

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4427658号  
(P4427658)

(45) 発行日 平成22年3月10日 (2010. 3. 10)

(24) 登録日 平成21年12月25日 (2009. 12. 25)

(51) Int. Cl.	F 1		
<b>BO1D 39/20 (2006.01)</b>	BO1D 39/20	D	
<b>BO1J 35/04 (2006.01)</b>	BO1J 35/04	3O1L	
<b>FO1N 3/02 (2006.01)</b>	FO1N 3/02	3O1B	

請求項の数 13 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2000-557902 (P2000-557902)	(73) 特許権者	397068274 コーニング インコーポレイテッド アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148 31 コーニング リヴァーフロント プ ラザ 1
(86) (22) 出願日	平成11年7月7日 (1999. 7. 7)	(74) 代理人	100065248 弁理士 野河 信太郎
(65) 公表番号	特表2002-519186 (P2002-519186A)	(72) 発明者	ストッペ, ペール デンマーク国, デーコー-1908 フレ デリスクベルウ, プリンセッセ マリエス アレ 17
(43) 公表日	平成14年7月2日 (2002. 7. 2)	(72) 発明者	ヘイ, ヤコブ ウエイランド デンマーク国, デーコー-2820 ゲン トフテ, エレゴルズスベンゲト 16
(86) 国際出願番号	PCT/DK1999/000390		
(87) 国際公開番号	W02000/001463		
(87) 国際公開日	平成12年1月13日 (2000. 1. 13)		
審査請求日	平成18年7月4日 (2006. 7. 4)		
(31) 優先権主張番号	PA 1998 00902		
(32) 優先日	平成10年7月7日 (1998. 7. 7)		
(33) 優先権主張国	デンマーク (DK)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ディーゼル排出ガスフィルター

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ディーゼルエンジン排出ガスからのすす粒子をろ過するための多孔質フィルター体であり、フィルター体はハニカム構造の壁流フィルター体であり、その相互に連結された多孔質フィルター壁は、そのそれぞれがガス入口表面およびガス出口表面を有し、多数の流路の境界を定め、各流路は一端を閉じており、そして隣りの流路は交互の端を閉じており、フィルター壁は、一緒に結合された金属粒子および/またはセラミック粒子にもとづく物質でつくられており、前記金属粒子および/またはセラミック粒子が10～150 μmの範囲の粒径を有し、フィルター壁の多孔性は金属粒子および/またはセラミック粒子間の境界を定める相互連結された空隙により構成され、前記金属粒子および/またはセラミック粒子は直接に材料の気孔を定め、すすの酸化を触媒する触媒活性物質は、空隙にさらされる、前記金属粒子および/またはセラミック粒子の表面部分の少なくとも1部分に堆積され、そして多孔質フィルター壁よりも小さな孔径を有する細孔膜が、0.05～0.4mmの厚みを有し、フィルター壁のガス出口側のみに付着されている、多孔質フィルター体。

【請求項 2】

フィルター壁と一緒に結合されたSiC粒でつくられている請求項1記載の多孔質フィルター体。

【請求項 3】

フィルター壁のフィルター構造が、フィルター構造の活性接触表面積を増加させ、触媒で活性されたコーティングに対するアンカーとして作用させるために、コーティングで被

覆される請求項 1 もしくは 2 記載のフィルター体。

【請求項 4】

表面積を増加させたコーティングが、フィルター壁の物質がもとづく粒子に結合されている粒子により構成されている請求項 3 記載のフィルター体。

【請求項 5】

表面積を増加させたコーティングが、アルミナウォッシュコートである請求項 3 もしくは 4 記載のフィルター体。

【請求項 6】

アルミナウォッシュコートが I ~ VI 族の元素のような添加剤によりで安定化される請求項 5 記載のフィルター体。

10

【請求項 7】

フィルター構造が、フィルター構造の実際の表面積を増加させたためにコーティングで被覆され、Ru, Rh, Pt, Pd, Ir, Ni, Cu, V, W, Y, Ce, Ti, Zr もしくはこれらの組み合わせの金属もしくはこれらの酸化物にもとづく触媒で活性されたコーティングで被覆される請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のフィルター体。

