



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101679129 B

(45) 授权公告日 2012. 08. 08

(21) 申请号 200880019822. 7

(22) 申请日 2008. 05. 20

(85) PCT申请进入国家阶段日
2009. 12. 11

(86) PCT申请的申请数据
PCT/JP2008/059268 2008. 05. 20

(87) PCT申请的公布数据
W02009/141881 JA 2009. 11. 26

(73) 专利权人 揖斐电株式会社
地址 日本岐阜县

(72) 发明人 大野一茂 国枝雅文 井户贵彦
手嶋郁仁

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
代理人 丁香兰

(51) Int. Cl.
C04B 35/80 (2006. 01)
B01J 35/04 (2006. 01)
B28B 3/26 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2006/137149 A1, 2006. 12. 28,
JP 特开平 8-112809 A, 1996. 05. 07,
WO 2004/045765 A1, 2004. 06. 03,
CN 1700949 A, 2005. 11. 23,

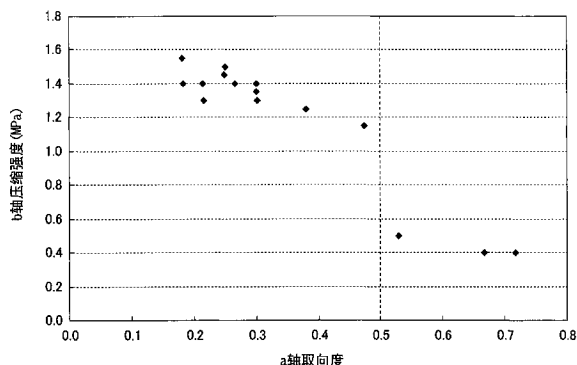
审查员 赵华英

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 5 页

(54) 发明名称
蜂窝结构体

(57) 摘要

一种蜂窝结构体, 其具有蜂窝单元, 该蜂窝单元包含无机颗粒、无机粘结剂和无机纤维, 且具有沿着长度方向从一侧端面延伸至另一侧端面的多个孔道被孔道壁隔开而形成的形状, 所述蜂窝结构体的特征在于, 在与所述孔道的延伸方向平行的方向即 a 轴方向上的无机纤维的取向度为 0. 5 以下。



1. 一种蜂窝结构体,其具有蜂窝单元,该蜂窝单元包含无机颗粒、无机粘结剂和无机纤维,且具有沿着长度方向从一侧端面延伸至另一侧端面的多个孔道被孔道壁隔开而形成的形状,所述蜂窝结构体的特征在于,

所述蜂窝单元通过挤压成型来形成,

在与所述孔道的延伸方向平行的方向即 a 轴方向上的无机纤维的取向度为 0.5 以下。

2. 根据权利要求 1 所述的蜂窝结构体,其特征在于,所述孔道壁的厚度在 0.15mm ~ 0.4mm 的范围。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的蜂窝结构体,其特征在于,所述无机纤维的平均纤维长度在 $30\ \mu\text{m}$ ~ $150\ \mu\text{m}$ 的范围,平均纤维直径在 $4\ \mu\text{m}$ ~ $10\ \mu\text{m}$ 的范围。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的蜂窝结构体,其特征在于,所述无机纤维包含氧化铝纤维、二氧化硅纤维、碳化硅纤维、硅铝纤维、玻璃纤维、钛酸钾纤维和硼酸铝纤维中的至少任意一种纤维。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的蜂窝结构体,其特征在于,所述无机颗粒包含沸石、氧化铝、二氧化钛、二氧化硅、氧化锆以及上述物质的前体中的至少任意一种颗粒。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的蜂窝结构体,其特征在于,所述无机颗粒包含沸石。

7. 根据权利要求 5 所述的蜂窝结构体,其特征在于,所述沸石包含 β 型沸石、Y 型沸石、镁碱沸石、ZSM-5 型沸石、丝光沸石、八面沸石、A 型沸石或 L 型沸石中的至少任意一种沸石。

8. 根据权利要求 5 所述的蜂窝结构体,其特征在于,在所述沸石中,二氧化硅和氧化铝的摩尔比即二氧化硅 / 氧化铝的摩尔比在 30 ~ 50 的范围。

9. 根据权利要求 5 所述的蜂窝结构体,其特征在于,所述沸石使用 Fe、Cu、Ni、Co、Zn、Mn、Ti、Ag 或 V 中的至少任意一种元素进行了离子交换。

10. 根据权利要求 5 所述的蜂窝结构体,其特征在于,所述沸石包含二次粒子,所述沸石的二次粒子的平均粒径在 $0.5\ \mu\text{m}$ ~ $10\ \mu\text{m}$ 的范围。

11. 根据权利要求 1 或 2 所述的蜂窝结构体,其特征在于,所述无机粘结剂包含氧化铝溶胶、二氧化硅溶胶、二氧化钛溶胶、水玻璃、海泡石溶胶和绿坡缕石溶胶中的至少任意一种材料。

12. 根据权利要求 1 或 2 所述的蜂窝结构体,其特征在于,多个所述蜂窝单元通过粘结材料结合在一起。

蜂窝结构体

技术领域

[0001] 本发明涉及一种蜂窝结构体。

背景技术

[0002] 关于汽车废气的净化,已经开发了很多技术,但由于交通量也在增加,因此还很难说已经采取了充分的对付废气的方法。无论在日本国内还是在世界范围内,都在进一步加强对于汽车废气的控制。其中,对于柴油废气中的 NO_x 的控制要求,正在变得非常严格。以往,通过控制发动机的燃烧系统来谋求减少 NO_x,但仅此不能完全对付废气。作为对应于这种课题的柴油 NO_x 净化系统,已经提出了一种将氨作为还原剂来使用的 NO_x 还原系统(被称作 SCR(选择性催化还原)系统)。

[0003] 作为应用于这种系统的车载用催化剂,众所周知的有包含沸石作为催化剂成分的蜂窝结构体。但是,大多包含沸石的蜂窝结构体强度低。对此,专利文献 1(日本特开昭 61-171539 号公报)中揭示了添加 5~30 重量%的无机质纤维的包含沸石的蜂窝结构体。所揭示的添加了这种无机质纤维的包含沸石的蜂窝结构体,可以防止在烧成过程中发生破裂。

[0004] 专利文献 2(国际公开第 2006/040874 号小册子)中公开了包含陶瓷颗粒和无机纤维的蜂窝结构体,其使用了满足 {无机纤维的长径比 \geq 纤维的抗拉强度(GPa)/0.3} 的无机纤维,可以提高蜂窝结构体的弯曲强度。

[0005] 在如专利文献 1 和 2 中记载的蜂窝结构体中,当进行作为一般的蜂窝结构体制造方法的挤压成型时,成型体中的无机纤维发生取向。取向度根据成型原料的特性和成型条件有所不同,通常认为长径比越大、成型过程中原料的流动越均匀,无机纤维越容易取向。如果无机纤维取向于成型体中,则在该成型体进行烧成而制作的蜂窝结构体中,无机纤维也保持着取向的状态,并且即使是具有相同组成的蜂窝结构体,根据取向的方向和程度,各蜂窝结构体的在轴向的强度不同。

[0006] 但是,在专利文献 1 和 2 中记载的蜂窝结构体中,根本没有考虑无机纤维取向的问题。因此,当把该蜂窝结构体用作车载用催化剂和催化剂载体时,因为特定方向上的强度不足的问题,将导致不能长期使用。

