(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101855012 B
(45)授权公告日 2016.05.04

(21)申请号 200880115831.6

(22)申请日 2008.12.18

(30)优先权数据
61/015,941 2007.12.21 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2010.05.13

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2008/087410 2008.12.18

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2009/085942 EN 2009.07.09

(73)专利权人 陶氏环球技术公司
地址 美国密歇根

(72)发明人 罗宾·齐巴斯 罗伯特·T·尼尔森 史蒂文·J·马丁

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
代理人 陈平

(51)Int.Cl.
B01J 23/04(2006.01)
B01J 37/08(2006.01)
B01J 27/22(2006.01)
B01J 27/224(2006.01)
B01D 53/94(2006.01)

(56)对比文件
CN 1517527 A,2004.08.04, 实施例4,表1,说明书第4页第5段.
WO 2006/015033 A1,2006.02.09, 实施例2,权利要求1-5,11,15-26,30,31.
CN 1942413 A,2007.04.04, 实施例12,说明书第4页第3-4段.

审查员 朱佳

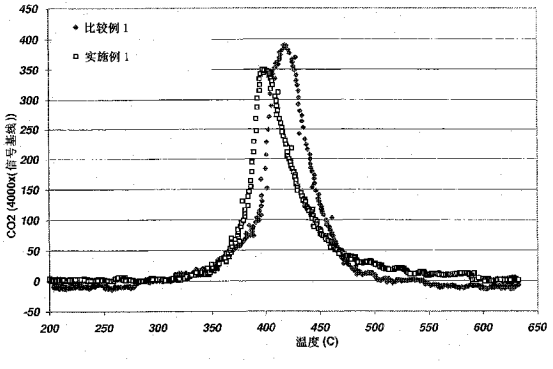
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

改进的催化烟灰过滤器及一种或多种制备它们的方法

(57)摘要

一种改进的烟灰催化剂包含碱金属化合物，所述碱金属化合物至少部分被包含C的陶瓷涂层涂覆，所述C与金属、半金属元素或它们的组合结合。所述改进的烟灰催化剂可以用于催化柴油机微粒过滤器中。在一种制备催化柴油机微粒过滤器的方法中，改进的过滤器通过下列方法制备：接触其上具有碱金属催化剂的多孔陶瓷体，用有机陶瓷前体涂覆所述碱金属催化剂，在足以分解所述有机陶瓷前体的气氛中将所述陶瓷体加热至一定温度，以在没有显著量的所述碱金属催化剂挥发掉的条件下在所述多孔陶瓷体上形成所述烟灰催化剂。



CN 101855012 B

1.一种烟灰催化剂，所述烟灰催化剂包含涂覆的碱金属化合物，在所述涂覆的碱金属化合物中，碱金属化合物的表面的至少50％被含碳的陶瓷涂层涂覆，其中所述含碳的陶瓷涂层为金属、半金属元素或它们的组合的碳化物、氧-碳化物、氮化物-碳化物、氧-氮化物-碳化物。

2.根据权利要求1所述的烟灰催化剂，其中所述碱金属化合物为氧化物玻璃。

3.根据权利要求1所述的烟灰催化剂，其中所述碱金属为Cs、K或它们的组合。

4.根据权利要求3所述的烟灰催化剂，其中所述碱金属为Cs。

5.根据权利要求2所述的烟灰催化剂，其中所述玻璃为硅酸盐。

6.根据权利要求1所述的烟灰催化剂，其中金属为Ti、Ni、Ta、Mo、W、Hf、Zr、Mn、Nb、Cr、V或它们的组合，并且所述半金属元素为Si、B或它们的组合。

7.根据权利要求1所述的烟灰催化剂，其中所述陶瓷涂层为金属-Si碳化物、金属-硅氧-碳化物、B-Si碳化物、B-Si氧-碳化物、SiC、Si碳氧化物或它们的组合。

8.根据权利要求1所述的烟灰催化剂，其中所述陶瓷涂层为SiC或Si氧-碳化物。

9.根据权利要求8所述的烟灰催化剂，其中所述陶瓷涂层为SiC。

10.一种包含多孔陶瓷体的催化烟灰过滤器，所述多孔陶瓷体上具有根据权利要求1至9中任一项所述的烟灰催化剂。

11.根据权利要求1所述的烟灰催化剂，其中所述含碳的陶瓷涂层为至少10％多孔的。

12.根据权利要求11所述的烟灰催化剂，其中所述涂层为至少20％多孔的到至多90％多孔的。

13.根据权利要求12所述的烟灰催化剂，其中所述涂层覆盖所述碱金属化合物的全部表面。

14.根据权利要求1所述的烟灰催化剂，其中所述碱金属化合物为作为硅铝酸盐的氧化物玻璃。

15.一种形成催化烟灰过滤器的方法，所述方法包括：将多孔陶瓷体与碱金属化合物接触，用通过加热形成含碳的陶瓷涂层的材料涂覆所述碱金属化合物，和加热所述多孔陶瓷体以形成所述催化烟灰过滤器，所述催化烟灰过滤器包含涂覆有烟灰催化剂的所述多孔陶瓷体，所述烟灰催化剂包含涂覆的碱金属化合物，在所述涂覆的碱金属化合物中，碱金属化合物的表面的至少50％被含碳的陶瓷涂层涂覆，其中所述含碳的陶瓷涂层为金属、半金属元素或它们的组合的碳化物、氧-碳化物、氮化物-碳化物、氧-氮化物-碳化物。