【請求項 8】

フィルター壁の細孔が 10 ~ 200  $\mu\text{m}$  の平均細孔径を有する請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のフィルター体。

【請求項 9】

フィルター壁の細孔が 40 ~ 80  $\mu\text{m}$  の平均細孔径を有する請求項 8 記載のフィルター体。

20

【請求項 10】

フィルター壁の気孔率が 30 ~ 90 % の範囲にある請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のフィルター体。

【請求項 11】

フィルター壁のガス出口側に付着される多孔質膜が金属粒子および/またはセラミック粒子および/または繊維で構成される請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載のフィルター体。

【請求項 12】

粒子および/または繊維の大きさがフィルター壁の物質の細孔より小さい請求項 11 記載のフィルター体。

30

【請求項 13】

フィルター壁のガス出口側に付着される多孔質膜の平均細孔径が 2 ~ 15  $\mu\text{m}$  の範囲にある請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載のフィルター体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は排煙 (flue gas) をろ過のための改良されたフィルターに関する。

【0002】

ディーゼルエンジンは人間に危険であると知られている大量の炭素粒子を放出する。このような粒子のろ過は、いわゆる壁流フィルター (Wall Flow Filters) (WFF) である継ぎ目なしの (one-piece) (「一体の」 ("monolithic")) 基体を用いて実施されることが多い。数多くの種類の WFF が Corning Glass Works Inc. 社によりコーディエライトといわれるセラミック物質により製造されている。この型のフィルターでの使用に特に適切であることがわかった物質、SiC、で製造された WFF が、国際特許出願公開 WO 89 / 09648 に開示されている。

40

【0003】

さらに、すすフィルターが、Johnson Matthey Ltd. によるプレスされた金属ワイヤから、もしくはセラミックワイヤメッシュから、または Alusuisse AG により製造されたフォームセラミック構造から、比較的厚い壁のパイプ構造として製造されている。多くの公知の方法は比較的低いすすろ過効率および重大なすすブロー

50

オフを生じ、さらにはる過効率を減少させる。

【 0 0 0 4 】

ディーゼルエンジンからの蓄積粒状物は、21%の酸素を有する空气中で550より高い温度にさらされると酸素と反応する。酸素濃度が低下すると、もっと高い温度が必要となる。

ディーゼルエンジンの高効率のために、排気ガス温度は強力エンジンでは、ほとんど400を超えないので、粒子は排気ガスフィルター内に蓄積し、比較的短時間、しばしばわずか数時間後に、フィルターをふさぐ。

【 0 0 0 5 】

排煙フィルターの再生は、外部加供給を通常用いる少し複雑な方法により行なわれることが多く、そこでは、粒状物質を含む全フィルター構造はオイルバーナーもしくは電気加熱装置からの外部エネルギーで加熱される。

すべての公知の再生システムは、やや複雑で、高価であり、そのように入り組んでいるので技術的に不十分となりやすい。このように、再生をモニターする複雑なコントロールシステムを回避し、さらにフィルター体をたとえば500より高く加熱するときが発生する大きなエネルギー損失を低下させるために、できるだけ低温度で再生されうるフィルターを得ることが強く望まれている。

【 0 0 0 6 】

白金およびパラジウムのような貴金属は比較的低温で有機ガスおよび有機物質を酸化することが知られている；一酸化炭素が大表面積の貴金属と相互作用するような状況で、一酸化炭素は200の低温で酸化されうる。

400より低くないディーゼルすすフィルター再生温度は、白金もしくは五酸化バナジウムコーティングを用いてC o r n i n g E X - 4 7もしくはE X - 6 6壁流フィルターについて達成された。それ自体公知のこれらの活性コーティングはフィルター体の実際表面に供給され、その多孔質構造に深くは侵入しない。