发明内容

[0007] 本发明是为了解决如上所述的问题而提出的,其目的在于提供一种含有无机纤维的蜂窝结构体,该蜂窝结构体即使作为车载用废气净化催化剂,在垂直于孔道的长度方向的方向上也具有较高的强度,并且即使搭载在汽车上使用,也不会造成损坏。

[0008] 下面记载解决本发明的课题的手段。

[0009] 本发明的蜂窝结构体具有蜂窝单元,该蜂窝单元包含无机颗粒、无机粘结剂和无机纤维,且具有沿着长度方向从一侧端面延伸至另一侧端面的多个孔道被孔道壁隔开而形成的形状,在与所述孔道的延伸方向平行的方向即 a 轴方向上的无机纤维的取向度为 0.5

以下。

[0010] 在本发明的蜂窝结构体中,所述孔道壁的厚度最好在 0.15mm ~ 0.4mm 的范围。

[0011] 在本发明的蜂窝结构体中,所述无机纤维的平均纤维长度最好在 30 μm ~ 150 μm 的范围,平均纤维直径最好在 4 μm ~ 10 μm 的范围。

[0012] 在本发明的蜂窝结构体中,所述无机纤维最好包含氧化铝纤维、二氧化硅纤维、碳化硅纤维、硅铝纤维、玻璃纤维、钛酸钾纤维和硼酸铝纤维中的至少任意一种纤维。

[0013] 在本发明的蜂窝结构体中,所述无机颗粒最好包含沸石、氧化铝、二氧化钛、二氧化硅、氧化锆以及上述物质的前体中的至少任意一种颗粒。

[0014] 在本发明的蜂窝结构体中,所述无机颗粒最好包含沸石。

[0015] 在本发明的蜂窝结构体中,所述沸石最好包含 β 型沸石、Y 型沸石、镁碱沸石、ZSM-5 型沸石、丝光沸石、八面沸石、A 型沸石或 L 型沸石中的至少任意一种沸石。

[0016] 在本发明的蜂窝结构体中,在所述沸石中,二氧化硅和氧化铝的摩尔比(二氧化硅 / 氧化铝之比)最好在 30 ~ 50 的范围。

[0017] 在本发明的蜂窝结构体中,所述沸石最好使用 Fe、Cu、Ni、Co、Zn、Mn、Ti、Ag 或 V 中的至少任意一种元素进行了离子交换。

[0018] 在本发明的蜂窝结构体中,所述沸石最好包含二次粒子,所述沸石的二次粒子的平均粒径最好在 0.5 μm ~ 10 μm 的范围。

[0019] 在本发明的蜂窝结构体中,所述蜂窝单元最好包含无机粘结剂,所述无机粘结剂最好包含氧化铝溶胶、二氧化硅溶胶、二氧化钛溶胶、水玻璃、海泡石溶胶和绿坡缕石溶胶中的至少任意一种材料。

[0020] 本发明的蜂窝结构体,最好通过粘结材料将多个所述蜂窝单元结合起来。

[0021] 根据本发明可以提供含有无机纤维的蜂窝结构体,该蜂窝结构体即使作为车载用空气净化催化剂,在与孔道的长度方向垂直的方向上也具有较高的强度,并且即使搭载在汽车上使用也不会造成损坏。

[0022] 附图说明

[0023] 图 1(a)、图 1(b) 为本发明的蜂窝结构体的立体图,其中,图 1(a) 表示由多个蜂窝单元构成的蜂窝结构体,图 1(b) 表示由一个蜂窝单元构成的蜂窝结构体。

[0024] 图 2 为构成图 1(a) 所示的蜂窝结构体的蜂窝单元的立体图。

[0025] 图 3 为从 a 轴方向观察到的图 2 的蜂窝单元的孔道壁的电子显微镜照片。

[0026] 图 4 为表示图 3 的电子显微镜照片中的无机纤维的示意图。

[0027] 图 5 为表示蜂窝单元中的 a 轴方向、b 轴方向以及 c 轴方向的图。

[0028] 图 6 为表示挤压成型机的模(金属口)的截面的一部分的剖面图。

[0029] 图 7 为表示蜂窝单元在 a 轴方向的取向度和 b 轴方向的压缩强度的图。

[0030] 主要符号说明:

[0031] 1 为蜂窝结构体,2 为蜂窝单元,3 为孔道,4 为孔道壁,5 为粘结材料,6 为涂布材料层。

[0032] 具体实施方式

[0033] 本发明的蜂窝结构体具有一个或多个蜂窝单元,该蜂窝单元是包含无机颗粒、无机粘结剂和无机纤维,且具有沿着长度方向从一侧端面延伸至另一侧端面的多个孔道被孔

道壁隔开的形状的烧成体。图 1(a) 中示出蜂窝结构体的一个例子的立体图。图 1(a) 中示出的蜂窝结构体 1 中,配置多个蜂窝单元 2 借助粘结材料 5 结合在一起。在各蜂窝单元 2 中,孔道 3 以沿着蜂窝单元的长度方向平行排列的方式形成。图 1b 表示蜂窝结构体的另一例子的立体图。图 1b 中示出的蜂窝结构体 1 由一个蜂窝单元 2 构成。在任意一种蜂窝结构体 1 中,为了保持强度,最好用涂布材料层 6 覆盖蜂窝结构体 1 的侧面(与孔道壁平行的面)。如图 2 的立体图所示,构成蜂窝结构体 1 的蜂窝单元 2 具有沿蜂窝单元 2 的长度方向延伸的多个孔道 3,并由将平行地形成了贯通孔的孔道 3 彼此隔开的孔道壁 4 构成蜂窝单元 2。

[0034] 在本发明的蜂窝结构体的蜂窝单元中,当把与孔道的贯通孔的延伸方向平行的方向设为 a 轴方向时,孔道壁中的无机纤维在 a 轴方向上的取向度为 0.5 以下。如果该取向度超过 0.5,则在垂直于 a 轴方向的 b 轴方向上的压缩强度急剧下降。在此,对在 a 轴方向(参照图 5)上的取向度下限并没有特殊限制,但是如果取向度小于 0.1,则蜂窝单元的弯曲强度可能降低。

[0035] 通常,蜂窝单元通过挤压成型来形成,当对含有无机纤维的原料进行挤压成型时,无机纤维沿着挤压方向自然取向。即使是挤压成型以外的方法,长径比较大的无机纤维也容易发生取向。如果有助于提高蜂窝单元的强度的无机纤维发生取向,则蜂窝单元的强度出现各向异性。

[0036] 即使由各向同性的材料形成孔道壁,就其结构上的压缩强度而言,蜂窝单元在上述 a 轴方向上的强度虽然较强,但在垂直于孔道壁的方向的 b 轴方向和 c 轴方向上强度相对较弱。在含有无机纤维的蜂窝单元中,无机纤维越容易发生取向,上述倾向越明显。对此,在本发明的蜂窝结构体中的蜂窝单元中,通过将孔道壁中的无机纤维在 a 轴方向的取向度控制在 0.5 以下,从而使无机纤维有助于提高 b 轴方向和 c 轴方向的强度。在此,在制造蜂窝单元时不进行特别操作的情况下,b 轴方向和 c 轴方向在形状和制造工序上几乎相同,因此 b 轴方向的强度和 c 轴方向的强度的值相同。

