



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101043945 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 16

(21) 申请号 200580035835. X

(22) 申请日 2005. 08. 13

(30) 优先权数据

102004040551. 4 2004. 08. 21 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 04. 19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2005/008826 2005. 08. 13

(87) PCT申请的公布数据

W02006/021339 DE 2006. 03. 02

(73) 专利权人 乌米科雷股份两合公司

地址 德国哈瑙

(72) 发明人 贝恩德·默格纳

沃尔夫冈·哈塞尔曼

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 蔡胜利

(51) Int. Cl.

B01J 37/02 (2006. 01)

B01D 46/24 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4039482 A, 1977. 08. 02, 第 2 栏.

WO 9955459 A, 1999. 11. 04, 第 18 页, 图 9b.

US 4550034 A, 1985. 10. 29, 权利要求.

US 5422138 A, 1995. 06. 06, 权利要求.

US 6478874 B1, 2002. 11. 12, 权利要求.

US 6627257 B1, 2003. 09. 30, 第 2-3 栏.

US 6753294 B1, 2004. 06. 22, 第 4 栏第 65 行 - 第 5 栏第 13 行.

WO 9947260 A, 1999. 09. 23, 权利要求.

审查员 张麦红

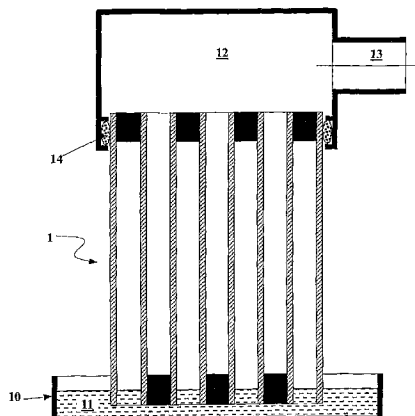
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

利用涂料组合物涂覆壁流式过滤器的方法

(57) 摘要

可以通过提供定量的涂料组合物并经由流入通道的开口将该涂料组合物吸入过滤器本体中而使壁流式过滤器被可重复地提供催化活性涂料。通过将低于大气压的压力施加到壁流式过滤器的流出通道的开口而使涂料组合物被吸入。根据涂料组合物的类型—细粒固体的悬浮液、胶体溶液或者催化活性成分的可溶性前体溶液, 内表面(孔表面)与外表面(通道壁的几何表面)上的涂料量的比率有所不同。



1. 一种利用涂料组合物涂覆壁流式颗粒过滤器的方法,所述颗粒过滤器由开孔材料制成,呈长度为 L 的圆柱形,并且具有多个流道,所述流道在交替侧关闭,并且从流入端面伸向流出端面,其特征在于,所述涂料组合物是细粒固体的悬浮液,所述涂料组合物的细粒固体具有小于  $1\mu\text{m}$  的平均颗粒直径,所述方法具有下述处理步骤:

a) 使壁流式颗粒过滤器的流道竖直地定向,使得一个端面位于底部而第二端面位于顶部,

b) 将壁流式颗粒过滤器的下端浸入预定量的涂料组合物中,以及

c) 将低于大气压的压力施加到上端面中的流出通道的开口,并且经由下端面中的流入通道的开口把所有的涂料组合物吸入流入通道和流出通道中,

其中,根据预期的涂料浓度和涂覆高度来选择涂料组合物的预定量,其中,

涂料组合物的细粒固体具有多重模态的粒度分布,并且粒度分布的至少一个极大值出现在  $1\mu\text{m}$  以下,第二极大值出现在  $1\mu\text{m}$  以上。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述壁流式颗粒过滤器具有 30% 到 95% 的孔隙率,并且平均孔径在  $10\mu\text{m}$  和  $50\mu\text{m}$  之间。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于,所述壁流式颗粒过滤器由堇青石、碳化硅或钛酸铝制成。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,定量的涂料组合物被放入平底的盘状物中,盘状物的直径至少与所述壁流式颗粒过滤器的最大横截面直径一致,并且所述壁流式颗粒过滤器被浸入涂料组合物中一定深度,所述深度要使得下端面和盘状物底部之间留下的间隙在 0.5mm 和 2mm 之间。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述涂料组合物的动态粘度在  $0.01\text{Pa}\cdot\text{s}$  和  $0.5\text{Pa}\cdot\text{s}$  之间。

6. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于,施加给上端面的所述低于大气压的压力从低值开始随着抽吸的进行而增大。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征在于,所述低于大气压的压力在两个连续的阶段内施加,并且第二阶段内的低于大气压的压力比第一阶段内的高。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,其特征在于,第一阶段内的低于大气压的压力设定为 100Pa 和 200Pa 之间,第二阶段内的低于大气压的压力增至 500Pa 到 5000Pa。

9. 根据权利要求 8 所述的方法,其特征在于,在第一阶段内施加给壁流式颗粒过滤器的上端面的所述低于大气压的压力持续 1 秒到 10 秒,在第二阶段内施加给壁流式颗粒过滤器的上端面的所述低于大气压的压力持续 10 秒到 50 秒。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述涂料最后被在高温下干燥,然后在  $300^\circ\text{C}$  和  $600^\circ\text{C}$  之间的温度下焙烧。

## 利用涂料组合物涂覆壁流式过滤器的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用涂料组合物涂覆设计为壁流式过滤器的颗粒过滤器的方法。具体地说,本发明涉及一种利用催化活性涂料涂覆用于柴油机的废气净化系统这一类型的过滤器的方法。

### 背景技术

[0002] 已经公知,壁流式过滤器越来越多地用于从柴油机的废气中去除煤烟。这些过滤器通常为圆柱形,具有两个端面和一个侧面,并且具有用于柴油机废气的多个流道,该流道基本平行于圆柱的轴线,从第一端部伸向第二端面。壁流式过滤器的横截面形状取决于对机动车辆的安装要求。横截面为圆形、椭圆形或三角形的过滤器本体应用广泛。流道通常具有方形的横截面,并且密集地布置在过滤本体的整个横截面上。流道的通道密度或单元密度根据特定的应用在  $10\text{cm}^{-2}$  和  $140\text{cm}^{-2}$  之间变化。两个相邻流道之间的通道壁的厚度通常根据单元密度取为 0.1mm 到 0.3mm。

[0003] 为了产生过滤作用,交替地在第一端面和第二端面密封流道。根据过滤器在柴油机的废气流中的布置,一个端面形成用于废气的流入端面,第二端面形成用于废气的流出端面。在流入侧打开的流道形成流入通道,在流出侧打开的流道形成流出通道。流入通道和流出通道交替相邻,并且通过它们之间的通道壁相互隔开。

[0004] 在通往过滤器的途中,废气必须穿过流入通道和流出通道之间的通道壁从流入通道改变到流出通道中。为了达到这个目的,制成壁流式过滤器的材料具有开孔。当气体穿过通道壁时,气体包含的煤烟颗粒被过滤掉且基本上沉积在流入通道的通道壁上。

[0005] 煤烟的沉积导致过滤器的废气背压不断增大,并且使发动机的性能降低。因此,必须经常通过烧掉煤烟来使过滤器再生。为了辅助进行这个措施,公知的是,采用称为煤烟点火涂料的物质来涂覆过滤器。并且,也可以用其它催化剂涂覆过滤器。

[0006] 为了利用催化活性涂料涂覆过滤器,根据德国公开的说明书 DE 3232729A1 (对应于 US 4515758),可以使过滤器浸渍有例如预期涂层材料的前体溶液,然后干燥过滤器。作为选择,也可以将细粒催化剂材料的悬浮液从一侧倒在过滤器上,然后可以干燥和焙烧过滤器。悬浮液还可以包含催化活性成分的溶解前体。

