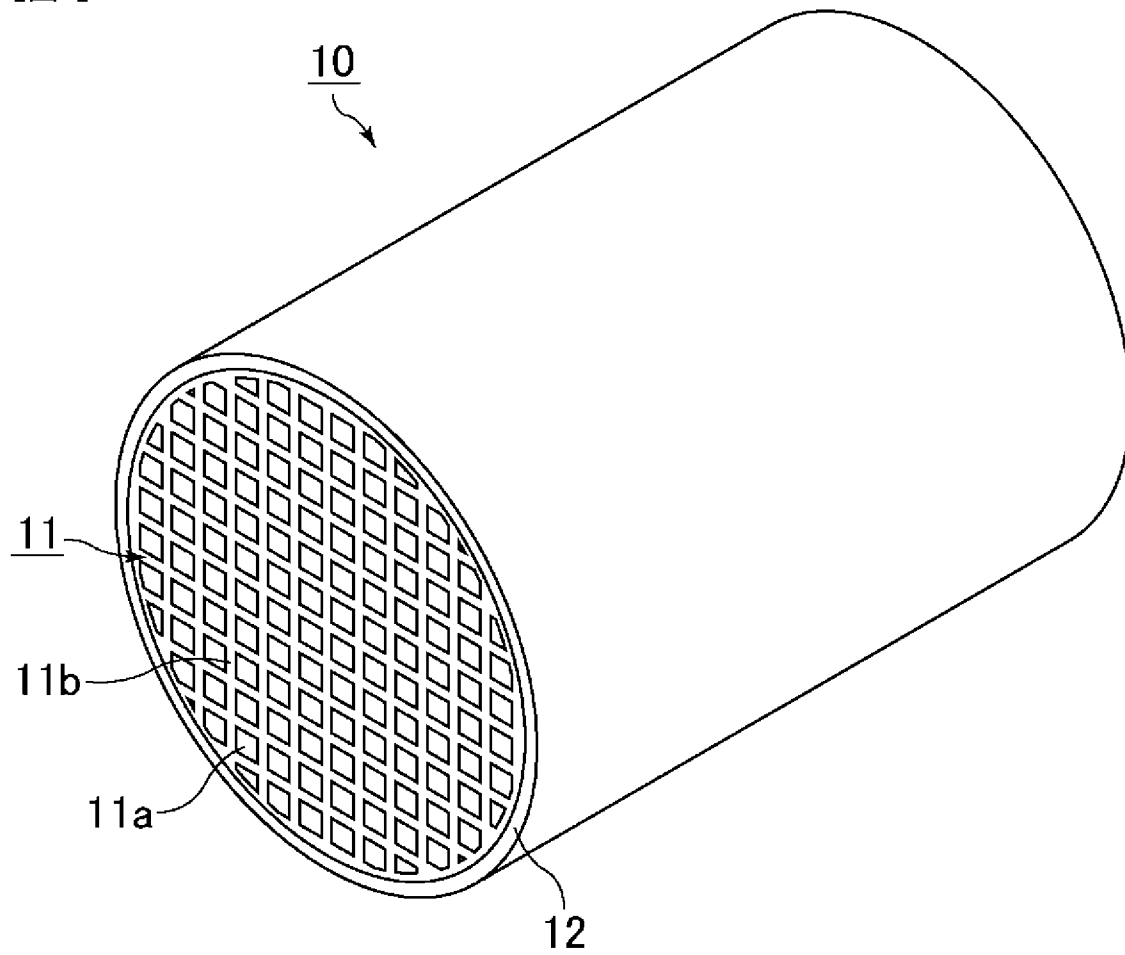
以上である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のゼオライトの製造方法。

[請求項6] 前記再結晶工程後の C H A 構造を有するゼオライトに対し、C u イオン交換を行う工程をさらに含み、得られた C u を担持するゼオライトの C u / A l (モル比) が 0. 2 ～ 0. 5 である、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のゼオライトの製造方法。