16.根据权利要求15所述的方法，其中所述形成含碳的陶瓷涂层的材料包含含有Si的有机聚合物或有机油。

17.根据权利要求16所述的方法，其中所述加热为至多1100℃。

18.根据权利要求17所述的方法，其中所述含碳的陶瓷涂层为非晶的。

19.根据权利要求18所述的方法，其中所述涂层为碳化硅或氧-碳化硅。

改进的催化烟灰过滤器及一种或多种制备它们的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2007年12月21日提交的美国临时申请序列号61/015,941的权益，该美国临时申请通过引用结合在此。

发明领域

[0003] 本发明涉及一种改进的催化微粒过滤器。

[0004] 发明背景

[0005] 柴油发动机由于它们运行的方式而排出烟灰粒子或非常细的冷凝物小滴或这二者的团块(微粒)以及典型的有害汽油发动机排气(即，HC和CO)。这些“微粒”(本文中，柴油机烟灰)富有稠合的多环烃，它们中的一些可能是致癌的。

[0006] 由于对柴油机烟灰给健康带来的危险的认识与对柴油发动机提供的更大燃料效率的需要相冲突，颁布了抑制允许排出的柴油机烟灰的量的法规。为了对付这些挑战，使用了烟灰过滤器。当使用这样的过滤器时，过滤器必须周期性通过烧尽烟灰再生。然而，因为柴油机烟灰点燃的温度显著高于柴油发动机的正常运行温度，已经提出了许多催化剂以降低柴油机烟灰的点燃温度。

[0007] 通常，含有碱金属或碱性氧化物的催化剂已被用于充分地显著降低柴油机烟灰点燃温度，如例如在JP 2001-17449;WO 03/011437;US2002/0132727;US 2006/018806和US 2002/0197191中所述。不幸的是，这些催化剂通常是挥发性的和/或对过滤器是破坏性的，从而导致不实用的短寿命。另外，这些催化剂仍然需要显著量(substantial amount)的贵金属催化剂，以减少与柴油机烟灰一起排放的HC和CO气体。

[0008] 还已经将其它氧化物如稀土氧化物(例如，US 4,515,758;US2002/0197191;US 2002/0044897;US 2003/0124037;WO 01/02083)和贱金属氧化物与贵金属催化剂结合使用，以试图降低柴油机烟灰点燃温度同时还催化HC和CO排放物。不幸的是，这些催化剂趋于需要显著量的昂贵的贵金属催化剂和/或稀土氧化物。

[0009] 因此，期望的是提供一种用于柴油机微粒过滤器的催化剂，其避免现有技术的一个或多个问题，如上述问题中的一个。具体而言，期望的是提供一种催化剂，其消除现有技术中用于氧化烟灰所需的量的昂贵的稀土氧化物和贵金属催化剂，同时还实现长寿命。

发明内容

[0010] 本发明的第一方面是包含多孔陶瓷的催化烟灰过滤器，在所述多孔陶瓷的至少一部分上具有烟灰催化剂，所述烟灰催化剂包含至少部分涂覆有包含C的陶瓷涂层的碱金属化合物(alkali compound)，所述C与金属、半金属元素或它们的组合结合。令人惊讶地，催化烟灰过滤器显示优异的烟灰燃烧、长寿命，而没有如对于碱金属氧化物(alkali oxide)催化剂常见的快速的碱金属挥发或多孔陶瓷的侵蚀。这特别令人惊讶，因为涂层陶瓷含有碳，其被碱金属催化剂(alkali catalyst)催化，与没有类似地涂覆的碱金属催化剂相比，催化效果如果根本降低了的话，也始终没有明显降低。

[0011] 本发明的第二方面是一种形成催化烟灰过滤器的方法，所述方法包括将多孔陶瓷体与碱金属化合物接触，用通过加热形成包含C的陶瓷涂层的材料涂覆所述碱金属化合物，所述C与金属、半金属元素或它们的组合结合，和加热所述多孔陶瓷体以形成所述催化烟灰过滤器，所述催化烟灰过滤器包含涂覆有烟灰催化剂的多孔陶瓷体，所述烟灰催化剂包含碱金属化合物，在所述碱金属化合物的至少一部分上涂覆了包含C的陶瓷涂层，所述C与金属、半金属元素或它们的组合结合。

[0012] 在另一方面，本发明是一种包含碱金属化合物的烟灰催化剂，所述碱金属化合物至少部分地被包含C的陶瓷涂层涂覆，所述C与金属、半金属元素或它们的组合结合。然后可以将烟灰催化剂应用于陶瓷体如蜂窝以制备本发明的第一方面。

[0013] 烟灰催化剂和催化烟灰过滤器可以用于需要将烟灰从气态流例如汽车、火车、卡车或固定发电设备排气中移除的任何应用中。催化烟灰过滤器特别可用于从柴油发动机排气中移除烟灰。

[0014] 附图简述

[0015] 图1是具有本发明的烟灰催化剂的柴油机微粒过滤器(实施例1)相对于具有未涂覆有含碳的陶瓷涂层的相同碱金属催化剂的相同过滤器(比较例1)在负载烟灰1次之后的再生过程(初始再生)中，排气中CO_2浓度的图。

[0016] 图2是具有本发明的烟灰催化剂的柴油机微粒过滤器(实施例1)相对于具有未涂覆有含碳的陶瓷涂层的相同碱金属催化剂的相同过滤器(比较例1)在柴油发动机上收集烟灰和再生烟灰200小时之后的再生过程中，排气中CO_2浓度的图。

