



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101563143 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 18

(21) 申请号 200780046936. 6

(22) 申请日 2007. 12. 12

(30) 优先权数据

60/876, 311 2006. 12. 21 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 06. 18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/087104 2007. 12. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02008/079668 EN 2008. 07. 03

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 R·齐巴斯

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限

公司 11314

代理人 程伟

(51) Int. Cl.

B01D 46/24 (2006. 01)

C04B 38/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1440722 A1, 2004. 07. 28, 说明书第
0009-0032 段.

EP 1491248 A1, 2004. 12. 29, 说明书第
0014-0017 段, 0059 段, 0082 段.

CN 1371343 A, 2002. 09. 25, 实施例 1 及图 1.
US 5043311, 1991. 08. 27, 说明书第 1 栏第
32 行 - 第 2 栏第 50 行.

US 20040231307 A1, 2004. 11. 25, 说明书第
48-64 段, 93-112 段及附图 1-9.

审查员 冯吉

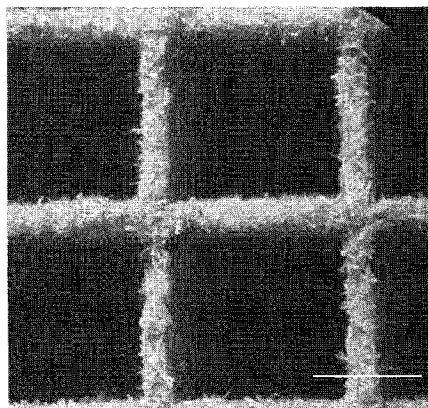
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 5 页

(54) 发明名称

改进的煤烟过滤器

(57) 摘要

一种改进的陶瓷蜂窝过滤器, 具有至少一个界定通道的多孔间壁, 其为 (1) 沿着通道的长度方向微结构上不同, (2) 与至少部分界定另一通道的间壁微结构上不同或 (3) 其组合。改进的过滤器可用于过滤柴油机废气, 与不具有所述微结构不同的过滤器相比, 可具有减少的背压和相当的煤烟捕获效率。



1. 一种陶瓷蜂窝过滤器,其包括具有入口端和出口端的多孔陶瓷蜂窝体,该入口端和出口端通过相邻的入口和出口通道连接,该相邻的入口和出口通道从陶瓷体的入口端延伸至出口端,该入口和出口通道由位于入口和出口通道之间的多个交错的薄气体过滤多孔间壁和陶瓷塞界定,使得入口通道在陶瓷体的出口端有入口陶瓷塞,出口通道在陶瓷体的入口端有出口陶瓷塞,以使得流体在进入入口端时必须通过间壁以从出口端流出,其中陶瓷蜂窝体具有至少一个多孔间壁,其为(1)沿着通道的长度方向微结构上不同,(2)与至少部分界定另一通道的间壁微结构上不同或(3)其组合,其中微结构上不同是指壁的平均孔径、孔径分布、晶粒形态、晶粒大小、总孔隙率或其组合至少10%不同。

2. 如权利要求1所述的陶瓷蜂窝过滤器,其中蜂窝由针状陶瓷组成。

3. 如权利要求2所述的陶瓷蜂窝过滤器,其中针状陶瓷为针状莫来石。

4. 如权利要求1所述的陶瓷蜂窝过滤器,其中至少50%的间壁沿着通道的长度方向在微结构上不同。

5. 如权利要求4所述的陶瓷蜂窝过滤器,其中每一间壁沿着通道的长度方向在微结构上不同。

6. 如权利要求1所述的陶瓷蜂窝过滤器,其中至少10%的间壁沿着通道的长度方向在微结构上不同,和所述通道具有至少2个均匀微结构的区域。

7. 如权利要求6所述的陶瓷蜂窝过滤器,其中陶瓷蜂窝由针状陶瓷晶粒组成,入口区域具有长径比低于出口区域的陶瓷晶粒的针状陶瓷晶粒。

8. 一种形成多孔整体陶瓷蜂窝过滤器的方法,包括,

i) 形成由陶瓷晶粒组成的整体陶瓷蜂窝体,所述整体陶瓷蜂窝体具有入口端和出口端,该入口端和出口端通过相邻的入口和出口通道连接,该相邻的入口和出口通道从陶瓷体的入口端延伸至出口端,该入口和出口通道由位于入口和出口通道之间的多个交错的薄气体过滤多孔间壁和陶瓷塞界定,其中不加热整体蜂窝至足以基本熔化陶瓷蜂窝体的陶瓷晶粒,

ii) 向步骤i)的陶瓷蜂窝体的通道或部分通道中插入微结构变化的化合物,使得微结构变化的化合物沉积在界定通道或通道部分的间壁上或内,和

iii) 加热步骤ii)所述的陶瓷蜂窝体至使得陶瓷晶粒基本熔化的温度以形成多孔整体蜂窝过滤器,所述蜂窝过滤器具有至少一个间壁,该间壁(1)沿着通道的长度方向微结构上不同,(2)与至少部分界定另一通道的间壁微结构上不同或(3)其组合,其中微结构上不同是指壁的平均孔径、孔径分布、晶粒形态、晶粒大小、总孔隙率或其组合至少10%不同。

9. 如权利要求8所述的方法,其中微结构变化的化合物为稀土氧化物。

10. 如权利要求9所述的方法,其中微结构变化的化合物在加热时改变晶粒形态,使得其中具有所述化合物的间壁部分与不具有微结构变化的化合物的间壁部分相比,在尺寸上具有至多10%的不同。

11. 如权利要求8所述的方法,其中未熔化的陶瓷晶粒基本为等轴的颗粒,在步骤iii)中加热时形成熔化在一起的针状晶粒。

12. 如权利要求8所述的方法,其中微结构变化的化合物为锆的化合物。

改进的煤烟过滤器

[0001] 相关申请的交叉引用说明

[0002] 本申请要求美国临时申请系列 No. 60, 876, 311 的权益, 所述美国临时申请 No. 60, 876, 311 于 2006 年 12 月 21 日提交, 将其并入本文作为参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及改进的陶瓷蜂窝颗粒过滤器。特别地, 本发明涉及具有至少一个微结构上不同的过滤壁的蜂窝陶瓷过滤器。

背景技术

[0004] 柴油发动机, 由于其工作的方式, 产生煤烟颗粒或非常细的冷凝物液滴或两种 (颗粒) 的聚集物, 以及通常的有害汽油发动机废气 (即 HC 和 CO)。这些“颗粒” (本文指柴油机煤烟), 富含浓缩的多核烃, 其中某些可为致癌的。