[0037] 图 3 为将切断本发明的蜂窝单元的孔道壁的部分放大 500 倍后,从 a 轴方向观察到的纤维镜照片。在照片中,可以观察到四根无机纤维 a、b、c 和 d。图 4 为表示该四根无机纤维 a、b、c 和 d 的示意图。无机纤维 a 只能观察到其截面,无机纤维 b、c 和 d 可以观察到其截面和一部分侧面。如此,当从 a 轴方向观察孔道壁时,在显微镜照片中用肉眼观察到的无机纤维中,如无机纤维 a 那样只能观察到其截面而不能观察到其侧面的无机纤维的比率称为 a 轴方向上的取向度。在该照片中,a 轴方向上的取向度为(无机纤维 a)/(无机纤维 a、b、c、d) = 1/4 = 0.25。为了测定取向度,观察到的整个无机纤维的数量虽然与纤维的含量有关,但最好为 100 根以上,优选为 500 根以上。并且,进行观察的显微镜照片的放大率虽然根据纤维径可以不同,但在 250 ~ 500 倍的范围即可。在此,孔道壁的 a 轴方向、b 轴方向和 c 轴方向如图 5 所示,将与孔道的贯通孔的延伸方向平行的方向设为 a 轴方向,将垂直于 a 轴方向的两个方向设为 b 轴方向,将形成 45 度的方向设为 c 轴方向。

[0038] (蜂窝单元)

[0039] 如图 2 所示,本发明的蜂窝结构体中的蜂窝单元构成所谓的蜂窝结构,该蜂窝结构具有多个孔道 3(平行的贯通孔)。蜂窝单元中的各孔道 3 的截面形状并没有被特别限制。图 2 中示出了具有正方形的孔道 3 截面形状的例子,但是孔道 3 的截面形状还可以为

大致三角形和大致六边形、圆形、或四边形和八边形的组合等。

[0040] 蜂窝单元的孔道壁的厚度最好在 0.15mm ~ 0.4mm 的范围, 优选在 0.15mm ~ 0.27mm 的范围。当孔道壁的厚度小于 0.15mm 时, 可能不能保持蜂窝单元的强度。并且, 当孔道壁的厚度超过 0.4mm 时, 有时废气难以浸透到孔道壁的内部, 不能将整个蜂窝结构体有效地用在废气的净化上。为此, 当把蜂窝结构体用作车载用蜂窝催化剂时, 为了确保具有同样的废气净化性能, 需要增大蜂窝结构体的体积以弥补使用效率下降。

[0041] 蜂窝单元的孔道壁的孔隙率最好在 20% ~ 40% 的范围, 优选在 25% ~ 40% 的范围。当孔隙率小于 20% 时, 废气不能充分地浸透到孔道壁的内部, 可能导致废气的净化率不够充分。并且, 当孔隙率超过 40% 时, 可能导致孔道壁的强度下降。

[0042] 在蜂窝单元的与孔道的长度方向垂直的截面(多个孔道垂直地开口的面)上, 开口部的面积比率即开口率最好在 50% ~ 65% 的范围。从不使压力损失变大的观点考虑, 蜂窝单元的开口率最好为 50% 以上, 从确保发挥净化作用的孔道壁的量观点考虑, 蜂窝单元的开口率最好为 65% 以下。

[0043] 本发明的蜂窝结构体的蜂窝单元包含无机颗粒、无机粘结剂以及无机纤维。

[0044] (无机纤维)

[0045] 在本发明的蜂窝结构体中, 可以在蜂窝单元中包含无机纤维。在本发明中, 无机纤维的平均纤维长度和平均纤维直径最好分别为 30 μm ~ 150 μm 、4 μm ~ 10 μm 。当无机纤维的平均纤维长度小于 30 μm 时, 有时增强蜂窝单元的强度的效果不够充分, 当无机纤维的平均纤维长度超过 150 μm 时, 有时纤维聚集而不能充分发挥增强强度的效果。并且, 如果在原料阶段纤维长度超过 150 μm , 则可能在挤压成型机中发生纤维被切断或聚集而容易导致模(金属口)堵塞。如果平均纤维直径小于 4 μm 或超过 10 μm , 则成型为蜂窝成型体时, 无机纤维容易取向。

[0046] 对包含在蜂窝单元中的无机纤维没有进行特殊限制, 例如可以有从氧化铝纤维、二氧化硅纤维、碳化硅纤维、硅铝纤维、玻璃纤维、钛酸钾纤维和硼酸铝纤维中选择的一种或两种以上无机纤维。这些无机纤维在原料阶段与沸石和无机粘结剂混合, 对蜂窝单元进行成型、烧成即可。无机纤维有助于提高蜂窝单元的强度。需要说明的是, 作为无机纤维, 除了长纤维以外, 还可以是诸如晶须(whisker)等短纤维。

[0047] 蜂窝单元中的无机纤维的形状特征, 除了上面说明的纤维的长度分布和平均纤维长度、平均纤维直径以外, 还有长径比。无机纤维是具有大长径比(纤维长度/纤维直径)的无机材料, 通常对增强蜂窝结构体的弯曲强度特别有效。无机纤维的长径比最好在 2 ~ 1000 的范围, 优选在 5 ~ 800 的范围, 更优选在 10 ~ 500 的范围。当无机纤维的长径比小于 2 时, 对增强蜂窝结构体的强度所起的作用小, 当无机纤维的长径比超过 1000 时, 在成型蜂窝单元时, 有时容易在成型用模具中引起网眼堵塞等, 导致成型性下降。并且, 在进行挤压成型等成型时, 有时会导致无机纤维被折断, 长度出现不齐, 从而导致蜂窝单元的强度下降。这里, 当无机纤维的长径比分布不均时, 可以取其平均值来表示。

[0048] 包含在蜂窝单元中的无机纤维的含量最好在 3 质量% ~ 50 质量% 的范围, 优选在 3 质量% ~ 30 质量% 的范围, 更优选在 5 质量% ~ 20 质量% 的范围。当无机纤维的含量小于 3 质量% 时, 对提高蜂窝结构体的强度所起的作用会下降, 当无机纤维的含量超过 50 质量% 时, 因为起到 NO_x 净化作用的沸石的量相对减少, 因此导致蜂窝结构体的 NO_x 净化性能

下降。

[0049] (无机颗粒)

[0050] 在本发明的蜂窝结构体中,蜂窝单元包含无机颗粒。无机颗粒有助于提高蜂窝单元的强度,有时还具有催化剂的作用。在本发明的蜂窝结构体中,对包含在蜂窝单元中的无机颗粒并没有特殊限制,例如可以使用沸石、氧化铝、二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、二氧化铈、莫来石(mullite)以及这些物质的前躯体。考虑到强度增强作用和作为催化剂载体的作用,最好使用氧化铝或氧化锆,作为氧化铝适合使用 γ 氧化铝或软水铝石(boehmite)。在此,可以包含一种或两种以上这些无机颗粒。作为具有催化剂作用的无机颗粒,适合使用沸石。

[0051] 本发明的蜂窝结构体中的无机颗粒,在烧成之前的原料无机颗粒的阶段存在羟基,正如可以在工业上利用的大多数无机化合物颗粒一样,不管是在本发明的蜂窝结构体中的烧成之前的原料无机颗粒中,还是在原料沸石颗粒中,都存在羟基。通过烧成而制成蜂窝单元时,这些羟基引起脱水缩合反应,具有加强颗粒间的结合的作用。尤其,以氧化铝颗粒为首的原料无机颗粒,通过烧成时的脱水缩合反应被牢固地结合。

[0052] 在本发明的蜂窝结构体中,作为原料而使用沸石和除沸石以外的无机颗粒的情况下,对于除沸石之外的无机颗粒而言,其二次粒子的平均粒径最好小于或等于沸石的二次粒子的平均粒径。尤其,除沸石之外的无机颗粒的平均粒径最好为沸石的平均粒径的 $1/1 \sim 1/10$ 。据此,可以通过平均粒径小的无机颗粒的结合力来提高蜂窝单元的强度。