[0017] 发明详述

[0018] 催化烟灰过滤器

[0019] 一方面，本发明是催化烟灰过滤器，烟灰为碳基材料，如以上对于柴油机烟灰所描述的。催化烟灰过滤器包含多孔陶瓷。

[0020] 多孔陶瓷体可以是任何合适的陶瓷，例如在用于过滤柴油机烟灰的领域中已知的那些。示例性陶瓷包括氧化铝、氧化锆、碳化硅、氮化硅和氮化铝、氧氮化硅和碳氮化硅、富铝红柱石、堇青石、β锂辉石、钛酸铝、硅酸锶铝、硅酸铝锂。优选的多孔陶瓷体包括碳化硅、堇青石和富铝红柱石或它们的组合。碳化硅优选为在美国专利US 6,669,751B1和WO公布EP1142619A1、WO 2002/070106A1中描述的碳化硅。其它合适的多孔体由WO 2004/011386A1、WO 2004/011124A1、US 2004/0020359A1和WO2003/051488A1描述。

[0021] 富铝红柱石优选为具有针状微结构的富铝红柱石。这样的针状陶瓷多孔体的实例包括由下列文件描述的那些：美国专利5,194,154；5,173,349；5,198,007；5,098,455；5,340,516；6,596,665和6,306,335；美国专利申请公布2001/0038810；和国际PCT公布WO 03/082773。

[0022] 多孔陶瓷体通常具有约30％至85％的孔隙率。优选地，多孔陶瓷体具有如下的孔隙率：至少约40％、更优选至少约45％、还更优选至少约50％、并且最优选至少约55％至优选至多约80％、更优选至多约75％、并且最优选至多约70％。

[0023] 多孔陶瓷体在所述多孔陶瓷的至少一部分上具有碱金属催化剂，所述碱金属催化剂上具有陶瓷涂层，所述陶瓷涂层包含C(涂覆的碱金属催化剂)。部分是指存在于多孔陶瓷体上的任何有效量的涂覆碱金属催化剂，使得与同样组成的裸多孔陶瓷体相比，烟灰平衡

点降低。烟灰平衡点是烟灰沉积和燃烧速率相等的情况。通常，多孔陶瓷的表面的至少约10％被涂覆碱金属催化剂覆盖。优选地，多孔陶瓷体表面的至少约20％、更优选至少约30％、还更优选至少约50％、并且最优选至少约75％被催化相覆盖。在一个优选实施方案中，基本上多孔陶瓷的整个表面被催化相覆盖。

[0024] 在一个实施方案中，至少一部分的涂覆碱金属催化剂被融合到多孔陶瓷体上。融合是指涂覆碱金属催化剂结合到通过共价键或极性键连接的多孔陶瓷上。例如，碱金属催化剂可以作为晶界非晶相存在于多孔陶瓷体的陶瓷晶粒上，以及存在于陶瓷晶界接合处中，例如由美国专利申请2006/018806所述，其中陶瓷涂层包含涂覆于这样的碱金属催化非晶相上的Si和C。在此优选的体中，通常，所有碱金属催化剂都融合到多孔陶瓷体的陶瓷晶粒上。

[0025] 如刚刚描述的，碱金属催化相可以是非晶的，如在美国专利申请2006/018806中所述，但是还可以是结晶的，例如已知的碱金属催化剂如碱金属氧化物。当碱金属催化剂为非晶的时，非晶是指没有使用典型分析技术可检测的长程分子组织。即，可能存在一些非常小的有序组织，但归因于这种有序的尺寸，例如，用于测量这种有序的技术无法检测或与非晶材料显著不同。例如，有序微区可能具有如此小的尺寸以至于X-射线衍射或电子衍射导致这样的漫散射，即如果存在这种微区，则它们将具有至多约50至100纳米的尺寸。

[0026] 当碱金属催化剂为非晶的时，当碱金属的量相对于涂覆的胶体的硅酸盐、铝酸盐或它们的组合的量增加时，小部分的碱金属可能以碳酸盐或碳酸氢盐的形式析出。示例性地，X-射线衍射图案可以显示在X-射线技术的噪声之上的可辨别的小峰。例如，在涂覆于针状富铝红柱石多孔陶瓷体的胶体中Cs_2O比SiO_2的摩尔比为1比1的情况下，观察到了这样的碳酸盐/碳酸氢盐峰，并且这些催化剂仍是本发明的实施方案。在较低的比率，这样的碳酸盐/碳酸氢盐峰变得越来越不可分辨。例如，在约1比4的比率，这样的峰如果根本可以分辨的话，也难以从背景噪声分辨。

[0027] 碱金属催化剂包含碱金属化合物如氧化物、碳酸盐、硝酸盐或它们的组合。优选地，碱金属催化剂为氧化物。在一个实施方案中，碱金属为氧化物玻璃。优选地，当碱金属催化剂为玻璃时，其包含Si、Al或它们的组合。碱金属催化剂可以含有任何碱金属，或可以含有碱金属原子的组合。优选地，碱金属为Na、K、Rb、Cs或它们的组合。更优选地，碱金属为Na、K、Cs或它们的组合。还更优选地，碱金属为K、Cs或它们的组合。最优选地，碱金属为K或Cs。

[0028] 碱金属催化剂中碱金属的量可以是足以催化烟灰的燃烧的任何量。例如，当使用非晶碱金属玻璃时，通常，玻璃中碱金属的量为约0.01至50摩尔％。优选地，玻璃中碱金属的量为至少约0.5摩尔％，更优选至少约1摩尔％并且最优选至少约2摩尔％至优选至多约25摩尔％，更优选至多约20摩尔％，并且最优选至多约15摩尔％。碱金属的量通常对应于至少约0.05重量％至约10重量％的存在于催化多孔陶瓷体中的碱金属的量。优选地，碱金属的量为至少约0.1重量％，更优选至少约0.2重量％并且最优选至少约0.3重量％至优选至多约7重量％，更优选至多约5重量％并且最优选至多约3重量％。