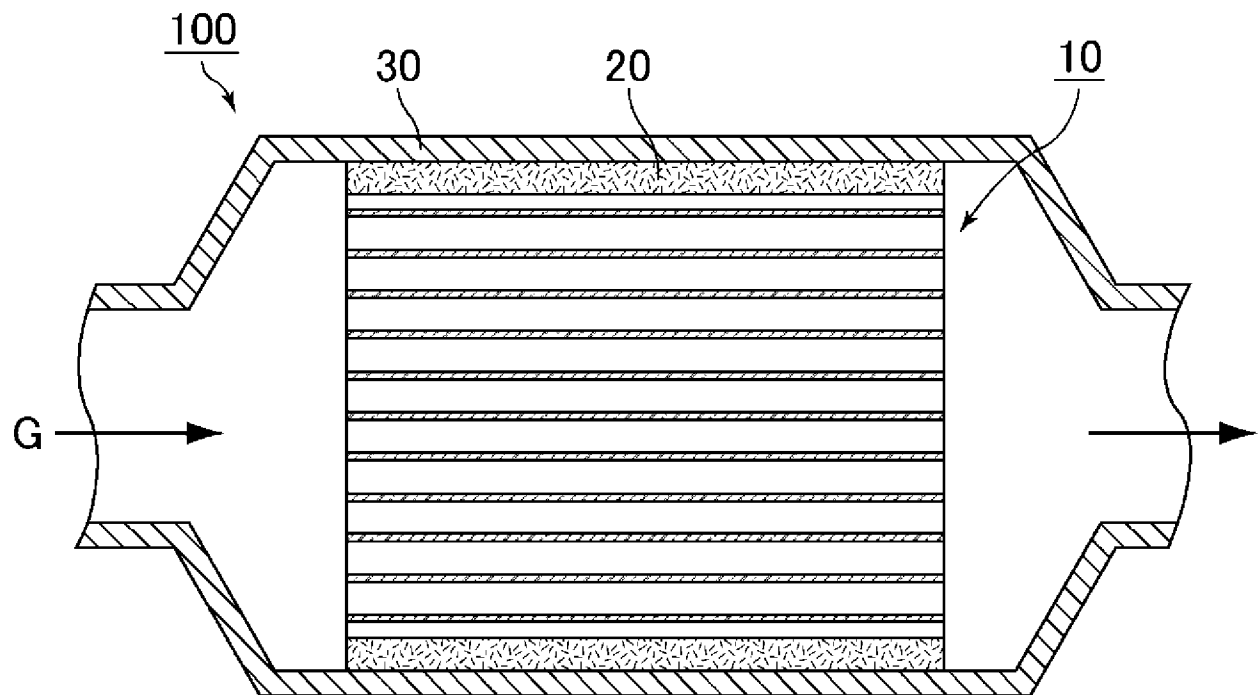
[請求項7] 請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のゼオライトの製造方法により得られるゼオライト。

[請求項8] 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により得られたゼオライトと無機バインダとを混合する工程を含む、ハニカム触媒の製造方法。

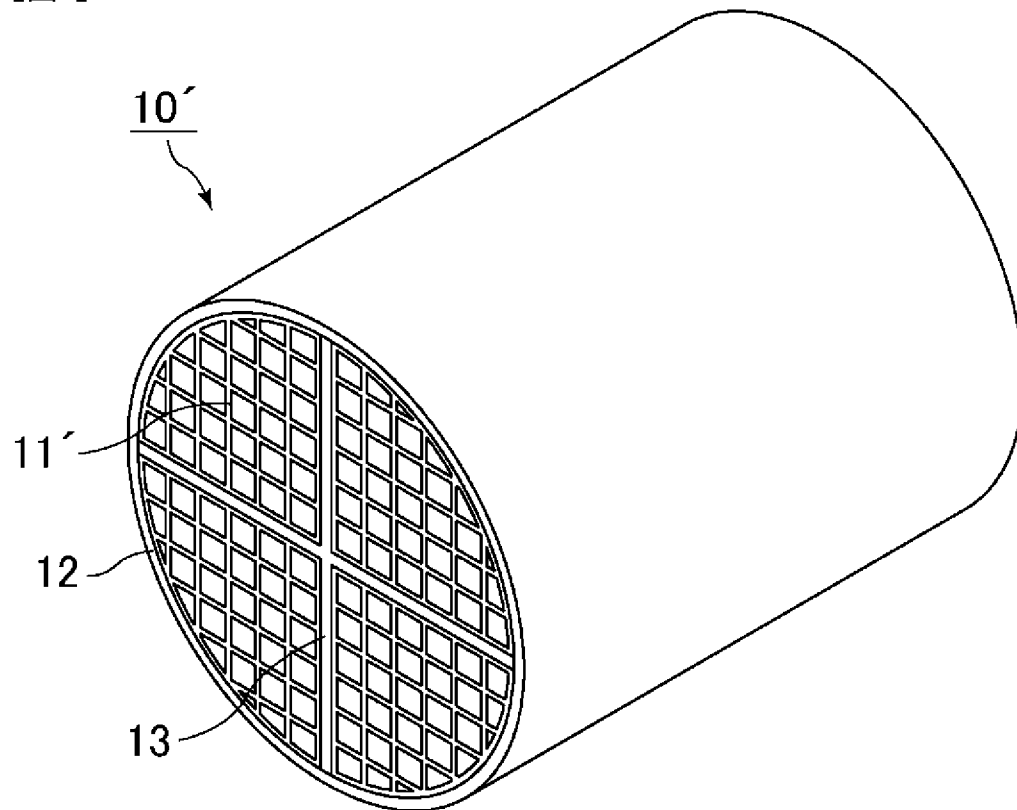
[図1]