【 0 0 0 7 】

D e g u s s a A Gは、いくつかのコーティングを試験し、五酸化バナジウムコーティングは適度の範囲で再生温度を低下しうることを示すフィールド試験を企てた。実際に、350オーダーの再生温度が、大表面金属ワイアメッシュフィルター体上に、表面積を増加させたコーティングおよび触媒活性物質を付着させるときに、達成された。これはJohnson Matthey, Inc.のM.F.BuchmanおよびB.E.EngaによりSAE (Society of Automotive Engineering) 紙No. 8 4 0 0 8 0に「Regeneration Behavior of Light-Duty Catalytic Trap Oxidizer Systems」という表題で記述されている。

【 0 0 0 8 】

ガスもしくはすすが触媒で活性されたコーティングと相互作用する領域を増加させるためにフィルター壁に表面積を増加させたコーティングを堆積することが試みられてきた。このコーティングはいわゆるウォッシュコートの形態であり得、それはある物質が(10)特表2002-519186フィルター壁に堆積するようにフィルター体を触媒活性物質を含む溶液もしくはスラリーで、「ウォッシュ」することによる。しかし、比較的大量の必要なウォッシュコートはフィルターを閉塞しやすいので問題であった。

【 0 0 0 9 】

表面積を増加させたコーティングが触媒で活性されたコーティングと共同して使用されると、コーティングの厚さは通常大きくなるので、細孔径15~25 $\mu$ mを有する多孔質材料はこれらの2つのコーティングの堆積後には細孔径を有意に減少する。このように、初期細孔径がたとえば25 $\mu$ mより小さいフィルターにこの方法を用いるのは勧められない。

【 0 0 1 0 】

したがって、この範囲の細孔径を有する物質について表面積を増加させたコーティングを使用する唯一の方法は基体の気孔率が過に用いられない触媒担体についてであった。

危険な排気ガスの接触転換は接触時間に強く依存する。所与のガス流速に対して、接触

10

20

30

40

50

時間は、接触面積が増加すると、増加し、このようにもっと高い転換率を与える。このように、粒状物質に対する使用触媒の触媒活性は、接触面積にも強く依存する。所与のすす量に対して、より大きな接触面積は堆積すすの全体の層厚さを減少させ、そして十分な再生 - すす燃焼 (soot burn off) - に必要な時間は、したがって減少される。さらに、すすの減少した厚さは、すすがフィルター壁上および内で触媒と接触するときに燃焼するので低温で再生速度を増加させる。

#### 【0011】

従来、フィルター体の不十分な再生は壁流フィルターについて問題であった。この不十分な再生はフィルター内にすすを残すので連続的な2つの再生の間の時間が減少する。

上述のとおり、乗物でのフィルターの好適な再生法は、比較的低温で行なわれ、フィルターを加熱し、方法を制御するために高価で、高細な外部ハードウェアの必要性をなくす。さらに、これは乗物の安全性に関しても有利である。燃料がタンクからもれうるような、たとえば衝突した車に残るセラミックもしくは金属の高温部分があるのは好ましくない。加えて、たとえば長い草の中で走行もしくは駐車する車の下に位置する、非常に熱いフィルターエンクロージャーを有するのは好適ではない。この草はフィルターエンクロージャーにより発火されうるからである。このようにフィルター体の温度が低ければ低いほど、乗物は概してより安全である。

#### 【0012】

活性コーティングとすすの間の表面接触面積を増加させることにより比較的低い再生温度を得るのが可能であることが研究によりわかった。

Mizrah, T., Gabathuler, J.P., Gauckler, L., Baiker, A., Padeste, L. および Meyer, H.P. (「SELEE: Ceramic Foam for Pollution Reduction」, ENVICERAM '88 Proceedings, 7.-9. 1988年12月) は、セラミックフォームフィルターおよび壁流フィルターについてすすの発火温度を比較した。セラミックフォームフィルターは、やや低い捕集効率(58~67%)を有する深さのフィルター (depth filter) であり、それに対し WFF は約90%である。