[0029] 碱金属催化剂当存在于氧化物玻璃中时可以具有Si、Al或它们的组合。这表示在玻璃中，存在硅酸盐(例如，Si-O四面体结构)、铝酸盐(例如，Al-O八面体结构)或它们的组合(硅铝酸盐)。Si、Al或它们的组合的量可以在大范围内变化，只要存在足够的以例如抑制碱金属在典型操作温度(约500℃)的挥发即可。通常，根据玻璃和存在于玻璃中的碱金属以

及可能存在于玻璃中的其它组分，Si、Al或组合的量可以在宽范围内变化。例如，Si、Al或其组合可以在99.95至50摩尔％的范围内。在一个优选实施方案中，氧化物玻璃为硅酸盐。在一个特别优选的实施方案中，硅酸盐为硅酸钾或硅酸铯。

[0030] 碱金属催化剂上具有包含C的陶瓷涂层(涂覆有包含碳的陶瓷涂层的碱金属催化剂的组合是本发明的第3方面的“烟灰催化剂”)。陶瓷应被理解为表示可以为非晶或结晶的无机化合物，典型地具有与氧、碳、氮或它们的组合结合的金属元素或非金属(例如，半金属)如Si和B，并且应理解这不包括多原子阴离子如硝酸根和碳酸根。陶瓷涂层包含C，在本文中表示至少1摩尔％的阴离子(例如，氧“氧化物”、碳“碳化物”或氮“氮化物”)为C。以上升的优选程度，碳为陶瓷涂层中阴离子的摩尔量的至少约5％、10％、20％、30％、40％、50％、60％、70％、80％、90％、95％、98％、99％或基本上100％。基本上100％表示可以存在痕量的其它阴离子杂质，但是以摩尔计，这些典型少于500百万分之一份，但是还应理解含碳陶瓷当在大气中暴露于水和氧时将几乎总是获得一些表面氧，这由本发明预期。

[0031] 在一个实施方案中，陶瓷涂层为金属碳化物，其中金属为任何金属例如过渡金属或过渡金属的组合(例如，Ti、Ni、Ta、Mo、W、Hf、Zr、Mn、Nb、Cr、V)。在另一个实施方案中，陶瓷涂层为金属-硅碳化物，其中金属为刚刚描述那些中的一种。在另一个实施方案中，陶瓷涂层为硅-硼碳化物，或金属-硅-硼碳化物。在又另一个实施方案中，碳化物为碳化硼或金属-硼碳化物，其中金属可以为任何金属如上述那些和铝。陶瓷涂层还可以为碳化硅。陶瓷涂层还可以为上述中任一种，除此以外，代替简单碳化物，化合物为氧-碳化物(oxy-carbide)、氮化物-碳化物、氧-氮化物-碳化物(oxy-nitride-carbide)，只要碳的量为如上所述即可。当阴离子如氮或氧存在时，它们彼此可以为任何比例(N至0)。优选的是，如果陶瓷涂层具有除碳以外的另一种阴离子，则该阴离子为氧(即，氧-碳化物)。

[0032] 陶瓷涂层可以为使得碱金属催化剂的有效寿命延长但不厚得使其可观地降低碱燃烧烟灰的效果的任何厚度。可观表示相对于没有涂层的相同碱金属催化剂，平衡温度不升高超过约20％。优选地，平衡温度不升高至多约15％，更优选至多10％，还更优选至多约5％，并且最优选统计上根本不变化。典型地，涂层为至少约5纳米到至多约5微米。厚度还可以在至少约10、25、50、75、100、125、150、175或200纳米到至多4、3、2、1或0.5微米的范围内。

[0033] 在一个实施方案中，因为可以有利的是具有催化剂的小微粒(例如，直径小于1微米)，陶瓷涂层可以是具有延伸至这样的粒子的中心的梯度的涂层。

[0034] 涂层可以仅覆盖碱金属催化剂表面的一部分，只要涂层改善碱金属催化剂的有效寿命即可。示例性地，涂层典型地覆盖陶瓷基底上碱金属催化剂表面的至少约50％。应当指出，在一些实施方案中，碱金属催化剂可以融合到陶瓷基底的表面上并且这样不需要被含碳的陶瓷涂层涂覆，但是这样的碱金属催化剂仅一部分具有与大气的界面。典型地，至少约60％、70％、80％、90％、95％、99％或甚至基本上全部的碱金属催化剂表面被含碳的陶瓷涂层覆盖。应当指出，如果碱金属催化剂如本文中所述至少部分地融合到基底上，则被含碳涂层覆盖的碱金属催化剂表面仅是指在被含碳的陶瓷涂层覆盖之前具有与大气的界面的碱金属催化剂表面。

[0035] 通常，含碳的陶瓷涂层为多孔的，但可以是致密的。示例性地，涂层的孔隙率可以在完全致密至90％多孔的范围内。孔隙可以具有不同的形状、分布和连通性(例如，开口孔隙相对于封闭孔隙)。典型地，总孔隙率为至少约1％、5％、10％、20％或30％到至多约85％、

80%、75%、70%、65%或50%。此外，通常，开口孔隙率为至少约5%、10%、15%、20%或25%到至多约80%、75%、70%、65%、60%或55%。

[0036] 令人惊讶地，含碳的陶瓷涂层不降低催化效果并且甚至可以降低碱金属催化剂的烟灰燃烧温度(平衡点)。此外，所述涂层延长碱金属催化剂在燃烧烟灰时的有效寿命。如以上对于碱金属催化剂所述，含碳的陶瓷涂层可以是结晶的或非晶的。优选地，含C陶瓷涂层是非晶的。