[0005] 由于清楚柴油机煤烟的存在对健康的危害, 与需要柴油发动机提供更大的燃料效率矛盾, 已经颁布了规定抑制允许排出的柴油机煤烟的量。为了迎接这些挑战, 已使用了煤烟过滤器。该过滤器已具有许多构型 (configuration), 如 GB 1, 014, 498 和 U. S. Pat. No. 4, 828, 807 中例举的那样。最普遍和有用的过滤器倾向于为多孔陶瓷蜂窝, 其具有插入的 (plugged) 通道, 使得废气必须进入通道并通过通道壁, 如 U. S. Pat. No. 4, 329, 162 中例举的那样。

[0006] 为了更有效地催化煤烟和中间污染燃烧气体 (如 NO_x , CO 和未燃烧的烃) 的燃烧, 使用催化剂。在过滤器元件上串联使用催化剂, 其中气体通过一个其上带有催化剂的过滤器, 然后通过另一带有不同催化剂的过滤器, 如 GB 1, 014, 498 和 U. S. Pat. No. 4, 828, 807 中所述。此外, 将催化剂置于通过基体蜂窝的流上 (在汽车中的三向催化剂转化器 (three way catalytic converter)), 所述基体蜂窝独立地在过滤器之前, 如 U. S. Pat. No. 4, 902, 487 中所示。在该方法的一个变形中, 将催化剂部分放置在蜂窝过滤器的通道中, 在入口通道壁上, 有效地产生流 (虽然催化剂在入口通道的前部分, 如 U. S. Pat. No. 6, 294, 141 和 6, 753, 294 所示)。这些方法中的每种都有不利, 源于减少的总有效过滤器面积和由于沿着过滤器的长度方向夸张的不同燃烧而产生的额外的热应力。

[0007] 最后, U. S. Pat. No. 4, 857, 089 描述了可为催化剂载体颗粒 (例如, 氧化铝) 的陶瓷层的使用, 或同一组合物颗粒作为在蜂窝过滤器出口端的陶瓷蜂窝过滤器壁 (例如, 堇青石) 来减轻煤烟燃烧的伤害以再生 (即, 清洁过滤器以使得发动机能够连续工作) 的使用。

[0008] 需要的是能够避免一个或多个现有技术的问题 (如上述提到的问题) 的柴油机颗粒过滤器。特别地, 需要提供最大化有效过滤面积, 而同时消除催化剂内由于沿着过滤器长度方向不同种类的燃烧而产生的温度差异的柴油机颗粒过滤器。在这样做的同时最小化或甚至减少过滤器中由于孔通道面积降低 (这是由于用催化剂或其他陶瓷颗粒涂覆) 而经历的压降也是所需的。

发明内容

[0009] 我们已经发明在最大化有效过滤面积的同时提供优异的过滤而不带来过多（或任何）背压增加的改进的蜂窝煤烟过滤器，并出乎意料地在某些例子中可以比现有技术的蜂窝过滤器得到更低的背压。该过滤器可减小由于优选沿着过滤器燃烧不同种类（例如，烃、煤烟等等）引起的温度差异，其令人惊讶地使得过滤器与不具有沿着通道的长度方向在微结构上不同或放射状从一个通道至另一通道在微结构上不同的过滤壁的过滤器相比，具有改进的煤烟燃烧和耐热震性。此外，本发明也得到更均匀的煤烟至过滤器特地面积的分布或重新分布。例如，可通过将气体流定向至外围通道（离开中心通道）将煤烟重新分布，其由将废气管与过滤器罐连接引起的流得到。

[0010] 本发明的第一方面为陶瓷蜂窝过滤器，其包括具有入口端和出口端的多孔陶瓷蜂窝体，该入口端和出口端通过相邻的入口和出口通道连接，该相邻的入口和出口通道从陶瓷体的入口端延伸至出口端，该入口和出口通道由位于入口和出口通道之间的多个交错的薄气体过滤多孔间壁和陶瓷塞界定，使得入口通道在陶瓷体的出口端有入口陶瓷塞，出口通道在陶瓷体的入口端有出口陶瓷塞，以使得流体在进入入口端时必须通过间壁以从出口端流出，其中陶瓷蜂窝体具有至少一个多孔间壁，其为（1）沿着通道的长度方向微结构上不同，（2）与至少部分界定另一通道的间壁微结构上不同或（3）其组合。

[0011] 令人惊讶地，在描述的一个优选的具体实施方案中，本发明的过滤器可在过滤器入口侧优先捕获更细的煤烟颗粒，由于沿着通道壁的变化流（changing flow）实现了更均匀的煤烟沉积。这种改进甚至可得到减少的背压，由于背压减少是沿着通道向下流的结果。在入口端内更细的煤烟颗粒的优先收集倾向于在过滤器再生（即，煤烟的燃尽）过程中得到减少的温度差异，因为过滤器的整个长度倾向于包含更均匀的煤烟分布。此外，相信靠近过滤器出口侧的间壁中的煤烟倾向于为固体颗粒煤烟，与流体（包含烃馏分的煤烟）相反。

[0012] 本发明的另一方面涉及形成多孔整体陶瓷蜂窝过滤器的方法，包括，

[0013] i) 形成由陶瓷晶粒组成的整体陶瓷蜂窝体，所述整体陶瓷蜂窝体具有入口端和出口端，该入口端和出口端通过相邻的入口和出口通道连接，该相邻的入口和出口通道从陶瓷体的入口端延伸至出口端，该入口和出口通道由位于入口和出口通道之间的多个交错的薄气体过滤多孔间壁和陶瓷塞界定，其中不加热整体蜂窝至足以基本熔化陶瓷蜂窝体的陶瓷晶粒，

[0014] ii) 向步骤 i) 的陶瓷蜂窝的通道或部分通道中插入微结构变化的化合物，使得微结构变化的化合物沉积在界定通道或通道部分的间壁上或内，和

[0015] iii) 加热步骤 ii) 所述的陶瓷蜂窝体至使得陶瓷晶粒基本熔化的温度以形成多孔整体蜂窝过滤器，所述蜂窝过滤器具有至少一个间壁，该间壁（1）沿着通道的长度方向微结构上不同，（2）与至少部分界定另一通道的间壁微结构上不同或（3）其组合。