#### 【0013】

被覆された WFF に比べて大きな表面積の被覆フォームフィルターは、未被覆 WFF について、すす発火温度をさらに25、および200 低下する。試験された触媒コーティングは Corning WFF 上への Degussa D313 および D345 であった。表面積を増加させたコーティングは付着されなかった。

WO 89 / 09648 に記載された種類のフィルターにおいて、ろ過されたすすの1部は、フィルター体のフィルター壁に少し離れて実際に捕集されることが本発明者により見出された。平均粒径30~200 μm を有する、この種のフィルター体においてすすは - 200 μm (フィルターの上に) から + 1000 μm (フィルター壁内に) のオーダーの深さで堆積されうる。

#### 【0014】

この知見は本発明を生じる刺激に寄与した。本発明によれば、すす粒子はフィルターの内部、たとえば WFF のフィルター壁の内部に進まされ、そこでフィルター内部に堆積された適切な触媒と接触することにより分解除去される。フィルター体の内表面の少なくとも1部もすすを保持するので、すすを実際に保持する量は劇的に増加される。このように本発明によれば、触媒活性物質はフィルター壁の外部表面のみならずフィルター体壁内部表面にも堆積され、それによって、触媒活性物質および捕集されたすすが交互に作用する表面の活性領域が増加し、その結果触媒で活性されたコーティングが酸化コーティングであるとき、フィルター体上のすすの再生温度を減少させる。

#### 【0015】

フィルター体の内部表面はフィルター体を通過するガスにより用いられる通路の壁により境界を定められる。WO 89 / 09648 に記述されるフィルター体において、この内部表面はフィルター体を構成する粒子の表面により構成される。

フィルター体の内部表面は、さらに、触媒活性物質の堆積の前に、フィルター体の、内

10

20

30

40

50

部表面を含む表面上に、いわゆるウォッシュコートのような表面積を増加させたコーティングを堆積することにより増加されうる。このように、すすが触媒活性物質と相互に作用するフィルター全表面は劇的に増加し、フィルター体の再生温度の劇的低下を生じさせる。

【0016】

このように、触媒で活性されたコーティングを、フィルター体の増加した内部表面に付着させるとき、フィルター体の再生温度は、本発明の好適な態様において、350、もしくは330 もしくはそれより低い温度にさえ、低下されうる。

本発明によれば、フィルター体の表面におけるさらなる増加さえも、30~200 $\mu$ mのような、比較的大きい平均細孔径を有するフィルター体を用意することにより得ることができ、すす粒子が壁構造にさらに深く侵入し、そしてさらに大きな表面上で活性コーティングと相互作用をしようことになる。

【0017】

本発明は、公知の壁流フィルター、すなわち表面のみですす粒子のフィルターケーキを形成し、構造内にはほとんどすすを侵入させず、少なくとも400の再生温度を必要とすることが知られている、に比較して、多大の改良を構成する。

さらに、すすの発火温度は、有機金属流体としてディーゼル燃料に供給され溶解するCuもしくはFeにもとづく添加剤(それ自体公知の種類)によりかなり低下されうると考えられる。

【0018】

すす粒子がフィルター壁を通過する、いわゆるブローオフの可能性を除去するために、膜はフィルター壁出口側に備えられる。この膜はフィルター体壁よりもかなり小さい粒径を有しており、非常に高い過効率を、フィルターがフィルターケーキを有せずクリーンであるときも、確保する。(公知の壁流フィルターは、クリーンフィルターで70~80%から、一部がフィルター壁をおおうフィルターケーキで85~90%まで捕集効率を増加させるためフィルターケーキに強く依存する。)

本発明によるフィルターにおいて、フィルター壁出口側への膜の用意は、もし比較的小さい粒径を有する膜がフィルター体の出口表面に堆積されていなかったら、一部のすすがフィルター体によりろ過されるのではなくフィルター体を実際にブローするであろうほど大きい粒径の多孔質焼結フィルター体を選ぶことを可能にする。