[0007] 美国专利 US 4759918 描述了降低柴油机煤烟的点火温度的方法。为了达到这个目的,壁流式过滤器涂覆有选自氧化钛、氧化锆、二氧化硅、硅酸铝以及氧化铝中的耐硫无机氧化物。并且,壁流式过滤器还包含选自铂、钨和铑中的至少一种催化活性元素。该文献没有提供任何关于涂覆壁流式过滤器的方法的细节。在实施例,为了简化测量,只有传统的过流式蜂窝状本体通过被浸入相应的涂料组合物中而设置有催化涂料。

[0008] 美国专利 US 5492679 描述了一种壁流式过滤器,该过滤器的流入通道的壁涂覆有用于吸附碳氢化合物的沸石吸附涂料,同时将氧化催化剂涂到流出通道的壁上。该专利没有提供关于如何完成涂覆的任何信息。

[0009] 这些例子表明催化涂覆的壁流式过滤器被越来越多地选择用于净化柴油机的废

气。然而,明显的是,还没有用于涂覆这些过滤器的技术上完全改进的方法使得能够大量重复地涂覆过滤器。

[0010] 相比之下,允许大量涂覆过流式蜂窝状本体(或简称蜂窝状本体)的涂料的涂覆方法是公知的,该蜂窝状本体大量用于自动工业中的废气净化。这种方法的一个实例见美国专利 US 4550034 中的说明。根据该方法,预先称重的一些涂料组合物被引入平底的盘状物中。然后,待涂覆的蜂窝状本体被部分地(在其下端处)浸入涂料组合物中,于是全部涂料组合物在施加于蜂窝状本体上端的低于大气压的压力作用下经由蜂窝状本体被吸入通道。

[0011] 涂覆方法的一个重要标准是在单次操作中利用该方法可以获得的涂料浓度或填充浓度。应该理解到,该浓度表示在干燥和焙烧之后保留在蜂窝状本体上的固体含量。涂料浓度表示为载体的每升容量中的克数(g/l)。在实践中,对于汽车废气催化剂,要求涂料浓度达 300g/l。如果通过所用的方法在单次操作中不能施加这个量,那么在干燥和适当焙烧蜂窝状本体之后,涂覆操作必须重复足够多次来实现预期的填充。通常执行利用不同涂料组合物的两次或者更多次涂覆操作。这样制造出的催化剂具有多层,且在另一层之上的层具有不同的催化作用。

[0012] 已经开发所述涂覆方法用于涂覆过流式蜂窝状本体。在另一方面,上面已经确定,还没有技术上完全改进的用于涂覆壁流式过滤器的方法。因此,本发明的目的是提供这种类型的方法。

## 发明内容

[0013] 通过包括下述处理步骤的方法来实现本发明的目的:

[0014] a) 使壁流式过滤器的流道竖直地定向,使得一个端面位于底部而第二端面位于顶部,

[0015] b) 将壁流式过滤器的下端面浸入预定量的涂料组合物中,以及

[0016] c) 将低于大气压的压力(负压)施加到上端面中的流出通道的开口,并且经由下端面中的流入通道的开口把所有的涂料组合物吸入流入通道和流出通道中,

[0017] 其中,根据预期的涂料浓度和涂覆高度来选择涂料组合物的预定量。

[0018] 根据预期的涂覆结果,在涂覆操作中可以使流入端面或者流出端面形成为下端面的方式使颗粒过滤器定向。

## 附图说明

[0019] 下面将参考附图更详细地说明本发明,其中:

[0020] 图 1:示出壁流式过滤器的纵剖面,

[0021] 图 2:示出用于涂覆壁流式过滤器的装置。

## 具体实施方式

[0022] 图 1 示意性地描述了壁流式过滤器 1 的纵剖面。该过滤器为圆柱形,具有侧面 2、流入端面 3 以及流出端面 4。该过滤器具有用于废气穿过其横截面的流道 5 和 6,这些流道通过通道壁 7 相互隔开。交替地在流入端面和流出端面利用气密封塞 8 和 9 密封流道。在