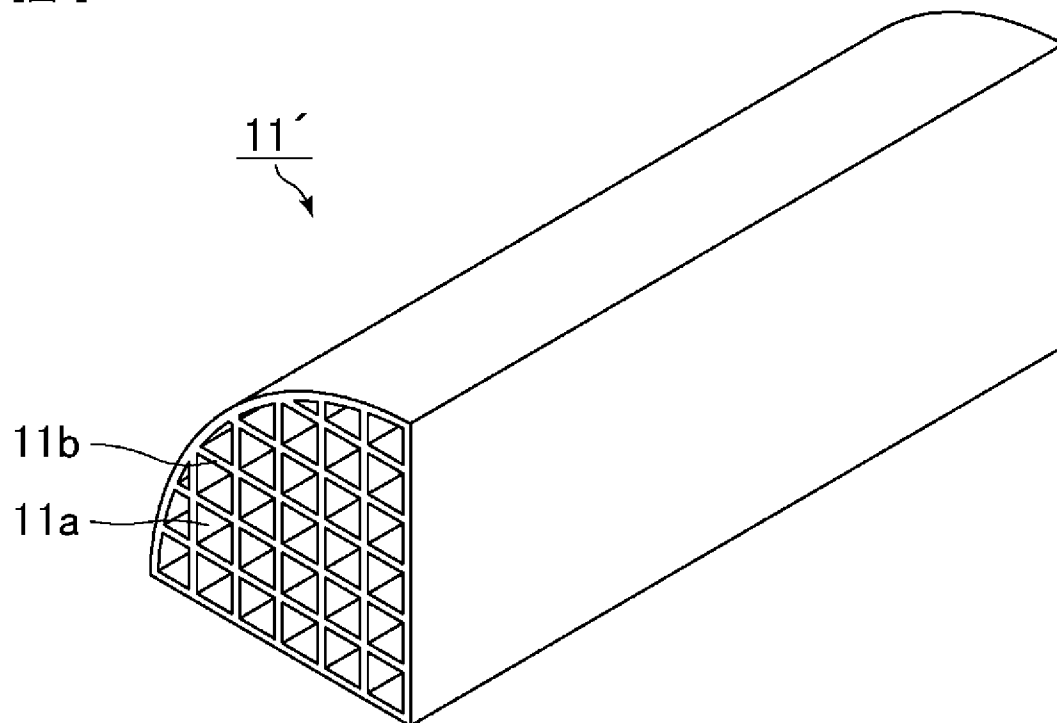
[図2]