【0019】

従来、フィルター体よりも小さい粒径を有する膜は、フィルター体のろ過効率を増加するために公知のフィルターのフィルター体上に堆積されていた。通常、この膜は、ダスト粒子のような非常に小さい粒子をろ過するとき必要とされる。膜を含む公知のフィルター体において、膜はフィルター体のフィルター壁のガス入口側に位置される。ダスト粒子はフィルター体の内側から容易には除去されないため、膜はフィルター体へのダストの進入を妨げる。この配置は、本発明による配置とは基本的に異なると理解される。すなわち、本発明においては、膜はすす粒子がフィルター体に侵入するのを妨げるのではなく、むしろすす粒子(フィルター体に侵入するようにされている)がフィルター体から離れるのを妨げるために使用される。

【0020】

このように、本発明によれば、フィルター体へのすすの侵入が非常に望まれるので、膜はフィルター体のフィルター壁のガス出口側に置かれるのが好適である;これはフィルターの活性表面の面積を増加させる。実際上、適切な大粒径および膜を組み合わせると、すすおよび触媒活性物質が接触する領域は、フィルター体のフィルター壁のガス入口側外部表面に加えて、実質的にフィルター体の内部表面全部となる。本発明によるフィルター体において、膜は単に大きな活性接触面積を与える目的に役立ち、同時にフィルター体の適切な、高ろ過効率を確保する。

【0021】

いかに膜が設置されたかの詳細は次のとおりである。フィルター壁の厚さに沿ってフィル

10

20

30

40

50

ター体の細孔径の勾配により「膜」を設置することは本発明の範囲内であることが理解されるべきであり、たとえば35～500 $\mu\text{m}$ の細孔径のような比較的大きい細孔に帰着する比較的大きい粒子にはじまり、たとえば中間層で細孔径5～10 $\mu\text{m}$ 、そして出口側の最外層で1～2 $\mu\text{m}$ のような細孔径0.5～5 $\mu\text{m}$ までのように、すすが出口側でフィルターを離れないように確保するために十分に小さい細孔で終る。すす粒子停止膜として作用させるために、大きい細孔を与える粒径から十分に小さい細孔を与える粒径に直接移行することも可能である。

#### 【0022】

本発明の要旨を用いて、粉末技術(たとえばWO89/09648に開示されたSiC粉末技術:この粉末技術は、さらに次にもっと詳細に説明される)により製造される壁流フィルターは結合された表面と深さのフィルターとして作用し得、すなわちそこでは粒子の1部はフィルター壁およびフィルター壁の出口側の膜に侵入することができ、一定した高ろ過効率が、すすとフィルターの多孔質内部壁構造内の触媒で活性されたコーティングとの間の高接触面積と共同して達成される。

10

#### 【0023】

すす粒子の分解温度を低下させるのに加えて、本発明はさらに、最新の高效率ディーゼルエンジンにより発生される非常に小さいすす粒子の除去に関して非常に重要で有利であると信じられる。これらの最新のディーゼルエンジンは、ディーゼルエンジンの従来の発生により発生されるすす粒子よりもかなり小さいすす粒子を発生する(これらの従来の発生は、しかし、なお全世界で使用され、将来も何年も使用されるであろう)。ディーゼルエンジンの従来の発生は通常10 $\mu\text{m}$ ～1 $\mu\text{m}$ の粒子を発生するのに、最新のディーゼルエンジンは50nm～1 $\mu\text{m}$ の範囲、特に50nm～500nmの範囲の大きさの粒子を発生するのが通常であり、本発明の重要な態様は、本発明によるフィルター原理を用いてこの大きさの範囲のすす粒子を除去することに関する。

20

#### 【0024】

本発明によるフィルター原理は特に排煙からの粒子の除去に関して説明されるが、本発明の原理は他の流体、特に(しかし限定されない)ガスからの極細粒子の除去に関しても有用であると考えられることを理解されるべきである。