流入侧打开的流道 5 形成废气的流入通道,在流出侧打开的流道 6 形成废气的流出通道。待净化的废气进入过滤器的流入通道,并且要穿过过滤器的废气必须经由多孔通道壁 7 从流入通道进入流出通道。

[0023] 尽管由于在所施加的低于大气压的压力作用下的完全不同的特性而导致令人意想不到,但是发明人执行的试验已经显示,图 1 所示类型的壁流式过滤器可以出人意料地利用类似于美国专利 US 4550034 所述的方法来涂覆。根据本发明,低于大气压的压力施加在流出通道的开口上,同时涂料组合物经由流入通道的开口被吸入壁流式过滤器。过滤作用分离涂料组合物的组分到更大还是更小的程度取决于涂料组合物的类型。当执行该方法时,低于大气压的压力不必分别施加到每个流出通道的开口,但是必要的是,低于大气压的压力充分地作用在壁流式过滤器的整个上端面上。在上端面关闭流入通道的气密封塞几乎不能渗透,从而低于大气压的压力可以只作用在流出通道的开口。

[0024] 所述方法可以用于涂覆目前通用的所有壁流式过滤器;在这种情形下,可以提到例如由堇青石、碳化硅或钛酸铝制成的壁流式过滤器。这些过滤器具有  $31\text{cm}^2$  和  $93\text{cm}^2$  之间的单元密度(过滤器的每单位横截面积上的流入和流出通道数目),并且通道壁的壁厚在 0.3mm 和 0.1mm 之间。这些过滤器的孔隙率可以在 30% 和 95% 之间,同时平均孔径在  $10\mu\text{m}$  和  $50\mu\text{m}$  之间。优选的是,孔隙率在 45% 和 90% 之间。相比之下,传统的陶瓷过滤式蜂窝状本体的孔隙率(约为 30%)位于壁流式过滤器的孔隙率范围的下限。关于平均孔径的不同甚至更清楚,在传统的过流式蜂窝状本体的情形下,平均孔径仅为大约  $4\mu\text{m}$  到  $5\mu\text{m}$ 。

[0025] 图 2 示出用于涂覆根据本发明的壁流式过滤器 1 的装置的一个可能实施方式。将定量的涂料组合物 11 放入平底的盘状物 10 中。盘状物的直径至少与壁流式过滤器的最大横截面尺寸一致。将壁流式过滤器浸入涂料组合物到一定深度,该深度要使得下端面和盘状物底部之间留下的间隙达到 0.5mm 和 2mm 之间。为了将涂料组合物吸上来,抽气罩 12 安装在上端面上,并且通过任选的充气式橡胶密封件 14 密封在过滤器的侧面上。低于大气压的压力经由抽吸连接件 13 施加给抽气罩,结果涂料组合物被吸入过滤器的在底部打开的流道。在这个过程中,涂料组合物穿过多孔通道壁进入底部关闭而顶部打开的流道。

[0026] 施加给上端面以将涂料组合物吸上来的低于大气压的压力从低水平开始随着抽吸的进行而有利地增大。作为实例,所施加的低于大气压的压力可以在两个连续的阶段内增大,并且第二阶段内的低于大气压的压力比第一阶段内的高。优选的是,第一阶段内的低于大气压的压力设定为 100Pa 和 200Pa 之间,第二阶段内的低于大气压的压力增至 500Pa 到 5000Pa。第一阶段的抽吸时间可以在 1 秒和 10 秒之间,第二阶段的抽吸时间可以在 10 秒和 50 秒之间。

[0027] 在已经完成涂覆操作之后,在高温下干燥壁流式过滤器,然后在  $300^\circ\text{C}$  和  $600^\circ\text{C}$  之间的温度下焙烧壁流式过滤器。

[0028] 涂料组合物可以是细粒固体的悬浮液、胶体溶液或者后续涂层材料的可溶性前体溶液,这些溶液通过最后的焙烧只转变为涂层材料。这三种涂料组合物的混合形式也是可能的。