[0053] 包含在蜂窝单元中的除沸石以外的无机颗粒的含量最好在3质量%~30质量%的范围,优选在5质量%~20质量%的范围。当除沸石以外的无机颗粒的含量小于3质量%时,对提高强度所起的作用小。当除沸石以外的无机颗粒的含量超过30质量%时,由于有助于NO_x净化的沸石的含量相对减少,因此导致NO_x净化性能下降。

[0054] (沸石)

[0055] 蜂窝单元中的沸石由沸石颗粒被无机粘结剂结合在一起而构成。作为沸石,例如有 β 型沸石、Y型沸石、镁碱沸石(ferrierite)、ZSM-5型沸石、丝光沸石(mordenite)、八面沸石(faujasite)、A型沸石(zeolite A)和L型沸石(zeolite L)等。这些沸石可以使用一种或多种。

[0056] 作为沸石,二氧化硅和氧化铝的摩尔比(二氧化硅/氧化铝之比)最好在30~50的范围。

[0057] 并且,最好包含对上述沸石进行了离子交换的离子交换沸石。离子交换沸石可以使用事先进行了离子交换的沸石而形成蜂窝单元,也可以在形成蜂窝单元之后对沸石进行离子交换。作为离子交换沸石,最好使用例如由Fe、Cu、Ni、Co、Zn、Mn、Ti、Ag及V中的至少一种金属种进行了离子交换的沸石。这些离子交换沸石可以使用一种或多种金属种。

[0058] 本发明的蜂窝结构体中的蜂窝单元,蜂窝单元中单位表观体积的沸石含量最好为230g/L以上,优选在245g/L~300g/L的范围。如果蜂窝单元的单位表观体积的沸石含量小于230g/L,则NO_x净化性能可能下降。并且,如果蜂窝单元的单位表观体积的沸石含量超过300g/L,则在形成作为NO_x净化催化剂用蜂窝单元所需的开口时,蜂窝单元的强度不能保持,进而蜂窝结构体的强度也不能保持。

[0059] 本发明的蜂窝单元中的沸石的含有率(混合比率)最好在60质量%~80质量%

的范围。由于沸石有助于 NO_x 的净化,因此蜂窝单元中的含量越多越好。但是,如果只增加沸石含量,则不得不减少其它构成物质(例如,无机纤维和无机粘结剂)的含量,因此导致蜂窝单元的强度下降。并且,如果在保持强度的同时,为了增加沸石的含量而过度减小蜂窝单元的开口率,则在 NO_x 净化反应中,废气的流通阻力可能变得过大。

[0060] 沸石含有二次粒子,沸石的二次粒子的平均粒径最好在 0.5 μm ~ 10 μm 的范围。在此,二次粒子的平均粒径可以使用沸石颗粒进行测量,该沸石颗粒是通过烧成而制成蜂窝单元之前的、形成了二次粒子的颗粒状的原料。

[0061] (无机粘结剂)

[0062] 因为蜂窝单元是烧成物,蜂窝单元中无机粘结剂中的水分等被蒸腾,只残留固体成分,因此当提及到蜂窝单元中的无机粘结剂时,是指该无机粘结剂中的固体成分。作为原料阶段的无机粘结剂,例如可以列举无机溶胶和粘土系粘结剂等。其中,作为无机溶胶,例如有氧化铝溶胶(alumina sol)、二氧化硅溶胶(silica sol)、二氧化钛溶胶(titania sol)、海泡石溶胶(sepiolite sol)、绿坡缕石溶胶(attapulgite sol)和水玻璃(liquid glass)等。作为粘土系粘结剂,例如有白土(terra alba)、高岭土(kaolin)、蒙脱土(montmorillonite)、复链结构型粘土(multiple chain structure clay)(海泡石、绿坡缕石)等。这些无机溶胶和粘土系粘结剂可以使用一种或混合两种以上来使用。

[0063] (催化剂成分)

[0064] 在本发明的蜂窝结构体的蜂窝单元的孔道壁上可以进一步担载催化剂成分。对于催化剂成分没有特殊限制,例如可以是贵金属、碱金属化合物、碱土类金属化合物等物质。作为贵金属,例如有从铂、钯和铑中选择的一种或两种以上物质;作为碱金属化合物,例如有从钾、钠等中选择的一种或两种以上化合物;作为碱土类金属化合物,例如有钡等的化合物。

[0065] (蜂窝单元的制造)

[0066] 下面对本发明的蜂窝结构体中的蜂窝单元的制造方法的一个例子进行说明。首先,制作包含上述无机颗粒、无机纤维和无机粘结剂作为主成分的原料浆,通过挤压成型等将其制作为蜂窝单元成型体。作为无机颗粒最好包含沸石。例如,最好使用将沸石和 γ 氧化铝混合成的无机颗粒。

[0067] 无机纤维的平均纤维长度最好在 30 μm ~ 150 μm,平均纤维直径最好在 4 μm ~ 10 μm。当把平均纤维长度和平均纤维直径设定在该范围内时,可以避免在挤压成型中无机纤维被切断、或者无机纤维凝聚在一起而堵塞模、或者因为无机纤维在成型的蜂窝单元中分散不良而妨害无机纤维增强强度的效果。在此,无机纤维的长度及分布可以通过粉碎和筛选等进行分级,从而制作所期望的无机纤维。

[0068] 在原料浆中,除了上述物质之外,还可以适当地添加除上述沸石之外的无机颗粒、有机粘结剂、造孔剂、分散介质以及成型助剂等。对有机粘结剂没有进行特殊限制,例如可以是从小甲基纤维素(methylcellulose)、羧甲基纤维素(carboxymethylcellulose)、羟乙基纤维素(hydroxyethylcellulose)、聚乙二醇(polyethyleneglycol)、酚醛树脂(phenolic resin)和环氧树脂(epoxy resin)等中选择的一种或两种以上有机粘结剂。相对于原料整体的固体成分的合计 100 质量份,有机粘结剂的混合量最好为 1 ~ 10 质量份。作为造孔剂可以使用丙烯酸系树脂、聚烯烃系树脂、聚苯乙烯系树脂、聚酯系树脂等树脂粉

末。有机粘结剂和造孔剂对挤压成型和蜂窝单元的孔隙率的调整起着很重要的作用,可以根据所期望的孔隙率来增减造孔剂。对分散介质没有进行特殊限制,例如可以举出水、有机溶剂(甲苯等)和醇(甲醇等)等。对成型助剂没有进行特殊限制,例如可以举出乙二醇、糊精(dextrin)、脂肪酸皂(fatty acid soap)及多元醇(polyalcohol)等。

[0069] 对于原料浆没有特殊限制,最好进行混合和混炼,例如可以使用搅拌机(mixer)或磨碎机(attritor)等进行混合,也可以使用捏合机(kneader)等充分地进行混炼。对原料浆进行成型的方法并没有特殊限制,例如最好通过挤压成型等,将原料浆成型为具有孔道的形状。当采用挤压成型时,通过调整挤压机的模(金属口)的结构(狭缝长度、背孔尺寸、狭缝和背孔的连接部的形状等)、无机纤维的形状(纤维长度、纤维直径、体积率等)、浆的粘度、挤压压力等来调节无机纤维的取向度即可。例如,挤压机的模(金属口)的结构如图6的部分截面图所示,通过改变图中左侧的模前端部的狭缝长度 x 、右侧的背孔内经 y 、连接背孔和狭缝的部分的倾斜角 θ 等,从而可以调整无机纤维的取向率。