次に、本発明に関して使用されるフィルターの型として適切なフィルターの壁についてもっと詳細な説明が与えられる。

30

#### 【0025】

セラミックフィルターは、方法の環境が比較的低酸素含量および比較的高硫黄含量の可能性を有する高温ガスを含むときに好適であることが多い。

炭化ケイ素は酸化物セラミック、金属、有機繊維および他のセラミックのようなフィルターに使用される他の物質よりも多くの利点を有する。SiCは1500の高温までも酸化雰囲気中で長時間安定である。純粋な、固体SiCは高温でさえも、高い物理的強度を有する。例えば、固体SiCの強度は、1000で固体アルミナの強度の7倍である。

#### 【0026】

粉末技術八ニカムフィルター体の基礎物質は好ましくはセラミック粒子であり、1～250 $\mu\text{m}$ の範囲、たとえば10～150 $\mu\text{m}$ の範囲、好ましくは30～100 $\mu\text{m}$ の範囲の平均粒径を有するのが通常であり、10～200 $\mu\text{m}$ の範囲、好ましくは20～100 $\mu\text{m}$ 、たとえば40～80 $\mu\text{m}$ の範囲の細孔径を有するフィルターを与える。

40

#### 【0027】

SiCが使用されると、12の市販グレードSiCが多孔性炭化ケイ素を製造するための現在好適な出発物質であり、たとえばMesh40, 60, 80, 120, 150, 180, 220, 280, 320, 360, 400, 600である(FEPA規格による。FEPA:Federation of the European Producers of Abrasives)。

#### 【0028】

製造方法は通常バレルとオーガー(barrel/auger)を用いた連続押し出しを使用するが、他の一般的に知られるセラミック成形法、たとえばテープキャストリング、

50

アイソスタティックキャスティング、スリップキャスティングおよび他のキャスティング法も使用されうる。フィルター体の現在好ましい製造法は押し出し、ならびにセラミックおよび/または金属物質、耐久性バインダー、一つもしくはそれより多い生バインダーおよび液体を含むペーストの焼結である。

#### 【0029】

金属粒子を焼結するとき、粒子の外部表面は少し溶融し、それにより焼結体を冷却後に、焼結体は粒子間の境界で三日月形(meniscus)に固化する溶融金属により固体される。フィルター体としてこの多孔質焼結物質を用いると、相互連結された粒子間の孔はフィルター体の実際の細孔を形成しうる。

このように粒子は焼結フィルター体の気孔率を直接に規定するので、粒径の選択は焼結材料の細孔径を規定する。

10

#### 【0030】

加えて、狭い粒径分布を有する粒子を使用するとき、焼結材料の細孔は、同一の大きさ/形状の粒子が同一の細孔を規定するので、狭い分布を有する。

しかし、粒子の上記「自動的」相互連結は、SiCが高温で溶融しないので、たとえばSiCを焼結するときには、みられない。代って、SiCは約2500の温度で分解する。このように、金属もしくはコーディエライトのような液体焼結セラミックと同一の方法でSiCを焼結させる試みは、大量のSiC粉末、全体的に密なSiC物質もしくはその混合物に帰着する。

#### 【0031】

20

したがって、フィルター体にSiCを使用するとき、耐久性バインダーが、多孔質フィルター体を形成するために成形され、焼結されるべきペースト中に配合されるのが好適である。焼結の間に、この耐久性バインダーは、SiC粒子を相互連結し、このように、望ましい形で、そして上述のようにSiC粒子が物質の細孔を直接に規定するような方法で、フィルター体を固化する。

#### 【0032】

本発明によるフィルター体の好適な態様において、耐久性バインダーは、0.1~10 $\mu$ mの範囲の粒径を有する微細もしくは極細SiC、たとえば微結晶SiC、のような小さな粒子のSiCにより構成される。この微細SiCは、比較的大きい曲率半径を有する粒子よりも大きい、小さい曲率半径を有する粒子の蒸発圧のために、比較的大きい粒子がもっと安定な温度で蒸発もしくは分解し、フィルター体の大きなSiC粒子の境界で他の場所間で固化する。このように、焼結フィルター体はSiC粒子からなり、再びフィル体の気孔率を規定し、SiCにより相互連結される。