[0029] 在本发明的情形下,术语“细粒固体”应该理解成表示颗粒直径在  $1\mu\text{m}$  和  $50\mu\text{m}$  之间的粉状物质,并且该物质具有  $10\text{m}^2/\text{g}$  和  $400\text{m}^2/\text{g}$  之间的比表面积 (specific surface

area)。这种类型的材料用在催化中作为铂族金属中的催化活性贵金属的载体材料。因此，用在此处的细粒固体也可以用至少一种铂族金属来催化活化。

[0030] 因此，在本发明的情形下，术语“细粒固体”特别地包括用于催化活性成分的载体材料以及已经施加有这些成分的载体材料，所述成分通常用在催化中，例如铂族中的贵金属。

[0031] 在涂覆操作之前，通常将涂料组合物的固体研磨到  $2\ \mu\text{m}$  和  $4\ \mu\text{m}$  之间的平均粒度  $d_{50}$ 。标记  $d_{50}$  表明具有粒度在  $d_{50}$  以下的颗粒的体积逐渐增加到所有颗粒体积的 50%。虽然  $2\ \mu\text{m}$  到  $4\ \mu\text{m}$  的粒度比壁流式过滤器的平均孔尺寸小很多，但是在涂覆操作中后者仍然对包含在涂料组合物中的固体产生显著的过滤作用。因此，这些物质的大多数沉积在流入通道壁的外部几何表面上。只有少部分进入孔中，并涂覆孔的内表面。对于该现象的一个可能原因是如下事实，即，通道壁中的孔的开口比其自身的孔径小很多，因此即使通过相对小的颗粒，孔的开口也可以被关闭上。

[0032] 可以通过研磨操作来影响已经沉积在壁流式过滤器的孔中的固体颗粒与已经沉积在过滤器的几何表面上的固体颗粒的质量比。当涂覆传统的过流式蜂窝状本体时，通常将涂料组合物研磨到平均粒度为  $2\ \mu\text{m}$  到  $4\ \mu\text{m}$ 。该平均粒度保证颗粒与蜂窝状本体的几何表面可以很好地连接。如果通过研磨使平均粒度减小到  $2\ \mu\text{m}$  到  $4\ \mu\text{m}$  以下，经验已经表明该颗粒与蜂窝状本体的几何表面的连接性降低，这导致涂料剥落。这不适用于目前涂覆壁流式过滤器的情形。在这种情形下，为了尽可能高比例的颗粒沉积在过滤器的孔中，涂料组合物被研磨得特别细甚至可能是理想的。在这种情形下，没有涂料剥落的危险，因为特别细的颗粒固定在孔中。

[0033] 除了细粒固体之外，涂料组合物还可以包括附加催化活性成分的可溶性前体，在最后对涂料进行干燥以及在  $300\ ^\circ\text{C}$  和  $600\ ^\circ\text{C}$  之间的温度下进行焙烧的过程中，该可溶性前体将转变为其最终形式。

[0034] 胶体溶液也可以特别有利地用作涂覆方法的涂料组合物。胶体溶液包含被称为溶胶的物质。它们是具有小于  $1\ \mu\text{m}$  (优选的是小于  $0.5\ \mu\text{m}$ ) 的颗粒直径的预成形固体。事实上，所有公知的催化载体材料也可以用作这种类型的溶胶。

[0035] 如果将这种类型的胶体溶液用作涂料组合物，那么大多数胶体物质沉积在壁流式过滤器的孔中。只有少部分在流入通道和流出通道的几何壁面上形成涂料。

[0036] 如果所采用的涂料组合物包括两种具有不同催化作用的材料，一种材料具有确保其沉积在壁流式过滤器的孔中的平均粒度，而第二种材料具有基本上防止该材料进入过滤器的孔中的平均粒度，那么将产生有利的涂料变体。可以由这两种材料制成一种常见的涂料组合物。在这种情形下，由于粒度不同，在涂覆操作中，具有小粒度的材料基本上沉积在过滤器的孔中，然而较粗的材料基本上沉积在涂覆期间形成流入通道的流道的通道壁上。