[0016] 过滤器可用于任意其中需要从气体或液体流除去颗粒（如煤烟）的应用，如汽车、火车、货车或固定电厂的废气。过滤器特别可用于从柴油发动机废气除去煤烟。

附图说明

[0017] 图1为本发明的陶瓷蜂窝过滤器的视图，在所述过滤器（其经受（subject to）铈、

微结构变化的化合物 (MAC)) 的入口端俯视。在显微照片中条代表 1mm。

[0018] 图 2 为与图 1 相同的过滤器的视图,在与图 1 相同的过滤器 (其不经受 MAC) 的出口侧俯视。在显微照片中条代表 1mm。

[0019] 图 3 为本发明的陶瓷蜂窝过滤器的视图,在所述过滤器 (其经受锶、微结构变化的化合物 (MAC)) 的入口端俯视。在显微照片中条代表 1mm。

[0020] 图 4 为与图 3 相同的过滤器的视图,在与图 1 相同的过滤器 (其不经受 MAC) 的出口侧俯视。在显微照片中条代表 1mm。

[0021] 图 5 为通过如图 1 和 2 所示的壁流过滤器,以及非本发明的类似过滤器 (其不经受 MAC) 的压降的比较。

[0022] 发明详述

[0023] 微结构上不同指间壁在部分壁上具有至少一个选自平均孔径、孔径分布、晶粒形态 (例如,平均长径比)、晶粒大小 (例如,平均相当的球形直径) 和总孔隙率的特征,其与另一沿着通道的长度方向的部分或界定另一通道的壁的部分至少 10% 不同)。优选微结构至少 20% 不同,更优选至少 30%,还更优选至少 50% 和最优选至少 100% 不同。每一特征可通过合适的技术测定,如本领域公知的那些 (例如,电子显微镜法和抛光的部分的显微镜法)。优选微结构的不同选自平均孔径、晶粒形态 (例如,晶粒长径比)、晶粒大小之一或其组合。在优选的具体实施方式中,陶瓷蜂窝过滤器在整个过滤器中具有均匀的总孔隙率,并且上述特征之一不同。

[0024] 微结构的差异通常也被化学不同放大,但是不需如此。例如,该方法可使得内部通道经受不同的方法条件,使得生长的微结构不同,如在蜂窝的中部通道壁内的晶粒粒径较小。

[0025] 在本文中,“部分”指某基本尺寸 (substantial size) 区域,以排除局部化的畸形,制备陶瓷蜂窝时,所述局部化的畸形出现在通常的方法中。通常,在本文中,“部分”将被理解为某体积,其为约通道宽度 x 沿着通道的长度方向 2mm x 间壁厚度的至少一半 (优选间壁厚度)。也应理解“部分”界定蜂窝通道内特定的体积,第一部分从表面 (starting at a face) 开始,接下来的部分与第一部分相邻,在相同间壁内朝着相对的方向沿着单个通道运动,每一更进一步接下来的部分与在先部分相邻,直至到达相对的表面。即,蜂窝由所述尺寸的假想的一系列相邻部分界定。

[0026] 应当注意到,该具有不同微结构的“部分”不必须为沿着通道的长度方向在壁中邻接的区域,但是,可能,例如,部分在通道一端和通道的中间或在通道相对的端。因此,在优选的具体实施方式中,沿着通道长度方向的邻接的部分微结构没有不同,如本文所定义的,但是至少两个非-邻接的区域的确在沿着通道的长度方向不同。该优选的具体实施方式代表,例如,沿着通道的长度方向微结构的平滑渐变。该渐变 (gradient) 的变化速率通过必须贯穿 (traversed) 多少个非邻接的区域直至遇到与第一部分不同微结构的部分来示例。可选地,沿着通道的长度方向可能存在微结构均匀区域。通常当沿着通道的长度方向具有均匀微结构的区域时,实际上存在至多约 10 区域,优选存在至多约 5 区域,还更优选至多约 3 区域和最优选 2 区域。存在 2 和 3 区域的具体实施方式在接下来的几个段落进一步描述。

[0027] 这种沿着通道 (2 区域) 的长度方向不同微结构的例子为在入口侧,在壁的表面比沿着通道内更深的壁具有更粘连的 (blockier) (减少的长径比) 晶粒的壁,如图 1 和 2 所

示,其分别描述了整体的入口和出口端。这种过滤器表现出更小的压降和煤烟的改进的分布,而与仅包含一种类型的晶粒的过滤器相比,不对煤烟捕获效率产生任何损失。

[0028] 在优选的具体实施方式中,至少 10% 的壁的通道沿着通道的长度方向具有微结构的差异。优选,至少 20% 的通道具有沿着通道的长度方向微结构差异的壁,和更优选,具有所述沿着通道的长度方向微结构的差异的通道的量为至少 30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、95%,和最优选所有通道具有所述微结构的差异。

[0029] 在优选的具体实施方式中,在蜂窝中心的通道沿着蜂窝体的长度方向有微结构的差异。举例来说,在蜂窝中心的通道将产生,例如,当沿着通道俯视时,在蜂窝中心的圆形同心圆 (circular bull's-eye) (如图 1 的透视图)。应当理解同心圆可为任意有用的几何形状,如正方形、长方形、椭圆形、平行四边形,六边形和八边形。该通道组成同心圆,优选组成通道的至少 10% 至优选组成通道的至多约 80%。优选,所述同心圆通道组成至少 20%,更优选至少约 30%,和最优选至少约 40% 至优选至多约 70%,更优选至多约 60% 和最优选至多约 55% 的蜂窝通道。在一可选的优选具体实施方式中,同心圆通道为沿着通道的长度方向没有微结构的差异的通道,但是围绕同心圆通道的外围通道沿着通道的长度方向具有微结构的差异,其中上面所述的同心圆通道的优选比例也适用于该可选的优选具体实施方式。

[0030] 另一优选的具体实施方式为,当上述同心圆和外围通道沿着每个通道的长度方向在微结构上并非各不相同,但是,同心圆通道壁的微结构与外围通道壁的微结构不同。应当理解同心圆通道可被具有不同微结构的连续的环形通道包围。这些环形的结构可交替,其中一个或多个通道环可具有与同心圆通道相同的微结构,但是,当然不是所有这些通道环都具有与同心圆通道相同的微结构。

[0031] 当通道的微结构沿着长度方向不同时,优选,在微结构变化和对于剩余的蜂窝长度(均匀微结构(即,不如本文所述的变化)的出口区域)微结构不同之前,通道具有至多约 50% 的通道长度的均匀的微结构,从蜂窝的入口端开始,向蜂窝的出口端移动。所述入口区域的长度逐渐更优选为蜂窝的长度 90 的至多约 45%、40%、35%、30%、25%、20%、15% 和 10%,至通常至少约 2%。在优选的具体实施方式中,所有通道具有这种入口区域和出口区域。在另一优选的具体实施方式中,上述同心圆或外围通道具有这种入口和出口区域。