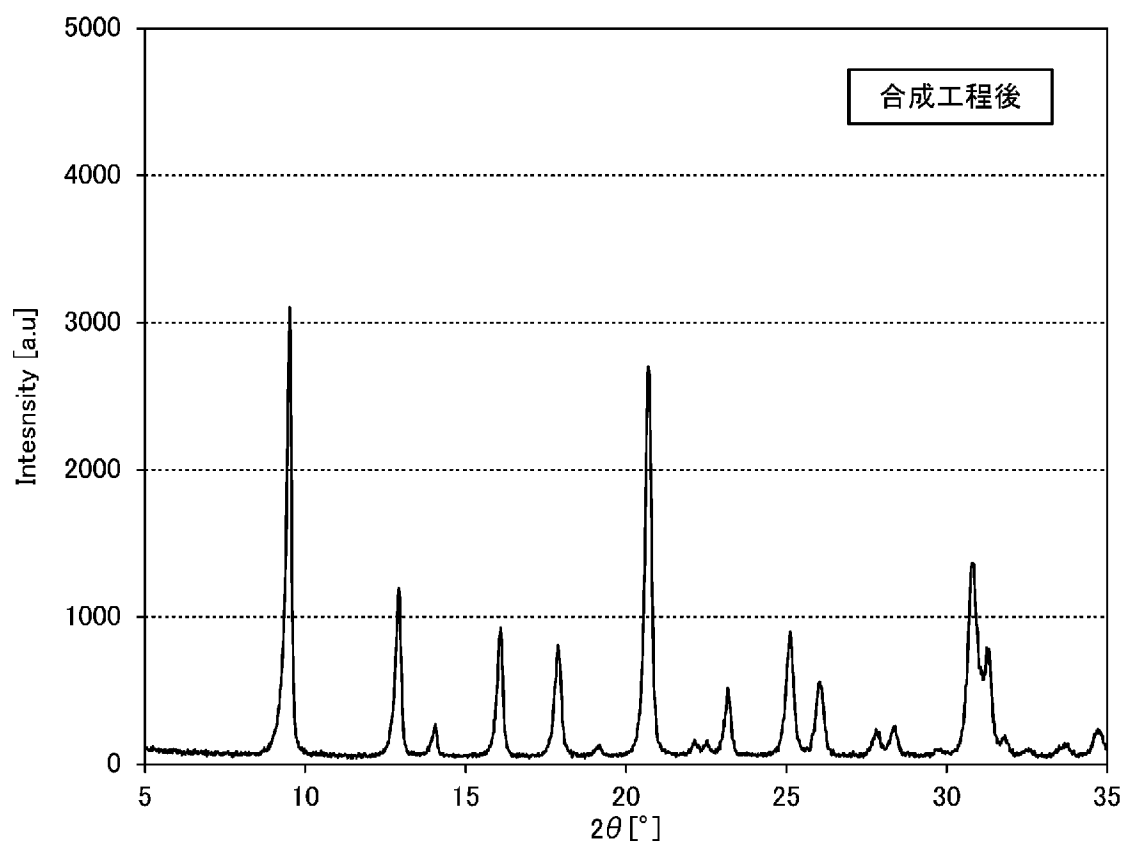
[図3]



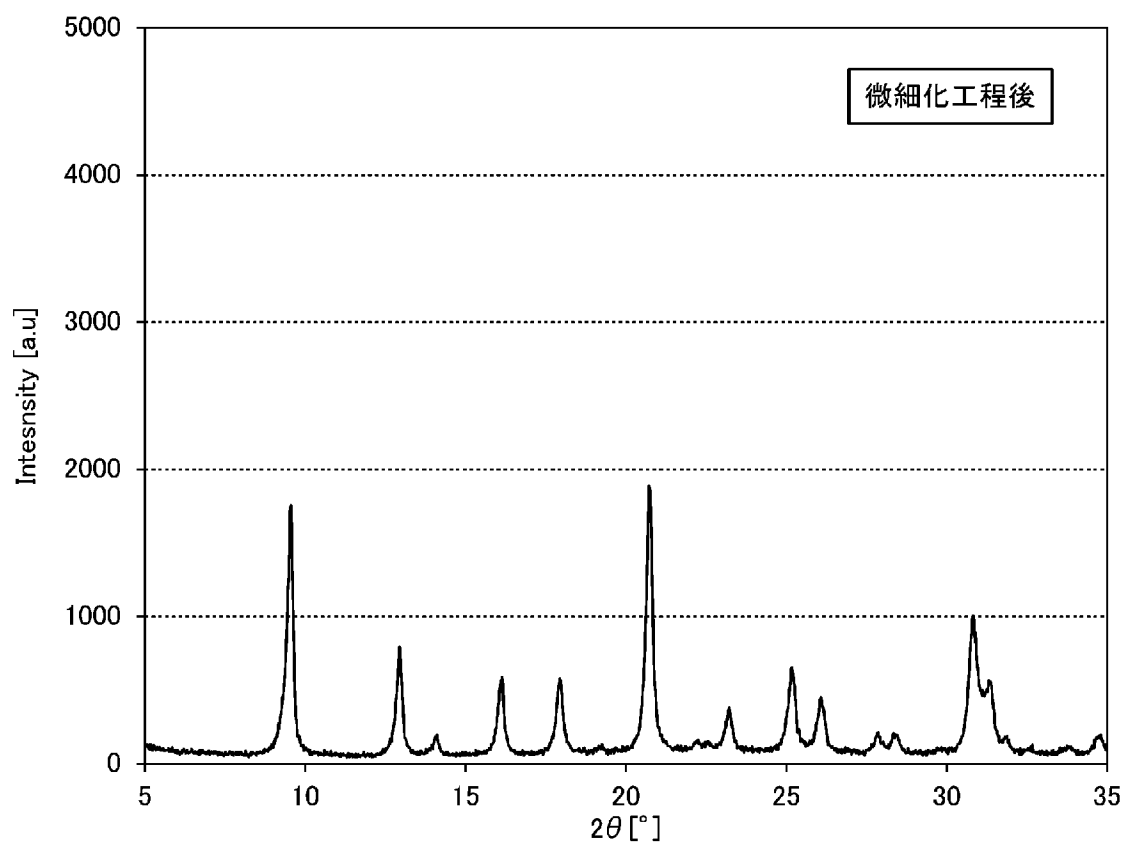
[図4]