[0070] 然后,对所得到的蜂窝单元成型体进行干燥。对用于干燥的干燥装置没有进行特殊限制,可以使用微波干燥装置、热风干燥装置、高频烘干装置、减压干燥装置、真空干燥装置和冷冻干燥装置等。对进行了干燥的成型体最好进行脱脂。对脱脂条件没有进行特殊限制,根据成型体中所包含的有机物的种类和量来适当地进行选择,最好在约 400°C 脱脂2小时左右。并且,对进行了干燥、脱脂后的蜂窝单元成型体进行烧成。对烧成条件没有进行特殊限制,最好在 $600^{\circ}\text{C}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 的范围,优选在 $600^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 的范围。当烧成温度小于 600°C 时,有时不能进行沸石等的烧成,从而不能加强蜂窝单元的强度。当烧成温度大于 1200°C 时,有时会破坏沸石结晶或过度烧成而不能制作具有适当的孔隙率的多孔质的蜂窝单元。

[0071] (蜂窝结构体)

[0072] 本发明的蜂窝结构体具有一个或多个蜂窝单元。在具有多个蜂窝单元的蜂窝结构体中,配置的各蜂窝单元以各蜂窝单元中的孔道的贯通孔朝向相同的方向的方式堆积。图1(a)、1(b)的立体图表示本发明的蜂窝结构体的例子。图1(a)中示出的蜂窝结构体1是通过粘结材料5结合多个蜂窝单元2而构成的。在各蜂窝单元2中,孔道3以沿着蜂窝单元的长度方向平行排列的方式形成。图1(b)中示出蜂窝结构体1是由一个蜂窝单元2构成的例子。如此,蜂窝结构体1可以由一个蜂窝单元2构成,也可以由多个蜂窝单元2构成。在此,为了保持强度,在蜂窝结构体1的侧面(指平行于孔道的长度方向的面,仅称为侧面,下同)最好覆盖有由涂布材料层形成的外壁6。

[0073] 虽然图1(a)、1(b)中示出的蜂窝结构体的截面为圆形,但是在本发明的蜂窝结构体中,截面可以形成为正方形、长方形、六边形和扇形等。蜂窝结构体的截面可以根据使用状态来决定,但是在蜂窝单元的长度方向上,最好形成为相同的截面面积。

[0074] (蜂窝结构体的制造)

[0075] 第一,说明由多个蜂窝单元构成的如图1(a)所示的蜂窝结构体的制造方法。在由上述方法所得到的蜂窝单元的侧面涂布粘结材料而依次进行结合。对所结合成的蜂窝单元的接合体进行干燥固化,制造出预定大小的蜂窝单元接合体。对蜂窝单元接合体的侧面进行切削加工而制作所期望的形状。

[0076] 对粘结材料没有进行特殊限制,例如可以使用在无机粘结剂中混合无机颗粒的物

质、在无机粘结剂中混合无机纤维的物质或在无机粘结剂中混合无机颗粒和无机纤维的物质等。并且,还可以在這些粘结材料中添加有机粘结剂。对有机粘结剂没有进行特殊限制,例如可以是從聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol)、甲基纤维素 (methylcellulose)、乙基纤维素 (ethylcellulose) 和羧甲基纤维素 (carboxymethylcellulose) 等中选择的一种或两种以上有机粘结剂。

[0077] 將多个蜂窝单元接合起来的粘结材料层的厚度最好在 0.5mm ~ 2mm 的范围。所接合的蜂窝单元的数量可以根据蜂窝结构体的大小而适当地确定。并且,通过粘结材料接合蜂窝单元而成的蜂窝接合体,可以根据蜂窝结构体的形状适当地进行切削、研磨等。

[0078] 在蜂窝结构体的贯通孔没有开口的外周面 (侧面) 涂布涂布材料后进行干燥固化,以形成涂布材料层。通过该工序,可以保护蜂窝结构体的外周面并提高强度。对涂布材料没有进行特殊限制,可以使用与粘结材料相同的材料,也可以使用不同的材料。并且,涂布材料可以采用与粘结材料相同的混合比,也可以采用不同的混合比。对涂布材料层的厚度没有进行特殊限制,最好在 0.1mm ~ 2mm 的范围内。在蜂窝结构体中,可以形成涂布材料层,也可以不形成涂布材料层。

[0079] 在由粘结材料接合多个蜂窝单元之后,最好进行加热处理。当设有涂布材料层时,最好在形成粘结材料层和涂布材料层之后进行脱脂处理。当粘结材料层和涂布材料层中包含有机粘结剂等时,通过脱脂处理可以脱脂而除去有机粘结剂。脱脂条件可以根据所包含的有机物种类和量来适当地确定,最好为约 700°C、2 个小时左右。

[0080] 作为蜂窝结构体的一个例子,图 1(a) 中示出接合了垂直于贯通孔的长度方向的截面为正方形的、长方体的多个蜂窝单元 2 并将外形形成为圆柱状的蜂窝结构体 1 的示意图。在该蜂窝结构体 1 中,通过粘结材料 5 结合蜂窝单元 2,然后将外周部切削成圆柱状之后,由涂布材料形成了涂布材料层 6。在此,例如可以制作截面为扇形和正方形的形状的蜂窝单元,然后通过接合这些蜂窝单元而形成预定形状的蜂窝结构体,以此可以省略切削、研磨工序。

[0081] 第二,说明由一个蜂窝单元构成的如图 1(b) 所示的蜂窝结构体的制造方法。图 1(b) 的蜂窝结构体除了是由蜂窝单元构成的之外,可以与图 1(a) 的蜂窝结构体同样地进行制作。可以采用在上述提及的由多个蜂窝单元构成的蜂窝结构体的制造方法中说明的方法相同的方法,根据需要对蜂窝单元进行切削、研磨等形成为圆柱状,然后使用与上述提及的粘结材料相同的粘结材料,在其外周部形成涂布材料层,并进行脱脂。据此,可以制作出如图 1(b) 所示的由一个蜂窝单元构成的蜂窝结构体。

[0082] [实施例]

[0083] 下面说明在各种条件下制作的蜂窝结构体的实施例,但本发明并不限于这些实施例。

[0084] (实施例 1)

[0085] (蜂窝单元的制作)

[0086] 在成型用混合组合物制作用容器中投入并混合 2250 质量份的 Fe 离子交换的 β 型沸石 (Fe 离子交换量 3 质量%、二氧化硅 / 氧化铝之比 40、比表面积 110m²/g、平均粒径 2 μ m (平均粒径为二次粒子的平均粒径,下同))、2600 质量份的氧化铝溶胶 (固体浓度为 20 质量%)、715 质量份的 γ 氧化铝 (平均粒径 2 μ m)、615 质量份的氧化铝纤维 (平均纤

维直径 $6\ \mu\text{m}$ 、平均纤维长度 $100\ \mu\text{m}$ ）、作为有机粘结剂的 410 质量份的甲基纤维素。并且，添加少量的增塑剂、表面活性剂以及润滑剂，一边加水调整粘度，一边进行混合、混炼，得到成型用混合组合物。然后，用挤压成型机对该混合组合物进行挤压成型，得到蜂窝成型体毛坯。挤压成型机的模的结构如图 6 所示，设定狭缝长度 $x = 20\text{mm}$ ，背孔直径 $y = 1.3\text{mm}$ ，狭缝和背孔的连结部角度 $\theta = 60^\circ$ 。在此，Fe 离子交换型沸石使用了将沸石颗粒浸渍在硝酸铁铵溶液 (ferric nitrate ammonium solution) 中而进行了 Fe 离子交换的物质。离子交换量使用 ICPS-8100 (岛津制作所制作) 进行 IPC 发光分析来求出。