[0032] 在另一优选的具体实施方式中,通道具有 3 个不同均匀微结构的区域。入口区域如前面的段落所述,出口区域从蜂窝的出口开始,并向着蜂窝的入口横贯,中间区域三明治式夹在入口和出口区域之间。在该具体实施方式种,每个区域为蜂窝长度的至少约 2%。该入口区域逐渐更优选为蜂窝长度的至多约 50%、40%、30%、20% 和 10%;该中间区域逐渐更优选为蜂窝长度的至多约 45%、40%、30%、20% 和 10%;以及该出口区域逐渐更优选为蜂窝长度的至多约 30%、25%、20%、15%、10% 和 5%。

[0033] 本发明的蜂窝优选为一个整体,如本文所述形成。整体意味着蜂窝不是由独立的更小蜂窝组装而成的。

[0034] 为了产生本发明的具有不同微结构的蜂窝,该蜂窝可通过将陶瓷糊剂(糊剂由陶瓷颗粒和有机添加剂组成)挤出至蜂窝内形成。也可使用陶瓷柔性平板形成蜂窝,例如通过流延法(tape casting)然后成型以形成蜂窝来制造。将整体蜂窝的通道暴露于微结构变化的化合物(MAC)。这些化合物可能改变晶粒生长,融化以长出(developing)微结构以

减小孔隙率而不引起任何几何变化,以使得加热时蜂窝裂缝熔化蜂窝的陶瓷晶粒。在本方法的另一具体实施方式中,可将 MAC 化合物(例如,玻璃料(glass frit))加入晶粒熔化在一起的蜂窝,使得其涂覆蜂窝壁内的孔隙,并在加热时熔化至蜂窝壁的晶粒,减小孔隙率而不带来上面提到的间壁(在其放置的地方)的几何变化。

[0035] 通常,为了避免裂缝,带有 MAC 的间壁与不带有 MAC 的壁的几何变化的差异为至多约 10%不同,递增地更优选 9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、1%、0.5%、0.1%至基本无差异,其中基本无差异是,当使用通常的测试装置(如测径规)时,在 90%置信区间,几何变化的差异统计上相同。

[0036] 然而,优选微结构变化的化合物(MAC)为改变蜂窝在加热时的晶粒生长行为以熔化蜂窝的晶粒的化合物。为了做到这一点,通过任何合适的方法,如将 MAC 浸渍或浇铸和沉积在选定的通道或沿着选定的通道的长度方向的间壁上或间壁内,将 MAC 加至选定的通道,或沿着选定的通道的长度方向。合适的技术,例如,包括本文描述的用于将催化剂沉积在带有熔化的晶粒的陶瓷蜂窝上的那些。

[0037] 一旦将 MAC 沉积在间壁内或间壁上,需要保持或不能引起蜂窝的剩余部分受到影响以使得蜂窝变得在微结构上均匀。例如,MAC 不应挥发使得其在加热时形成气体以熔化陶瓷晶粒,而优选应当熔化并在加热时结合入陶瓷晶粒以熔化陶瓷晶粒。因此,优选 MAC 为在蜂窝壁上或蜂窝壁内的液体淤浆中的固体颗粒,或从液体溶液沉淀出来的化合物。

[0038] 沉积优选在蜂窝上进行,蜂窝具有任意用于使得蜂窝可移除(即,脱粘结的(debindered)蜂窝)的有机添加剂。可将蜂窝加热至某一温度使得陶瓷颗粒发生轻度烧结(熔化)。轻度烧结通常为约 10%以下的晶粒熔化至蜂窝中的另一晶粒,在陶瓷工艺中其通常被称为素烧(bisquefired)。

[0039] 所选择的 MAC 通常取决于用于制造陶瓷蜂窝的特定的陶瓷,如公知的抑制或加强晶粒生长的化合物或颗粒。示例地,当形成针状莫来石时,MAC 包括在美国专利 No. 6,306,355 中描述为成核控制剂的那些,稀土金属或其化合物,和碳。优选,为了制备针状莫来石,MAC 为碱土、稀土金属或其化合物(例如,氧化物)。优选碱土为锶或其化合物。优选稀土金属为镧、铈、钕、钐、钇、铈、前述任一化合物、或其组合。更优选稀土金属为镧、铈和钕、前述任一化合物、或其组合。最优选稀土金属为铈、钕、前述的化合物、或其组合。

[0040] 使用 MAC 处理之后,以与不带 MAC 的蜂窝类似的方法加热和加工蜂窝(例如,如对本文中所述的针状莫来石那样烧结或加热)以形成本发明的蜂窝过滤器,使得基本熔化陶瓷晶粒。基本熔化通常是,当至多约 1 体积%的陶瓷蜂窝中的陶瓷晶粒被熔化在一起(例如,通过玻璃态或无序的晶粒边界相化学粘合)。优选将所有陶瓷晶粒粘合/熔化在一起。用于熔化陶瓷晶粒和形成多孔陶瓷蜂窝的合适的温度和条件取决于使用的特定的陶瓷,为本领域所公知,如下述引用的关于用于制备蜂窝的不同陶瓷的专利和专利申请。

[0041] 多孔陶瓷蜂窝以及塞(注意,塞可为与蜂窝相同或不同的陶瓷,以及可简单地捏在一起以关闭通道的蜂窝间壁)可为任意合适的陶瓷或陶瓷组合,如本领域公知用于过滤柴油机煤烟的那些。示例的陶瓷包括氧化铝、氧化锆、碳化硅、氮化硅、氮化铝、氧氮化硅、碳氮化硅、莫来石、堇青石、 β -锂辉石、钛酸铝、硅酸锶铝、硅酸锂铝。优选的多孔陶瓷体包括碳化硅,堇青石和莫来石或其组合。碳化硅优选在美国专利 No. 6,582,796 和 6,669,751B1 和 WO 公开 EP1142619A1,WO 2002/070106A1 中描述的那种。其他合适的多孔

体如 WO2004/011386A1, WO 2004/011124A1, US 2004/0020359A1 和 WO2003/051488A1 所述。

[0042] 陶瓷优选为具有针状晶粒的陶瓷。这类针状陶瓷多孔体的例子包括 WO 2005/097706 描述的那些, 和例如美国专利 No. 5, 194, 154 ; 5, 173, 349 ; 5, 198, 007 ; 5, 098, 455 ; 5, 340, 516 ; 6, 596, 665 和 6, 306, 335 ; 美国专利申请公开 2001/0038810 ; 和国际 PCT 公开 WO 03/082773 描述的针状莫来石。