30

#### 【0033】

この全SiCフィルター体は、SiCが排煙フィルターにおいて優れた特性を有し、しかもフィルター体の全体特性を低下させるために、比較的低い最適特性を有する他の材料はフィルター体に存在しないので、非常に好ましい。

細孔形成剤を用いてフィルター体の気孔性を形成するために、微細もしくはサブミクロンもしくは微結晶の粉末にもとづく物質をハニカム一体物もしくはパイプに押し出すのは、制御された細孔を有する構造を製造する選択的な方法である。細孔形成剤は5~1000 $\mu$ mの範囲、好ましくは10~100 $\mu$ mの範囲の制御された大きさの有機粒子が好ましい。細孔形成剤は、可燃性もしくは有機物質のような種々の物質、たとえばおがくず、粒状ポリウレタン粉末、ポリマー、もしくは炭素粉末、から製造されうる。成形された生のフィルター体が、乾燥後に酸化性雰囲気中で高温において酸化されるとき、細孔形成剤は蒸発され、そして制御された大きさの細孔が残る。

40

#### 【0034】

フィルター体は良好に規定された細孔径で製造されうるので、細孔径はフィルター体のろ過効率に依存して選択されうる。このように、最大システム質量の要求に基づいて、粉末にもとづくフィルター体は比較的薄い壁で製造されうる。特に、ほとんど完全にSiCからなる好適なフィルター体の高い機械的強度のために、薄いフィルター壁は、得ることが

50

できる。壁の厚さは0.5～10mm、好ましくは0.8～2mmである。セルのピッチは1～25mm、好ましくは2～10mmの範囲でありうる。

【0035】

フォームキャストの公知の製造も、比較的細かい粒もしくはサブミクロン粉末を含むスラリーがポリウレタン予備成形されるフォーム構造に吸収される開放セル構造を製造するために使用されうる。乾燥後に、細孔は、種々の相互連結された開放セルを有する、いわゆるフォームフィルターであるセラミック構造を残すために高温焼成の間に除去される有機物質により形成される。スラリーは、いくつかの有機バインダーに加えて、0.1～50μm、好ましくは1～20μmの粒径を有する粉末を通常含む。フォームフィルターの壁構造は、インチ当り40～160のセルを有するのが好ましい。

10

【0036】

SiC、炭化ケイ素は、および結晶相として存在する。製法に依存してSiCは、貴金属触媒コーティングと反応しこの活性コーティングを被毒しうる残渣ケイ素金属を含む。しかし、もし非貴金属コーティングが使用されると、ケイ素金属を含むSiCが使用されうる。

2000より高い温度で焼成されるSiC体は主として純粋なSiCからなる。したがって、型は原料として好適である。型は10μmを超える粒径は入手しえないが、SiCは数分の1μmから数mmの範囲の粒径を入手しうる。

【0037】

たとえばクレー結合SiC粉末が使用されるように、低強度セラミック物質がフィルター体に使用されると、壁の強度は、焼結物質がSiCを含む現在好適なフィルター体に比べて低い強度を有するので、調節する必要がある。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiONC、アルミナ、コーディエライト、ムライト、スポジューメン、ナシコン(Nasicon)構造族の一員、のような他のセラミック粉末は、基礎体構造として使用されうる。焼結方法は、純粋SiCに比べて酸化セラミック結合セラミックについては簡単である。コーディエライトおよびナシコンは熱膨張係数が小さいことで知られており、排気ガス温度における大きな変動に供されるフィルターに適切である。

20

【0038】

粉末技術フィルター製造により、耐久性バインダーおよび粗い基体粒の両方の異なる粒径の組合わせも容易に達成され得、精密に制御され望ましい気孔率および細孔径を有する様々の構造を与える。