[0037] 除了涂覆碱金属催化剂以外，多孔陶瓷还可以具有例如可用于柴油机排气中的其它催化剂。例如，NOx催化剂或耐储存化合物(storagecompounds)、HC催化剂、CO催化剂等可以存在于多孔陶瓷体上。一些可选催化剂的实例如下。

[0038] 第一种示例性可选催化剂为直接结合金属催化剂，例如贵金属、贱金属和它们的组合。贵金属催化剂的实例包括铂、铑、钯、钌、铼、银和它们的合金。贱金属催化剂的实例包括铜、铬、铁、钴、镍、锌、锰、钒、钛、钪和它们的组合。金属催化剂优选为金属的形式，但可以以无机化合物如氧化物、氮化物和碳化物的形式存在，或以多孔陶瓷的陶瓷晶粒内的缺陷结构的形式存在。金属可以通过任何合适技术如本领域中已知的那些涂覆。例如，金属催化剂可以通过化学气相沉积涂覆。

[0039] 第二种示例性可选催化剂为其上沉积有金属的陶瓷粒子的组合。这些典型地是指薄涂膜(wash coats)。通常，薄涂膜由以下组成：其上沉积有金属的微米尺寸的陶瓷粒子，例如沸石、硅铝酸盐、二氧化硅、二氧化铈、氧化锆、氧化钡、碳酸钡和氧化铝粒子。金属可以是任何之前对于直接沉积金属所述的。特别优选的薄涂膜催化剂涂层是包含其上具有贵金属的氧化铝粒子的薄涂膜催化剂涂层。应当理解，薄涂膜可以包含多于一种金属氧化物，例如具有锆、钡、镧、镁和铈中的至少一种的氧化物的氧化铝。

[0040] 第二种示例性可选催化剂为钙钛矿型催化剂，其包含金属氧化物组合物，例如由Golden在美国专利5,939,354中所述的那些。

[0041] 碱金属催化剂如对于其非晶的碱金属催化剂(例如碱金属、Si、Al或组合)可以通过任何合适方法如本领域中已知的方法沉积在多孔陶瓷上。例如，一种或多种催化剂组分可以通过例如在下列文件中描述的方法沉积：美国专利4,515,758；4,740,360；5,013,705；5,063,192；5,130,109；5,254,519；5,993,762；和美国专利申请公布2002/0044897；2002/0197191和2003/0124037；国际专利公布WO 97/00119；WO 99/12642；WO 00/62923；WO 01/02083和WO 03/011437；和英国专利1,119,180。

[0042] 一种或多种催化烟灰过滤器形成方法

[0043] 在一个实施方案中，将碱金属催化剂用含硅、硼或金属的有机聚合物或有机油(硅油)涂覆，其沉积在碱金属催化剂上，然后加热和分解以在碱金属催化剂上形成含碳的陶瓷涂层。任何合适方法可以用于混合碱金属催化剂和含硅聚合物，例如在载体流体中混合聚合物和碱金属催化剂使得聚合物从流体沉积到碱金属催化剂的粒子上。在沉积之后，通过任何合适技术将载体流体移除，所述技术例如在加热下干燥、真空、红外、微波、冷冻干燥或简单空气干燥。在另一个实施方案中，可以将含金属的有机物挥发并且从气相直接沉积在碱金属催化剂上。在将载体流体移除之后，将其上具有所述聚合物的碱金属催化剂粒子在足以分解有机聚合物的气氛下加热，从而在碱金属催化剂上形成含碳的陶瓷涂层(即，形成烟灰催化剂)。

[0044] 在另一个示例中，将碱金属催化剂的前体粒子、前体液滴或它们的组合分散在液体介质中(乳液或分散体)，其中液体介质在其中已经溶解了通过加热形成包含C的陶瓷涂层的材料，所述C与金属、半金属元素或它们的组合结合。在形成这样的乳液或分散体之后，将液体介质移除并且如本文中所述将剩余残余物加热以形成涂覆的碱金属催化剂。碱金属催化剂可以在加热之前或加热之后沉积在基底上，以形成其上具有涂覆的碱金属催化剂的基底。

[0045] 加热的温度和时间必须是充分的，以足以将聚合物分解并且形成含碳的陶瓷涂层，但不高得使碱金属催化剂显著挥发。通常，加热温度为至多约1400℃，但以上升的优选程度优选为至多约1350°、1300°、1250°、1200°、1150℃、1100°、1050°和1000℃。该温度通常为至少500℃，否则分解和形成含碳陶瓷的时间趋于过长。典型地，以上升顺序，该温度至少为600°、650°、700°、750°和800℃。温度下的时间可以是适于形成含碳的陶瓷涂层的任何时间。典型地，该时间可以在数分钟至数天的范围内，其中数分钟至数小时的实用时间是典型的。

[0046] 气氛典型为充分缺乏氧的气氛，使得聚合物不会仅仅氧化从而形成金属氧化物。然而，如果需要，可以存在一些氧使得氧-碳化物形成。典型地，气氛可以是惰性的(例如，惰性气体)或自生的(即，密封的并且由聚合物与密封室中气体的分解或反应所产生的气氛足以形成含碳的陶瓷涂层)。还原气体(例如氢)还可以单独或以与其它气体的混合物的形式使用。