[0037] 特别地讲，涂料组合物可以为细粒固体的悬浮液与胶体溶液的混合物。于是，这种涂料组合物具有粒度的多重模态分布，并且粒度分布的至少一个极大值 (maximum) 出现在  $1\ \mu\text{m}$  以下，第二极大值 (second maximum) 出现在  $1\ \mu\text{m}$  以上。

[0038] 在该方法的另一个实施方式中，提供后续涂层材料的前体水溶液来用作涂料组合物。涂覆操作之后，通过干燥和焙烧，前体转变成实际的涂层材料。当采用这种方式浸渍壁流式过滤器时，涂层材料以使用胶体溶液时类似的方式基本上沉积在壁流式过滤器的孔

中。

[0039] 该方法可以用于在单次操作中施加 100g/l 的涂料浓度。因为过滤器的废气背压随着涂料浓度的增大而增大,这对于将要利用过滤器对其废气进行处理的柴油机的功率具有不利的影响,所以将要施加的涂料浓度小于 75g/l,特别优选的是小于 50g/l。

[0040] 可以利用所有三种类型的涂料组合物(细粒固体的悬浮液、胶体溶液或者催化活性成分的前体溶液)获得这些涂料浓度。在悬浮液的情形下,涂料组合物的固体浓度按重量计为 10%到 20%。粘度在 0.01Pa·s 和 0.5Pa·s 之间。