[0087] 使用微波干燥装置和热风干燥装置对所得到的蜂窝成型体毛坯进行充分干燥，在 400°C 条件下进行脱脂 2 小时。然后，在 700°C 保持 2 小时进行烧成，制作出孔道形状为四边形 (正方形)、方柱状蜂窝单元 (截面 $35\text{mm} \times 35\text{mm} \times$ 长度 150mm)。所制作的方柱状蜂窝单元的孔道壁厚为 0.25mm ，孔道密度为 78 个 / cm^2 ，孔隙率为 40% 。

[0088] 表 1 中分别示出了制作该蜂窝单元时所使用的氧化铝纤维的形状、 γ 氧化铝混合量以及表示挤压机的模 (金属口) 的结构参数。

[0089] (蜂窝结构体的制作)

[0090] 制作上述的方柱状蜂窝单元 (截面 $35\text{mm} \times 35\text{mm} \times$ 长度 150mm)。将粘结材料制成浆后，将其涂布到所制作的方柱状蜂窝单元的侧面以形成厚度为 1mm 的粘结材料层，然后在 120°C 进行干燥固化而制作出将蜂窝单元接合为四排四列的大致为长方体的蜂窝接合体。粘结材料浆是通过混合 29 质量%的氧化铝颗粒 (平均粒径 $2\ \mu\text{m}$)、7 质量%的氧化铝纤维 (平均纤维直径 $6\ \mu\text{m}$ 、平均纤维长度 $100\ \mu\text{m}$)、34 质量%的氧化铝溶胶 (固体浓度 20 重量%)、5 质量%的羧甲基纤维素以及 25 质量%的水来制作的。使用金刚石切割器将所制作的蜂窝接合体的侧壁切割成圆柱形状，然后在形成为圆柱状的侧壁部分的外表面上，将上述粘结材料浆作为涂布材料 (与粘结材料相同的物质) 浆而涂布 0.5mm 的厚度，制作了与图 1(a) 中示出的蜂窝结构体相同形状的圆柱状蜂窝接合体。在 120°C 下，对该圆柱状蜂窝接合体进行干燥固化之后，在 700°C 保持 2 小时对粘结材料层和涂布材料进行脱脂，得到了圆柱状 (直径约 $144\text{mm} \times$ 长度 150mm) 的蜂窝结构体。

[0091] (实施例 2 ~ 12、比较例 1 ~ 3)

[0092] 如表 1 所示，除了对实施例 1 的蜂窝单元的制作条件中的氧化铝纤维的形状参数、 γ 氧化铝混合量以及表示挤压机的模 (金属口) 的结构参数进行了变更之外，其它条件设置为与实施例 1 相同以制作了实施例 2 ~ 12、比较例 1 ~ 3 的蜂窝单元。所制作的蜂窝单元的孔道壁厚、孔道密度以及孔隙率与实施例 1 的蜂窝单元相同。

[0093] (孔道壁中的无机纤维的取向度计算)

[0094] 计算出实施例 1 ~ 12、比较例 1 ~ 3 的蜂窝单元的孔道壁中的无机纤维的取向度。切断所制作的蜂窝单元以形成垂直于 a 轴的截面，用 500 倍的显微镜观察所切断的截面，计算出所切断的截面上的氧化铝纤维的根数作为无机纤维的根数。在无机纤维的根数中，计算出只能观察到氧化铝纤维的截面而不能观察到侧面的无机纤维的数量作为取向根数。取向度就是取向根数相对于无机纤维的根数的比例。表 1 中示出了实施例 1 ~ 12、比较例 1 ~ 3 的蜂窝单元的 a 轴方向上的取向度计算结果。

[0095] (蜂窝结构体的 b 轴压缩强度)

[0096] 对实施例 1 ~ 12、比较例 1 ~ 3 的蜂窝单元的压缩强度进行了测定。对蜂窝单

元的压缩强度进行测定时,测定装置使用了英斯特朗 (INSTRON) 公司制造的 5582 强度试验机,沿图 5 中示出的 b 轴方向以 1.0mm/秒的速度对所制作的方柱状蜂窝单元(截面 35mm×35mm×长度 150mm)进行压缩,并且施加破坏载荷 W 进行了测定。b 轴压缩强度 σ 通过 $\sigma = w/A$ 来计算。在此, A 为施加载荷的面的截面面积。表 1 中示出了实施例 1~12、比较例 1~3 的蜂窝单元的 b 轴压缩强度 σ 的计算结果。

[0097] 图 7 示出了实施例 1~12、比较例 1~3 的蜂窝单元的 a 轴方向上的取向度(a 轴取向度)和 b 轴压缩强度 σ (b 轴压缩强度)的关系。在图 7 中,横轴表示实施例和比较例中的 a 轴取向度,纵轴表示 b 轴压缩强度的值。从图 7 可知,作为本发明的蜂窝结构体的基本单元的蜂窝单元,在 a 轴方向上的取向度为 0.5 以下,此时蜂窝单元的 b 轴压缩强度 σ 超过 1.0MPa,但是比较例 1~3 的蜂窝单元的 b 轴压缩强度 σ 为 0.5~0.4MPa 这样的较低值。

[0098] [工业实用性]

[0099] 本发明的蜂窝结构体由 b 轴方向上的压缩强度大的蜂窝单元构成,可以用于汽车废气净化用催化剂、催化剂载体。尤其,适合作为使用沸石的 SCR 系统(例如,使用氨的柴油废气净化系统)用的 NO_x 净化催化剂。

[0100]

表 1

	纤维				γ 氧化铝 混合 (质量份)	模(金属口)			a轴			评价 b.轴压 缩强度 (MPa)
	直径 (μm)	长度 (μm)	混合 (质量份)	体积率 (%)		狭缝长度 x (mm)	背孔直径 y (mm)	连接部 角度 θ (°)	取向根数 (根/mm ²)	无机纤维 根数 (根/mm ²)	取向度	
实施例 1	6	100	615	15	715	20	1.3	60	580	3183	0.18	1.55
实施例 2	4	65	780	20	550	20	1.3	60	2050	9549	0.21	1.40
实施例 3	6	100	780	20	550	15	1.3	50	1060	4244	0.25	1.50
实施例 4	6	100	780	20	550	20	1.2	60	1275	4244	0.30	1.35
实施例 5	6	100	780	20	550	20	1.3	60	1128	4244	0.27	1.40
实施例 6	6	100	780	20	550	20	1.4	50	1055	4244	0.25	1.45
实施例 7	6	100	780	20	550	30	1.3	60	1277	4244	0.30	1.40
实施例 8	6	30	780	20	550	20	1.3	60	780	4244	0.18	1.40
实施例 9	6	50	780	20	550	20	1.3	60	920	4244	0.22	1.30
实施例 10	6	150	780	20	550	20	1.3	60	2015	4244	0.47	1.15
实施例 11	8	135	780	20	550	20	1.3	60	720	2387	0.30	1.30
实施例 12	6	100	1230	30	100	20	1.3	60	2425	6366	0.38	1.25
比较例 1	4	65	780	20	550	40	0.8	30	5050	9549	0.53	0.5
比较例 2	6	100	780	20	550	40	0.8	30	2830	4244	0.67	0.4
比较例 3	8	135	780	20	550	40	0.8	30	1710	2387	0.72	0.4