[0047] 用于形成含碳陶瓷的合适的聚合物的实例可以是本领域中已知的用于通过分解形成这种陶瓷的那些中的任一种。这些类型的聚合物通常称为先陶(preceramic)聚合物。示例聚合物可以是由下列文件所描述的那些中的任一种：美国专利4,226,896；4,310,482；4,800,221；4,832,895；5,312,649；6,395,840和6,770,583以及国防技术信息中心出版物(Defense TechnicalInformation Center publication)，先陶聚合物：过去、现在和将来(PreceramicPolymers:Past,Present and Future)，Seyferth,Dietmar，图书编号(AccessionNumber)：ADA258327，1992年12月2日和作为陶瓷前体的聚碳硅烷、聚硅氮烷和聚碳硅氮烷的综合化学(Comprehensive Chemistry ofPolycarbosilanes,Polysilazanes,and Polycarbosilazanes as Precursors ofCeramics)，M.Birot等，Chem.Rev.1995,95,1443-1477。当制备碳化硅涂层或氧-碳化硅涂层时，聚合物可以为硅氧烷或硅油，例如由用于制备高收率高表面积SiC纳米棒的商业硅油的热分解(Thermal Decomposition ofCommercial Silicone Oil to Produce High Yield High Surface Area SiCNanorods)，V.G.Pol等，J.Phys.Chem.B 2006,110,11237-11240所述。具体实例是可得自Starfire Systems Inc.,Malta,NY的可商购聚合物STARFIRESMP-10。

[0048] 涂层还可以由使用上述聚合物或其它起始化合物的合适气相沉积法和由其它方法形成，所述其它方法例如在摩擦学材料、涂层和表面处理手册(Handbook of Tribology Materials,Coating,and Surface Treatments)，B.Bhushan和B.K.Gupta,McGraw-Hill,Inc.,NY,NY，1991中表9.1和9.2以及子章节14.4.2(碳化物涂层(Carbide Coatings))中所述。

[0049] 在如上所述形成烟灰催化剂之后，可以通过任何已知的用于将已知催化剂沉积在这样的通常为如上所述多孔蜂窝的陶瓷体上的方法将烟灰催化剂沉积在多孔陶瓷体上。通

常，这通过在载体流体中形成烟灰催化剂(即，具有包含碳的陶瓷涂层的碱金属催化剂)的浆液而完成。然后通过任何合宜技术如喷射、浸渍等使浆液与多孔陶瓷体接触。在使浆液与多孔陶瓷接触之后，可以如以上对于移除载体流体所述将过多的载体移除。然后可以使用进一步的加热以确保烟灰催化剂对多孔陶瓷体的良好结合。用于这种加热的温度和时间通常对应于用于分解先陶聚合物所述的加热。

[0050] 在另一个实施方案中，可以首先将碱金属催化剂沉积在多孔陶瓷体上。示例性地，当碱金属催化剂为含碱金属的氧化物玻璃时，其可以通过沉淀化合物如溶解在含有碱金属硅酸盐、铝酸盐或硅铝酸盐的液体(通常为水)中的碱金属硅酸盐、铝酸盐或它们的组合而形成。

[0051] 在此示例中，碱金属催化剂通过将多孔陶瓷体暴露于含碱金属的化合物即硅酸盐、铝酸盐或硅铝酸盐或它们的组合而制备。通常，碱金属硅酸盐、铝酸盐或硅铝酸盐为分散在液体中的胶体。本文中的胶体是指其按数量计的平均粒度小于1微米的微粒。胶体可以为结晶的或非晶的。优选地，胶体为非晶的。胶体优选为Na、Cs、K或它们的组合的硅酸盐。优选地，胶体为Cs、K或它们的组合的硅酸盐。最优选地，胶体为K或Cs的硅酸盐。示例性碱金属硅酸盐、铝酸盐、硅铝酸盐包括：粘土、合成胶体如本领域已知的那些，并且以如下商品名可得的那些：KASIL和N，PQCorporation，PO Box 840，Valley Forge，PA.；ZACSIL，Zaclon Incorporated，2981Independence Rd.，Cleveland，OH；硅酸钠(Sodium Silicates)，OccidentalChemical Corporation，Occidental Tower，5005LBJ Freeway，Dallas，TX。

[0052] 胶体优选具有小粒度，其中所有粒子按数量计的直径均小于1微米。优选地，平均粒度为按数量计的直径小于约500纳米(nm)，更优选小于约250nm，还更优选小于约100nm，并且最优选小于约50nm至优选至少约1nm，更优选至少约5nm，并且最优选至少约10nm。

[0053] 可以通过任何合适方法如本领域中已知的那些方法将多孔体暴露于上述碱金属硅酸盐、铝酸盐或硅铝酸盐。例如，可以通过喷射、浸渍、浸没将胶体的液体分散体浸到多孔体中，然后干燥。

[0054] 在例如使多孔陶瓷与胶体接触之后，例如将多孔体加热，以形成非晶催化相，并且如果需要，将催化相融合到多孔陶瓷体上。通常，加热温度为至少约400℃至约1600℃。典型地，该温度为至少约500℃至约1000℃。通常，气氛需要含有足够量的氧以确保玻璃为硅酸盐、铝酸盐或硅铝酸盐(即，含有氧的一种)。通常，对于加热催化剂组分以形成非晶催化剂相，空气是适宜的。如果需要或必需，可以进行在还原或惰性气氛中的另一种加热至与刚刚描述类似的温度，以促进其它可选催化剂如贵金属的形成。

[0055] 在于多孔陶瓷体上形成碱金属催化剂之后，然后通过所述方法中的任一种将其用含碳的陶瓷涂层涂覆，以涂覆还没有被沉积在陶瓷体上的碱金属催化剂。

实施例

[0056] 实施例1

[0057] 通过下列方法将以与WO 03/082773A1的实施例4所述相同的方式(包括如还在WO 03/082773A1的实施例4中所述的至1400℃的热处理)制备的0.75″(1.9cm)×0.75″(1.9cm)×3″(7.6cm)针状富铝红柱石(ACM)柴油机微粒过滤器(DPF)(200孔/英寸^2)用硅酸铯催化剂(4SiO2:Cs_2O)涂覆：将6-5ml的新鲜制备的前体溶液涂覆于DPF上，所述新鲜制备的前体