[0043] 多孔陶瓷蜂窝通常具有约 30% 至 85% 的孔隙率。优选, 该多孔陶瓷蜂窝具有至少约 40%, 更优选至少约 45%, 还更优选至少约 50%, 和最优选至少约 55% 至优选至多约 80%, 更优选至多约 75%, 和最优选至多约 70% 的孔隙率。

[0044] 蜂窝以及通道可为任意几何横断面构型, 如圆形, 椭圆形, 正方形, 长方形或任何其他几何形状, 这取决于应用。蜂窝可为任意尺寸并取决于应用。

[0045] 间壁可包含催化剂, 所述催化剂在壁内或涂覆在壁表面上。该催化剂可为任意可用于催化煤烟、一氧化碳和 / 或烃燃烧的催化剂。催化剂也优选减少柴油机废气流中的一种或多种其他污染气体, 如 NO_x (例如, 选择性催化剂, 减少 " SCR " 至氮气和氧化以形成 CO₂ 的 CO)

[0046] 通常需要催化剂由氧化物罩面层和在罩面层上的金属催化剂组成。优选的罩面层为铝、铈、锆的氧化物, 硅铝酸盐 (例如, 沸石) 或其组合。更优选罩面层为铈、锆的氧化物或其组合。其他可用的示例的罩面层为美国专利申请 2005/0113249 和美国专利 No. 4, 316, 822 ; 5, 993, 762 ; 5, 491, 120 和 6, 255, 249 中描述的那些。

[0047] 当使用罩面层时, 可使用采用球磨氧化物颗粒形成的通常的罩面层, 但并不是优选的, 因为它们倾向于堵塞蜂窝间壁的孔, 这是由于平均粒径通常在 1 微米以上至约 20 微米。该罩面层的例子如美国专利 No. 3, 565, 830 ; 4, 727, 052 和 4, 902, 664 中所述。优选罩面层在使用时, 从溶液中沉淀出来, 如美国专利申请 2005/0113249 第 19-24 段中所述, 将其并入本文作为参考。

[0048] 罩面层颗粒优选为分散在液体内的胶体态颗粒。本文中胶体是指颗粒具有 1 微米以下的数均粒径。胶体可为结晶的或无定形的。优选, 胶体为无定形的。胶体优选为氧化铝, 二氧化铈, 氧化锆或其组合。该胶体可以以商品名 NYACOL 购得 (Nyacol Nano Technologies Inc., Ashland, MA.)

[0049] 胶体优选具有小粒径, 所有颗粒的当量球形直径 (equivalent spherical diameter) 为 750 纳米 (nm) 以下 (数均)。优选平均粒径为约 500 纳米 (nm) 以下, 更优选约 250nm 以下, 还更优选约 100nm 以下, 最优选约 50nm 以下至优选数均直径为至少约 1nm, 更优选至少约 5nm, 最优选至少约 10nm。

[0050] 间壁中催化剂的量可为任意有用量, 并可在沿着通道长度方向的壁内或壁上变化, 或从通道至通道变化。通常, 催化剂的量可从约 10 变化至约 6000 克 /cu-ft, 并且取决于例如应用和使用的特定蜂窝。体积按惯例看作蜂窝的几何体积, 在这种情况下看作蜂窝长度上的蜂窝横断面面积。

[0051] 可用于燃烧煤烟和烃的催化剂的其他例子描述在美国专利 No. 4, 828, 807, 第 4 卷第 25-59 行中, 将其并入本文作为参考。所描述的任意催化剂可与贵金属结合以改进贯穿蜂窝过滤器间壁的气体污染物的转化。

[0052] 贵金属 (例如, 铂、铑、钯、铈、钇、金、银或其合金), 当用在蜂窝间壁中时, 优选由

Pt、Pd、Rh,或其组合组成。优选,贵金属由 Pt 组成,和更优选,贵金属为 Pt。贵金属的量可在大范围变化,取决于例如应用。通常,贵金属的量为约 1g/cu-ft 至约 500g/cu-ft。优选贵金属的量为至少约 1,更优选至少约 5 和最优选至少约 10,至优选至多约 250,更优选至多约 125,和最优选至多约 50g/cu-ft。

[0053] 其他示例的催化剂包括直接结合的金属催化剂,如贵金属、碱性金属、碱金属基底金属及其组合。贵金属催化剂的例子包括铂,铑,钯,钌,铼,金,银和其合金。基底金属、碱金属、碱性金属催化剂的例子包括铜、铬、铁、钴、镍、锌、镁、钒、钛、钨、钠、锂、钙、钾、铯和其组合。金属催化剂优选为金属形式,但是可以下列形式存在:无机化合物或玻璃,如硅酸盐,氧化物,氮化物和碳化物,或为蜂窝多孔间壁的陶瓷晶粒内的缺陷结构。金属可通过任意合适的技术使用,如本领域公知的那些。例如,金属催化剂可通过化学气相沉积使用。

[0054] 第二示例的催化剂为并入多孔陶瓷的陶瓷晶粒晶格结构的那种。例如,元素可为 Ce、Zr、La、Mg、Ca,前述的金属元素或其组合。这些元素可以以合适的方式并入,如本领域公知的那些。

[0055] 第三示例的催化剂为钙钛矿 - 型催化剂,包括金属氧化物组合物,如 Golden 在美国专利 No. 5, 939, 354 中描述的那些。其他示例的催化剂包括在美国专利 No. 4, 828, 807, 第 4 栏第 20-59 行描述的那些,将其并入本文作为参考。

[0056] 其他用于沉积一种或多种催化剂组分的示例的方法描述于美国专利 No. 4, 515, 758 ;4, 740, 360 ;5, 013, 705 ;5, 063, 192 ;5, 130, 109 ;5, 254, 519 ;5, 993, 762 和美国专利申请公开 2002/0044897 ;2002/0197191 和 2003/0124037 ;国际专利公开 WO 97/00119 ;WO 99/12642 ;W000/62923 ;WO 01/02083 和 WO 03/011437 ;和英国专利 No. 1, 119, 180 中。

[0057] 在使得多孔陶瓷接触例如胶体之后,多孔体通常通过任意合适的方法干燥,如在任意合适的气体,如干空气、氮气或任意其他适用于干燥溶液或淤浆的气体中,使得液体介质在环境温度干燥或轻度加热(例如,最高 400°C 左右)。干燥后,通常进一步加热催化剂,例如,为了粘合和 / 或实现所需的催化剂化学(例如,将碳酸盐分解为氧化物)以在壁内形成催化剂。通常,加热温度为至少约 400°C 至约 1600°C。通常温度为至少约 500°C 至约 1000°C。加热可为任意合适的气氛,如对任意给定的催化剂,本领域公知的那些。