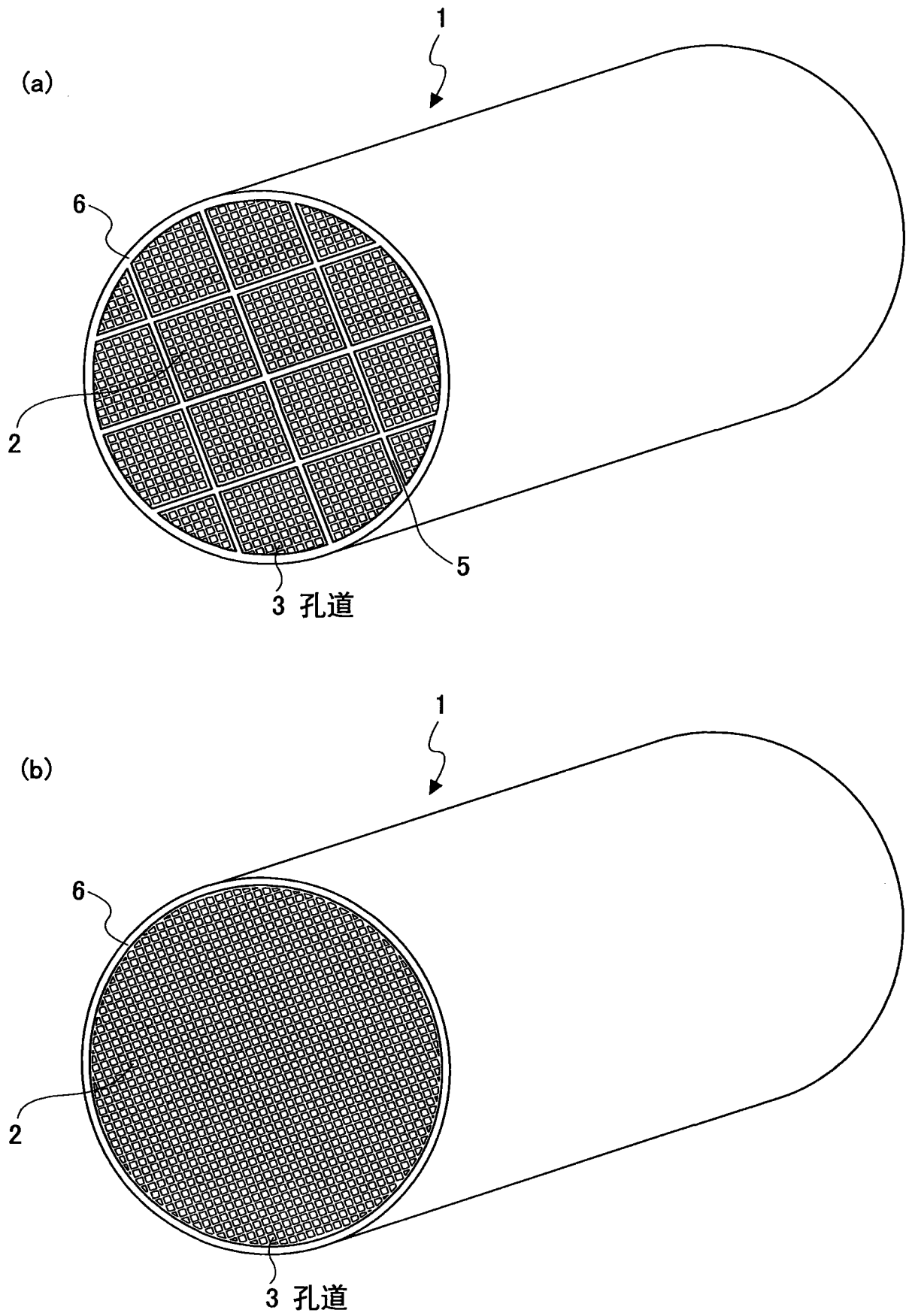


图 1

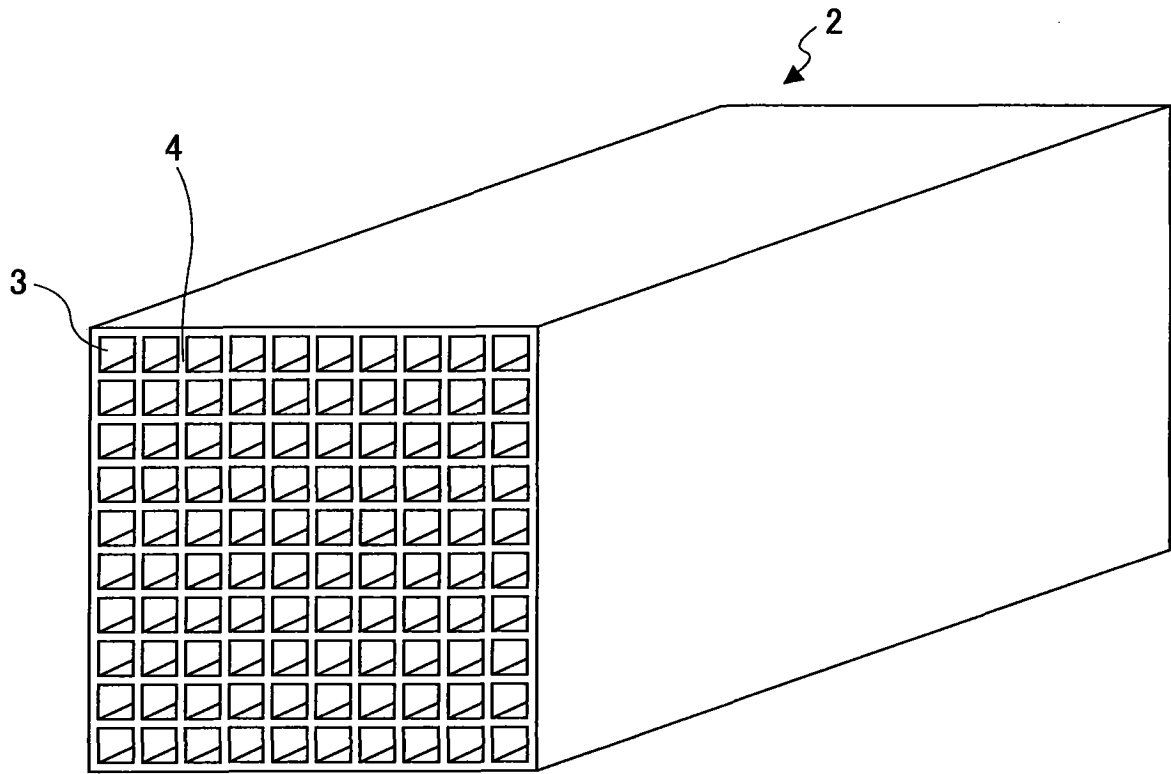


图 2

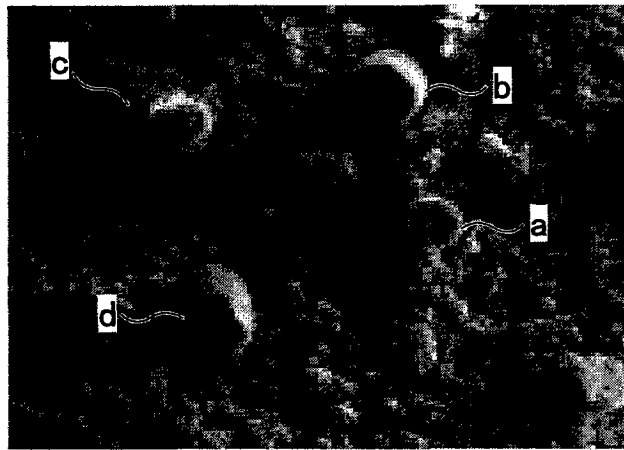


图 3

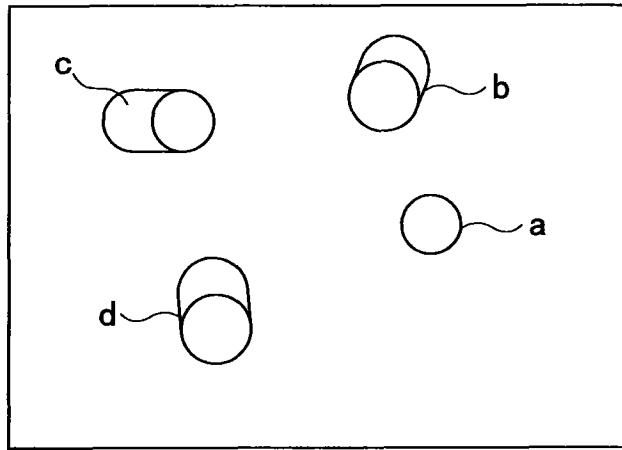