溶液包含8.974g Ludox TMA 34重量%二氧化硅、9.747g 50重量%乙酸铯溶液、0.10g 50重量%柠檬酸溶液和6.364g水。溶液在1至2小时内在室温凝胶化。将DPF在120℃干燥过夜，然后在空气中于700℃煅烧1小时，以形成碱金属涂覆的催化剂DPF。

[0058] 如下将碳化硅层涂覆于碱金属催化剂涂覆的DPF上。将约7mL的5份甲苯比1份烯丙基氢化聚碳硅烷SP基体聚合物-种类(Var.)10(StarfireSystems Inc.,87725th Street Watervliet NY 12189)的溶液涂覆于所述过滤器上。通过振荡将过量溶液移除。在空气干燥几个小时之后，将过滤器放置在120℃烘箱中过夜。将过滤器在惰性气体中以2℃/分钟从室温加热至400℃，然后保持30分钟，之后以1℃/分钟加热至600℃。在处于600℃1小时之后，将过滤器以2℃/分钟加热至1000℃，保持1小时，然后在炉中冷却至室温。重量增加为5%。

[0059] 比较例1

[0060] 以与实施例1中相同的方法制备ACM DPF，不同之处在于不涂覆SiC层(即，过滤器仅具有碱金属催化剂而没有含碳的陶瓷涂层)。

[0061] 发动机试验

[0062] 将实施例1和比较例1的ACM DPF与14个其它DPF样品放置在夹保持器(holder)中，并且夹到与发电机连接的350cc柴油发动机的排气系统中。发动机用超低硫柴油作为燃料，并且在恒定负荷和rpm下运行。过滤器的周期再生(每隔约4小时)通过用在线燃烧器(burner)将排气加热至550℃历时15分钟完成。在初始烟灰积累之后和200小时时间的排气(不计算在排气系统中进行的再生)之后，将实施例1和比较例1的ACM DPF移出。对于每个过滤器分别在反应器中将初始和最终烟灰负载烧尽，所述反应器允许监测排气流中的CO_2浓度。反应器进料20升/分钟10%在N_2中的O_2，并且以10℃/分钟从200℃升至615℃。对于实施例和比较例，对于初始烧光记录的数据显示在图1中。对于烟灰的最终(200小时)烧光记录的数据显示在图2中。

[0063] 从图1中，明显的是，通过烟灰的第一次烧光，实施例和比较例中催化剂的行为非常类似。即对于实施例1，烟灰燃烧的开始、峰值和完成在比较例1的约20℃内。然而，令人惊讶地，在具有碱金属催化剂上陶瓷涂层的情况下，即使在开始，温度也较低。

[0064] 实施例1的催化剂在200小时的烟灰收集和再生之后优良得多。即，如从图2容易明显的是，与比较例1的催化剂相比，对于实施例1的催化剂，烟灰燃烧的开始、峰值和完成显著更低。例如，与比较例1的催化剂相比，对于实施例1的催化剂，燃烧的峰值和完成低约100℃。由此，容易明显的是，本发明的涂覆有陶瓷涂层的碱金属催化剂在没有牺牲初始催化剂性能的条件下实现了极大改善的长期性能。