[0058] 可通过任意合适的方法,如本领域公知的那些,如将蜂窝的仅一端浸渍在待沉积的催化剂的淤浆或溶液中,产生催化剂的不同区域。一端或两端浸渍在不同催化剂溶液或淤浆中的结合,或将整个蜂窝浸渍在催化剂溶液或淤浆中,然后在两端或一端浸渍另一催化剂溶液 / 淤浆,或其任意次数的组合,可用于产生催化的过滤器。也可使用作为催化剂涂层屏障的可去除的涂层,如蜡。

实施例

[0059] 实施例 1

[0060] 将约 40mm×40mm×130mm 的一块素烧整体蜂窝,其由 51 重量份 Todd Dark 球形粘土 (Kentucky-Tennessee Clay Co., Mayfield, Ky.) 和 49 重量份 κ -氧化铝 (κ 氧化铝 ABA-6000-K, Selecto Scientific, Inc., Suwanee, GA) 制备,一端向前 (end on) 放置入包含 2.726g $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 的 10.5mL 水溶液中。当溶液被部分吸收使得整体件浸入端~

40mm 区域润湿时,将部分放置在真空干燥器中。将干燥器抽真空并用 NH_3 气体回填至 ~ 300 托以从溶液中沉淀铈离子 (MAC)。10 分钟后,从干燥器除去 NH_3 ,将其用空气回填。移除该部分,在 120°C 烘箱中干燥,然后在空气中加热至 600°C ,并在该温度保持 1 小时。然后以与 WO 03/082773A1 实施例 4 的描述相同的方式 (除了用 SiF_4 在 750°C 将反应器填充至 500 托代替在 720°C 600 托,并在剩余的反应过程中维持在 500 托),通过用 SiF_4 催化反应将该部分转化为针状莫来石。

[0061] 该块在被转化为莫来石之后无龟裂。在被转化为莫来石后用 MAC (铈) 处理的那部分蜂窝块呈现出比未处理的部分更粘连的针状莫来石晶粒 (更低长径比),分别如图 1 和图 2 所示。由于更粘连的晶粒,MAC 处理的部分的通道比未用 MAC 处理过的端的通道具有更大的横断面面积。

[0062] 实施例 2

[0063] 将与实施例 1 所述相同的方式制备的约 $18\text{mm}\times 18\text{mm}\times 100\text{mm}$ 的一块素烧整体蜂窝一端向前放置入包含 $0.354\text{g Sr}(\text{NO}_3)_2$ 的 3.0mL 水溶液中。当溶液被吸收使得整体件约 60mm 润湿时,将该部分在 120°C 烘箱中干燥,然后在空气中加热至 600°C ,并在该温度保持 1 小时。然后如实施例 1 所述使得该部分与 SiF_4 反应。

[0064] 该块在反应后无龟裂。用 MAC (铈) 处理的那部分蜂窝块产生比产生针状形态的未处理部分扁平的形态 (更低的长径比),分别如图 3 和图 4 所示。由于扁平的晶粒,MAC 处理的部分的通道比未用 MAC 处理过的端的通道具有更大的横断面面积。

[0065] 对比例:

[0066] 在实施例使用的相同的反应器操作中,将与实施例 1 中使用的相同大小的相同素烧整体块转化为针状莫来石,除了该块并未用 MAC 处理。

[0067] 实施例 1 和对比例两个块的通道都以检验器板形式 (checker board fashion) 将每个端塞上以产生通过过滤器的流。

[0068] 对实施例 1 和对比例的两种蜂窝块,在室温对一定范围的空气流速的压降进行测量。定向实施例蜂窝的 MAC 处理的端以使得气体在该端内流动和通过蜂窝至其他端。结果表示 (见图 5),在过滤器应用如柴油机颗粒过滤器中,与未用 MAC (均匀微结构) 处理的过滤器相比,实施例 1 的蜂窝 (例如沿着通道的长度方向在间壁中具有变化的微结构的蜂窝) 可具有所需的更低压降。