图 4

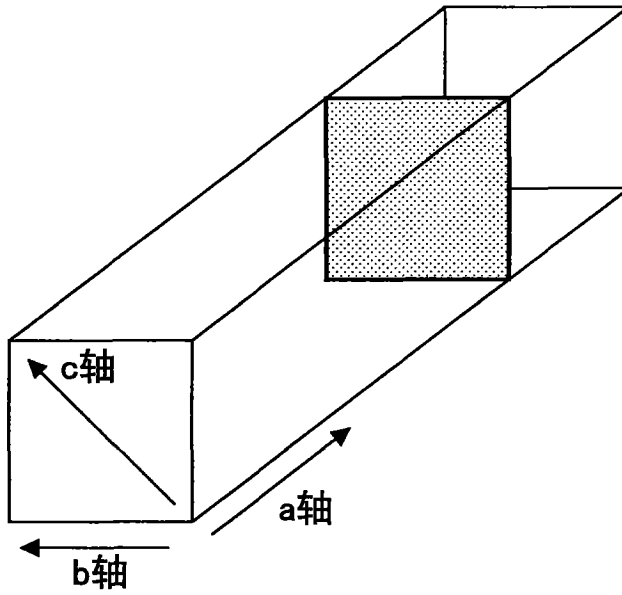


图 5

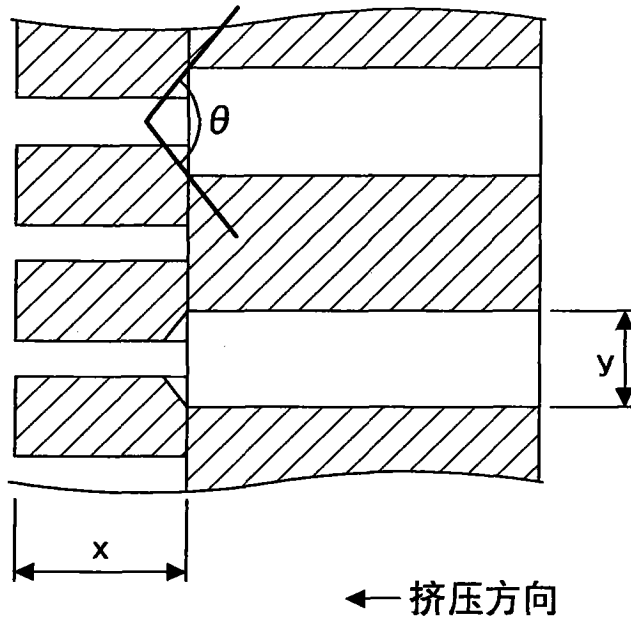


图 6

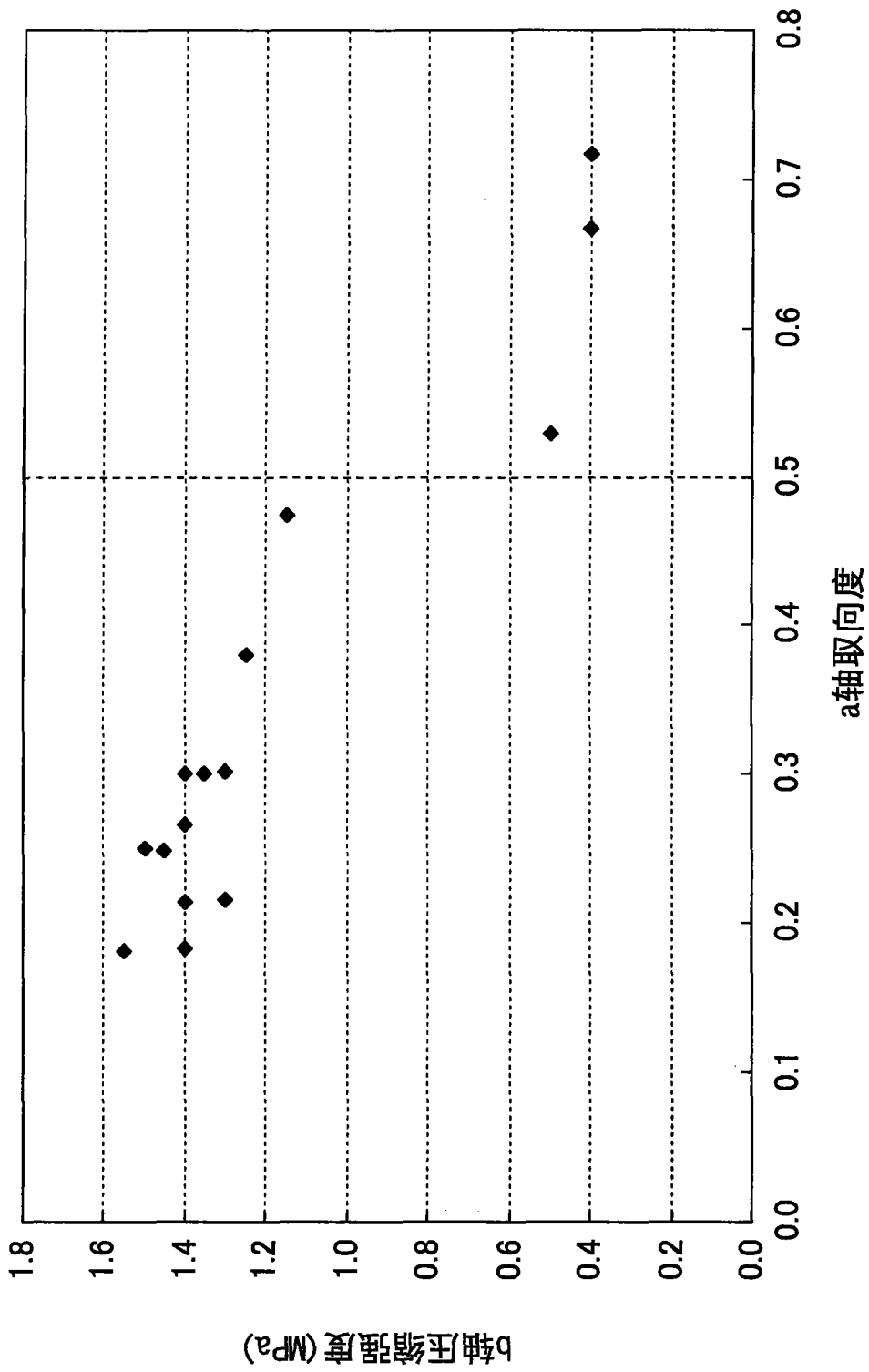


图 7