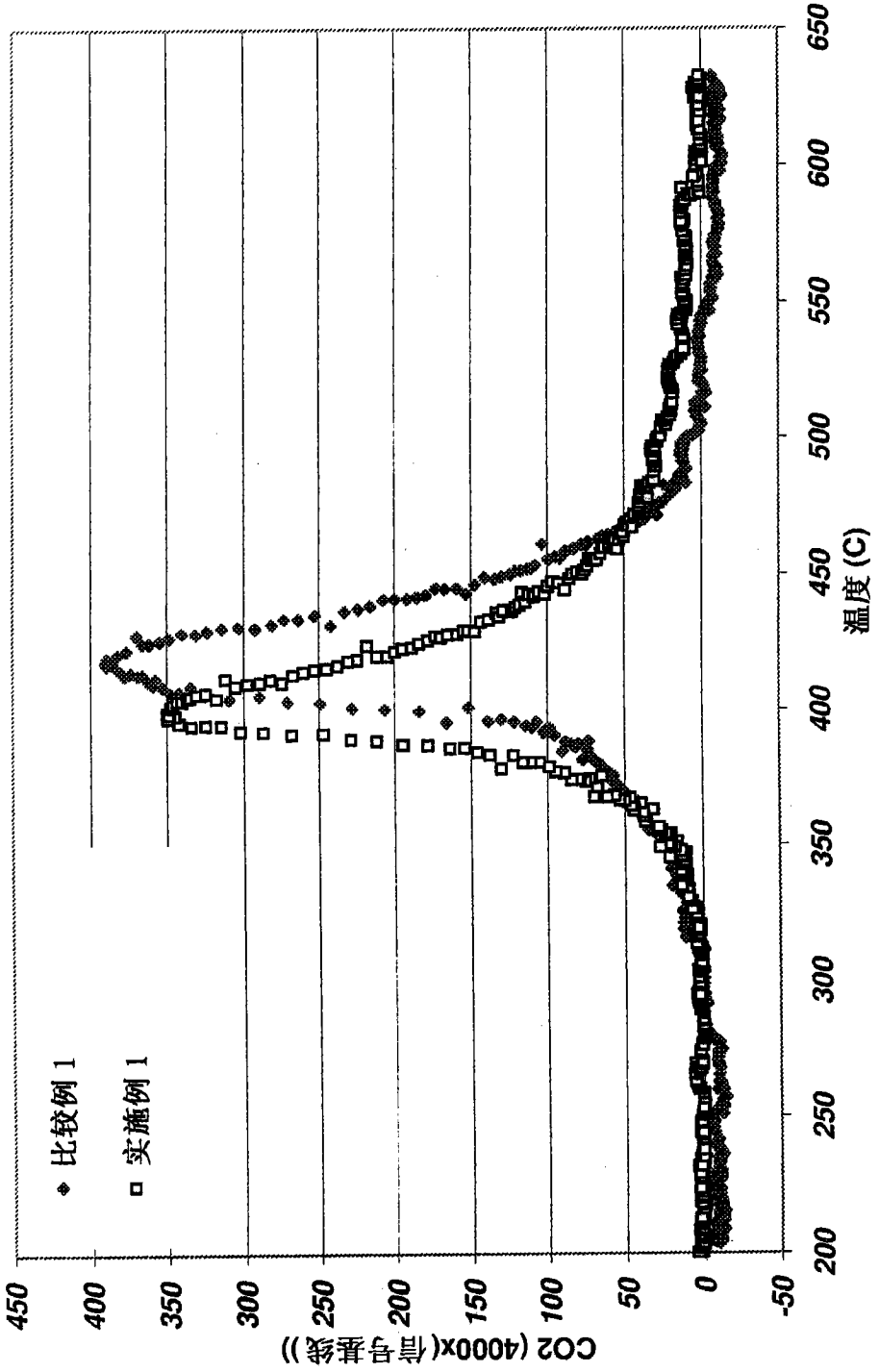

CO2 (4000x(信号基线))
温度(C)
比较例 1
实施例 1
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
-50
200
250
300
350
400
450
500
550
600
650

图1

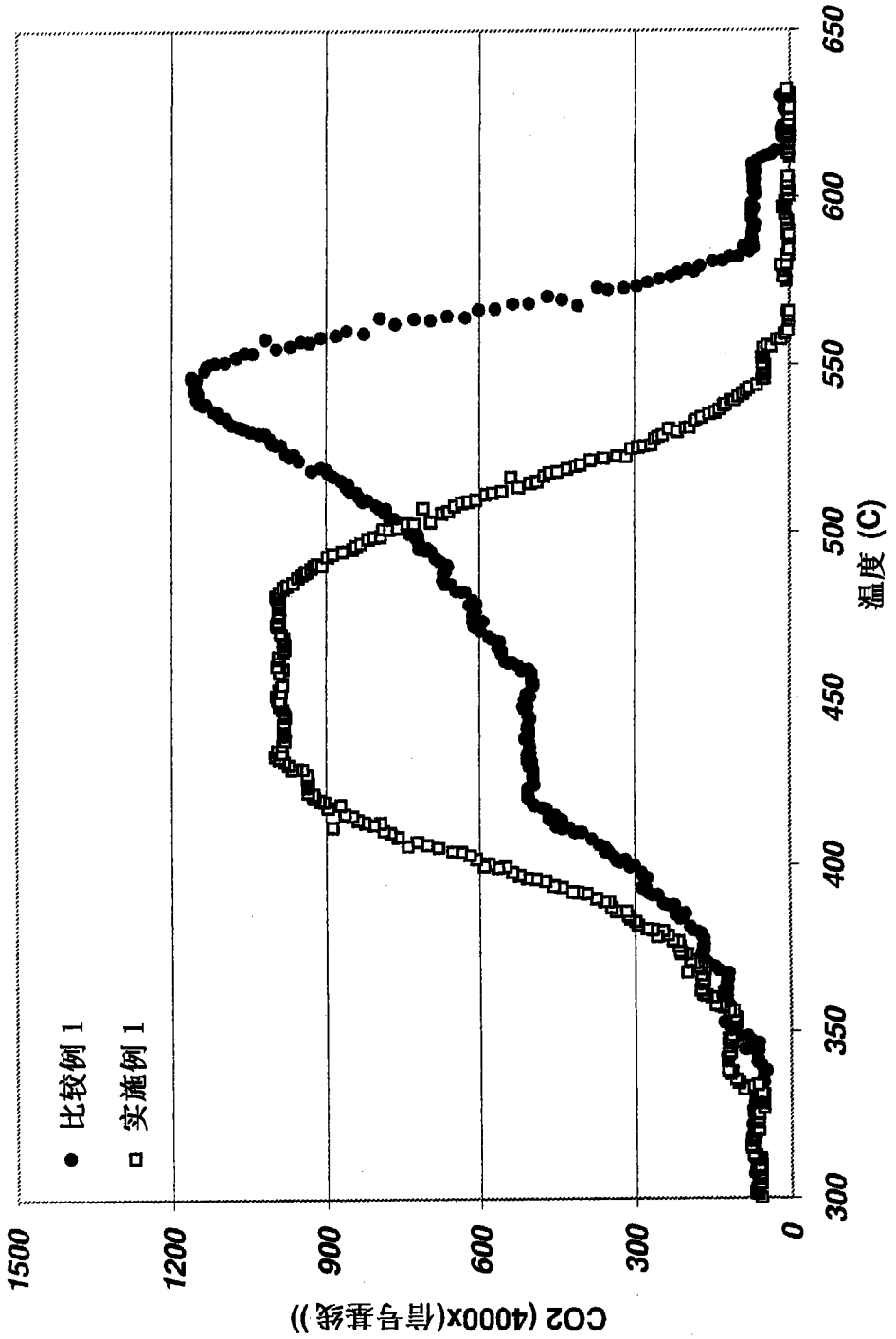

CO2 (4000x(信号基线))
1500
1200
900
600
300
0
300
350
400
450
500
550
600
650
温度 (C)
比较例 1
实施例 1

图2