[0069] 下列权利要求,即使他们不清楚地一一互相从属,本发明预期任一权利要求与任意一项或多项权利要求的一个或多个具体实施方式的任意结合。

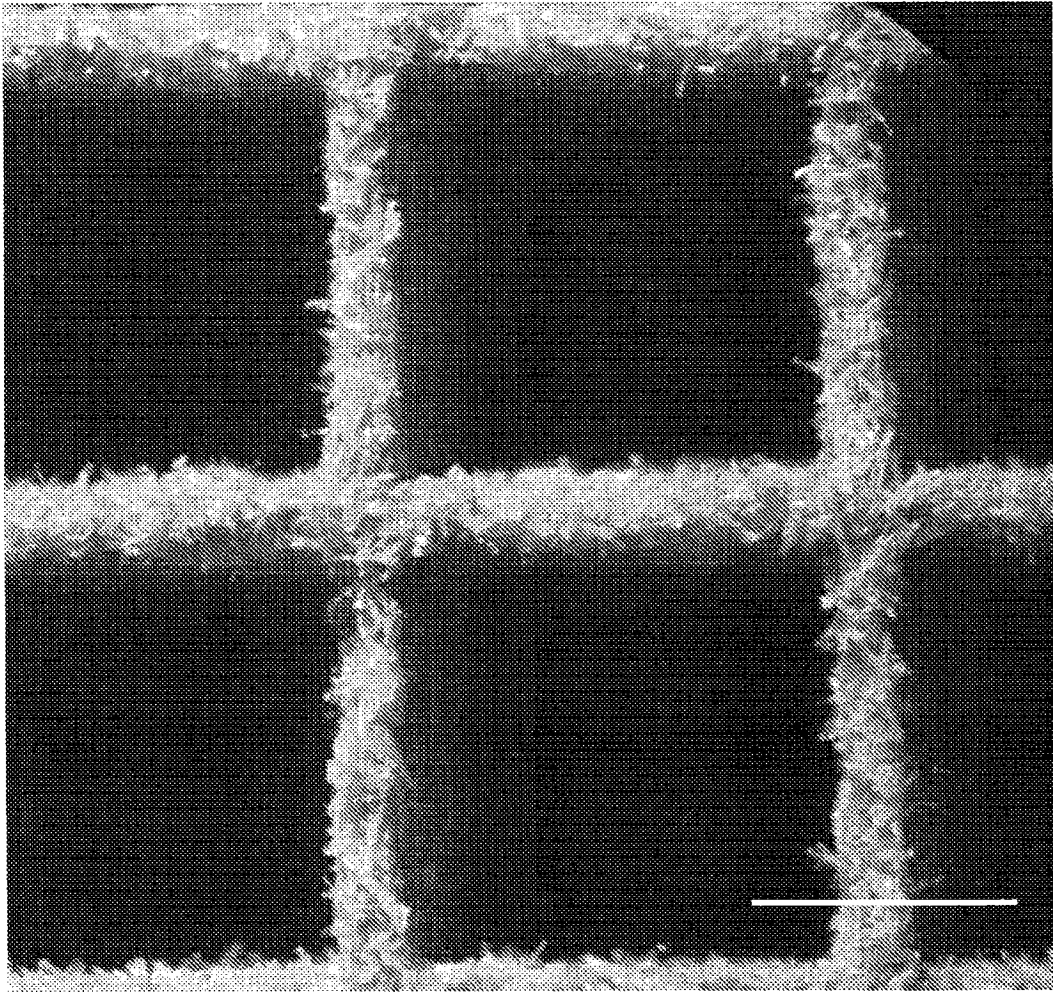


图 1

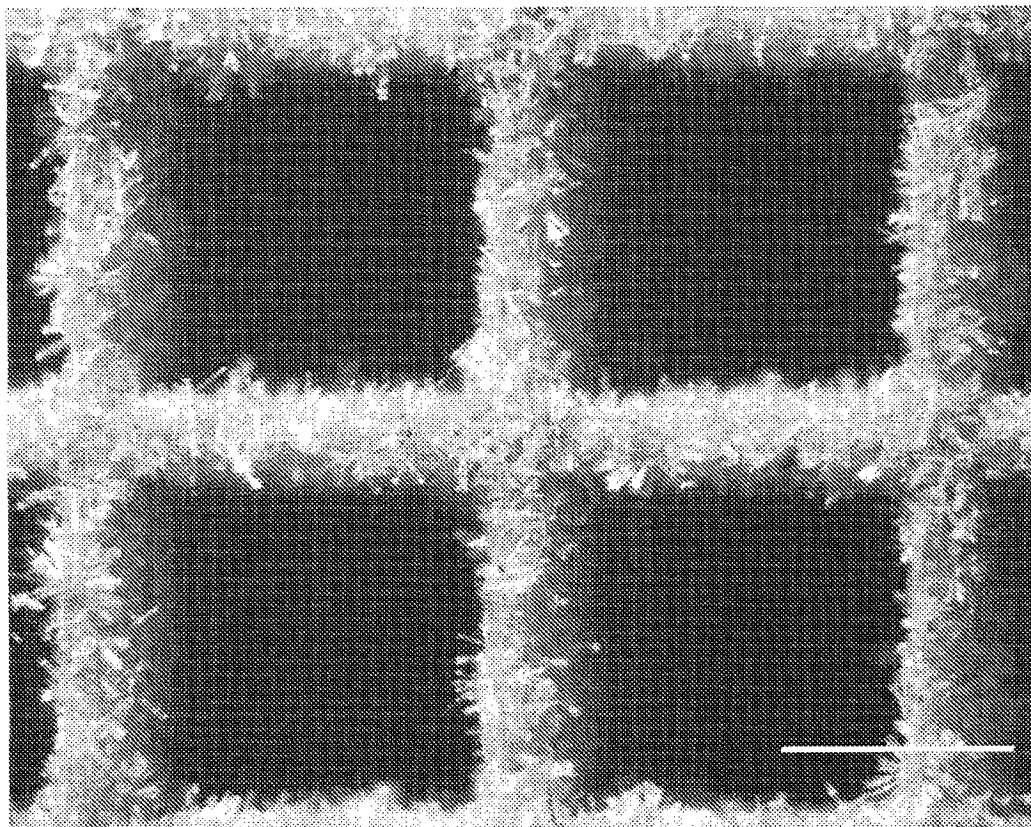