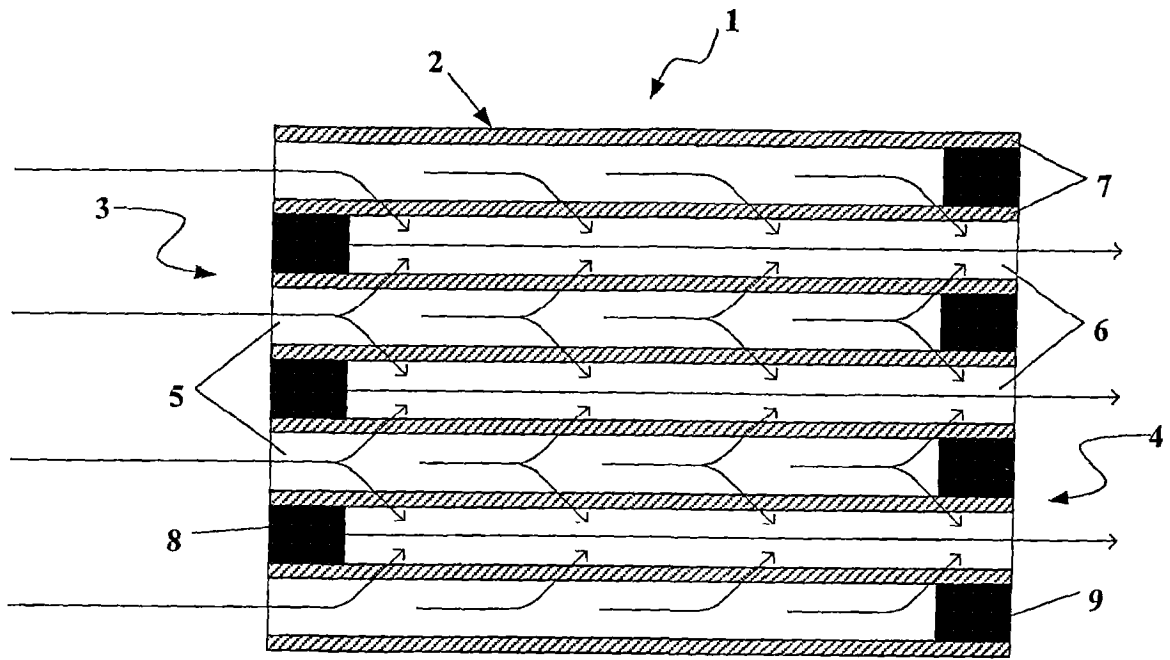


图 1

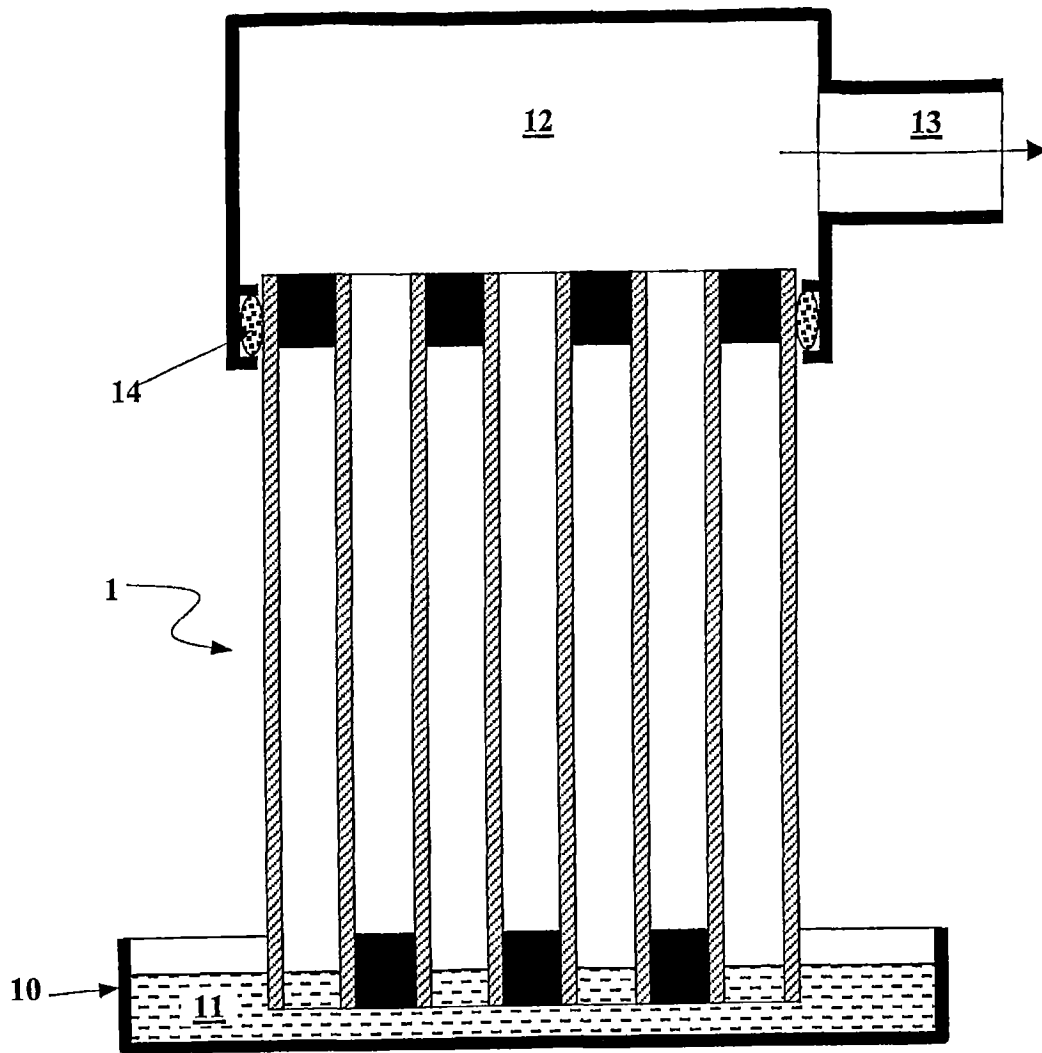


图 2