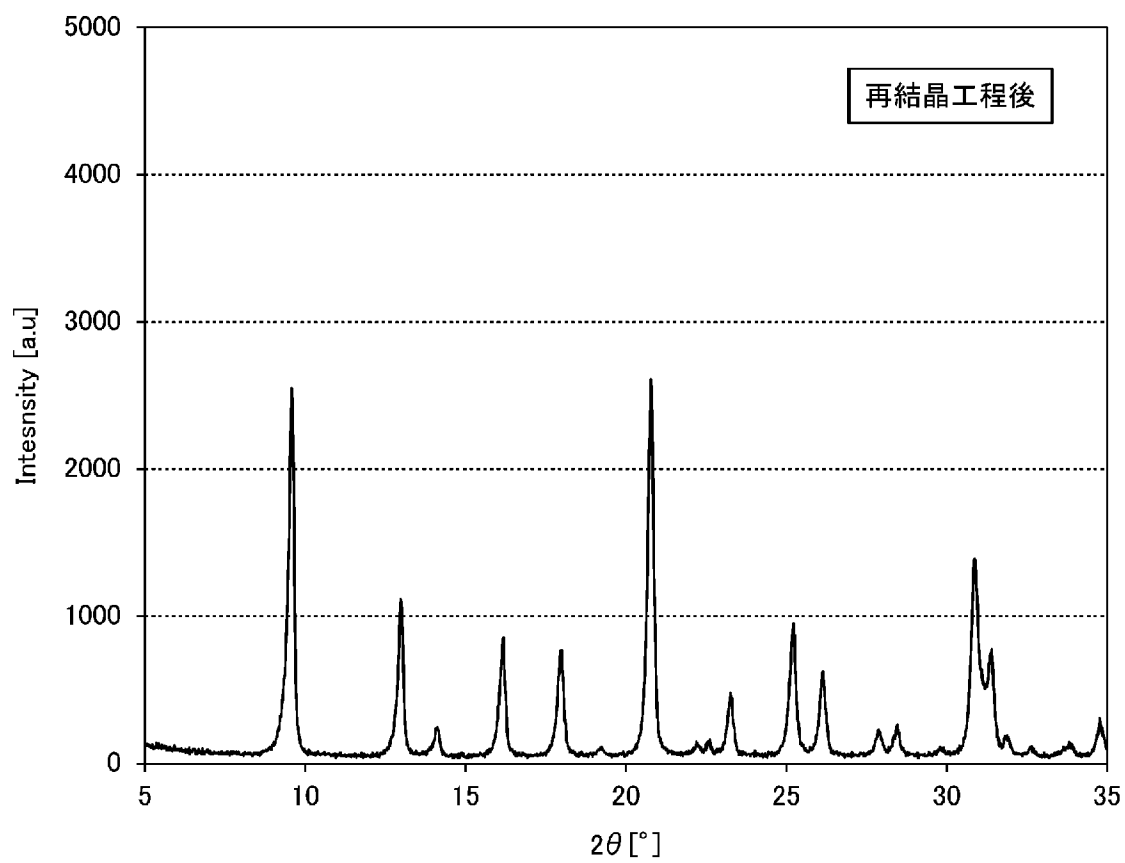
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068870

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, B01J37/30(2006.01)i, F01N3/28(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)

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)	1-5, 7 2-4, 6, 8
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, 5, 7 2-4, 6, 8
Y	JP 2013-95653 A (Tosoh Corp.), 20 May 2013 (20.05.2013), claims; table 1 (Family: none)	6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

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/JP2016/068870

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 & CA 2822788 A & KR 10-2013-0133245 A	6
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	8
Y	JP 2014-210221 A (Cataler Corp.), 13 November 2014 (13.11.2014), claims; paragraphs [0018] to [0028]; fig. 1 (Family: none)	8
A	JP 2015-101506 A (JGC Catalysts and Chemicals Ltd.), 04 June 2015 (04.06.2015), entire text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01B39/48(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J29/76(2006.01)i, B01J35/04(2006.01)i, B01J37/30(2006.01)i, F01N3/28(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 (I P C))

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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)	1-5, 7 2-4, 6, 8
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, 5, 7 2-4, 6, 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

1 4 . 0 7 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 7 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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)	6
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 & CA 2822788 A & KR 10-2013-0133245 A	6
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	8
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)	8
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)	1-8