图 2

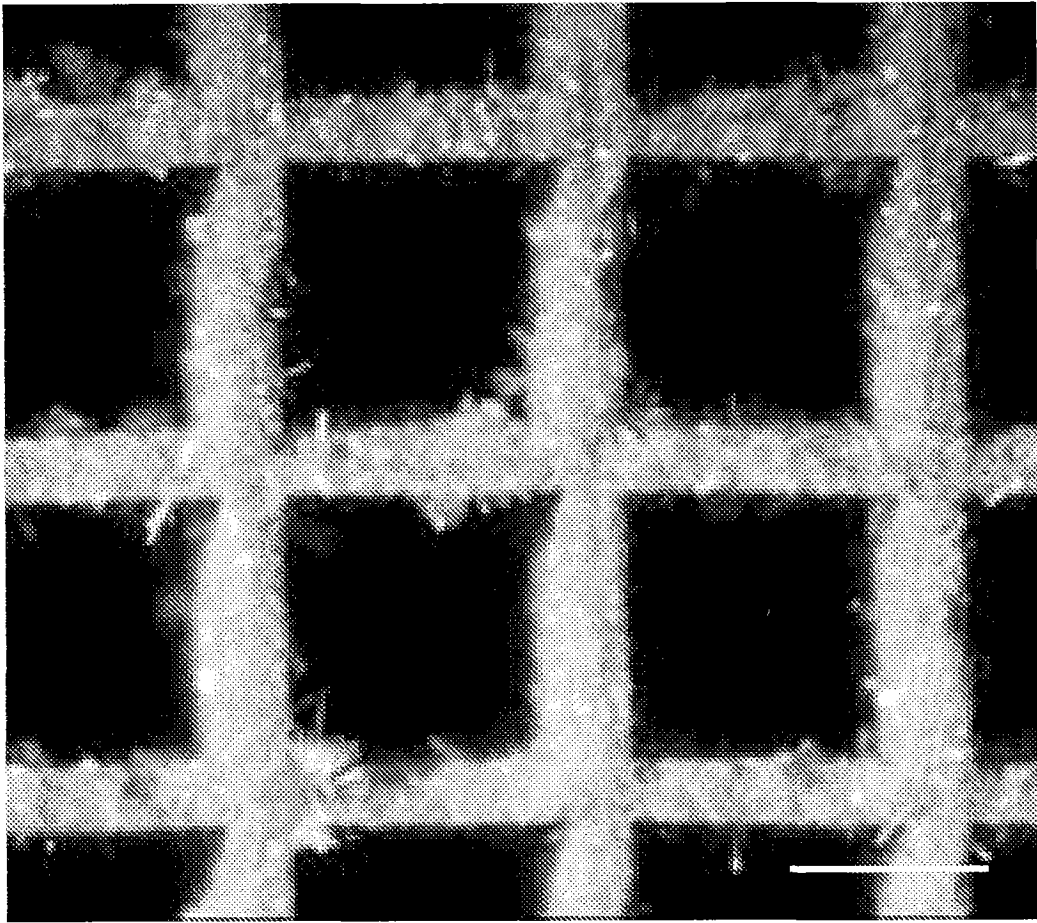


图 3

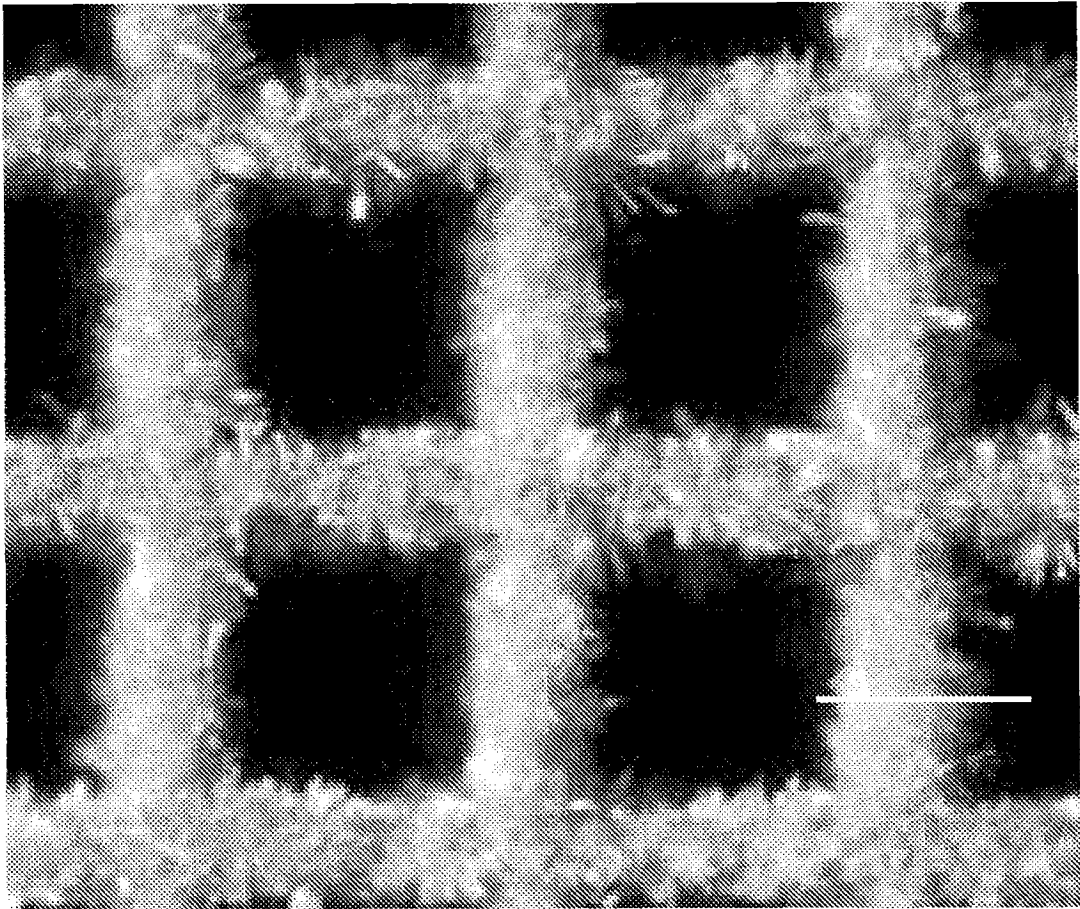


图 4

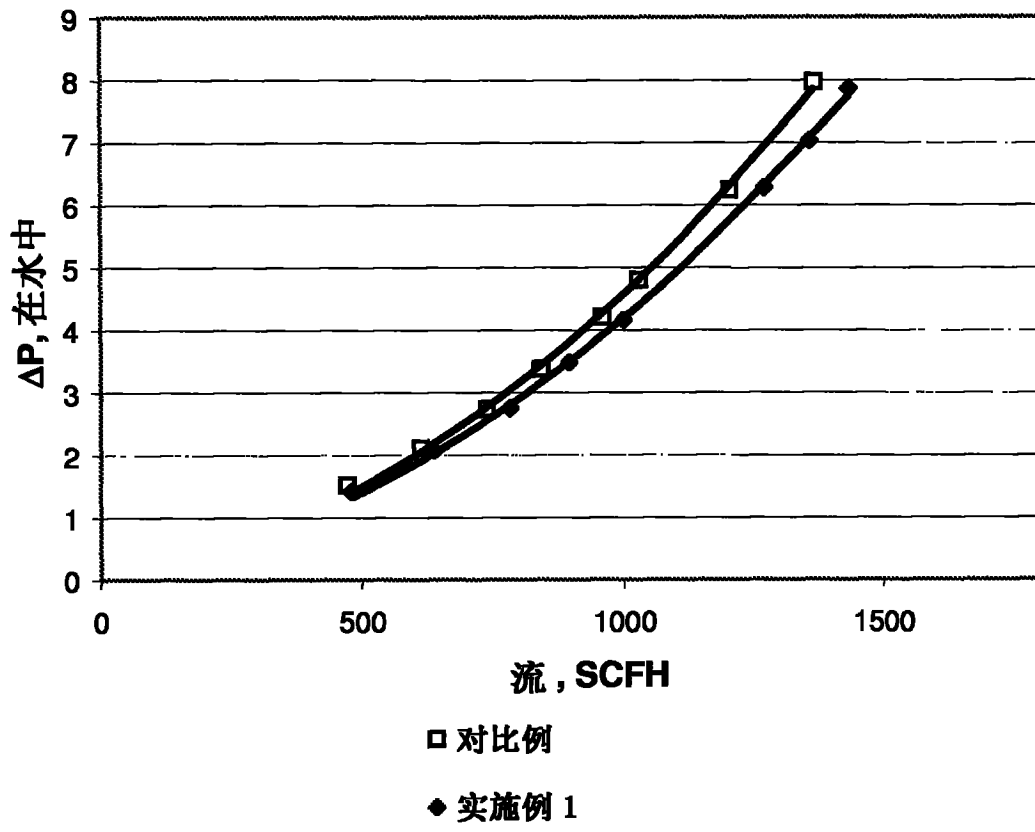


图 5