30

合金中の主要成分として鉄、クロム、ニッケル、コバルト、アルミニウムもしくはマンガンにもとづく金属粉末もしくは金属繊維体も特定の用途に有用であることを示しうる。表面積を増加させたコーティングはフィルター体の内部表面に結合された小さい粒子により構成されうる。もし表面積を増加させたコーティングを構成する粒子が内部表面の構造に比べて小さいならば、表面積を増加させたコーティングは、前にもっと平滑な表面上に多数の「隆起」(“bumps”)を規定する小さい粒子のために、内部表面をもっと粗く、そして大きくする。

【0039】

表面積を増加させたコーティングを構成する粒子は、好適な態様で、これらの小さい粒子を含むスラリーを製造し、多孔質構造にスラリーを導入することにより、フィルター体の多孔質構造に導入されうる。

40

小さいコロイド粒子 - ゾルといわれる - のスラリーの導入は、フィルター体の焼成後に、そして生バインダーから残渣炭素を除去した後に、なされるのが好適である。

【0040】

つづいてフィルター体を乾燥し、焼結するとき、スラリーの液体は除去され、小さい粒子は多孔質構造の内部表面に固定される。

1つの態様において、小さい粒子は一緒に焼結されることができ、そして焼結のためにフィルター体の内部表面にそれ自体で密着する粒子である。このように、この場合には耐久性バインダーは必要ではない。

50



## 【0041】

ウォッシュコートは活性コーティングと基礎物質構造の間で望まれうる。ウォッシュコーティングはウォッシュコーティングを使用する公知の方法を用いて設置され得、好適な例として、原料基礎物質、すなわちもう1つの態様で表現すると $0.1 \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積の基礎物質の $10 \sim 1000$ 倍の範囲で、かなり度々比表面積を増加するのに適切であると知られている、アルミナおよび/またはアルミナ水和物および/またはアルミナ-シリカ-ゲルのムライト化を含みうる。アルミナのみが $1000$  を超える温度で低表面積-結晶構造に変化するので、本発明のアルミナコーティングは、低融点相は高温安定剤の使用なしに固定されないので、フィルター体の再生の間非常に安定である。

## 【0042】

さらに、表面積を増加させたコーティングとフィルター体の内部表面物質との間の密着性が触媒で活性されたコーティングとフィルター体の内部表面物質の間のそれより大きい場合には、フィルター体における触媒で活性されたコーティングの密着性は表面積を増加させたコーティングの導入により増加されうる。これに加えて、表面積を増加させたコーティングは、この物質が物質中に多数の接点を有するので、膜物質のもっと良好な密着をさらに与えうる。

## 【0043】

S i Cにもとづく基体への好適なアルミナコーティングの優れた密着性は、S i Cにもとづく基体上のコーティングと本来のシリカ膜の間のムライト移行層の形成による。クロム、タングステン、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ケイ素、ジルコニウムの酸化物を添加することによりそれ自体公知の方法でアルミナをさらに高温で安定化させるのは好適であり、混合物は適切にはアルミナ $80 \sim 100\%$ および上述の添加物 $0 \sim 20\%$ である。

## 【0044】

S i C構造へのもっと良好な結合をウォッシュコートに与えるために、フィルター体は約 $650$  のような仮焼温度で $1 \sim 2$ 時間、酸化雰囲気下で加熱されるのが好ましく、生バインダーの熱分解から残っている過剰の遊離炭素を除去し、そうしてS i C粒上に層を形成する保護S i O<sub>2</sub>の量を増加させる。

表面積を増加させたコーティングの付着のために通常使用されるスラリーは、水もしくは塩浴もしくは分散剤を含む酸中にアルミナおよび添加剤を含む。スラリーの粘度はフィルター体の多孔質構造への所望の侵入に応じて調節されうる；この侵入は基体の平均粒径に強く影響される。付着されるコーティングは、アルミナの粒径および添加された焼結剤に依存して、 $1100 \sim 1500$ 、好ましくは $1200 \sim 1300$  の温度範囲で、酸化性雰囲気中で焼結されるのが好適である。

## 【0045】

熱処理されるコーティングの厚さは通常 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、たとえば $2 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

上述のとおり、フィルター体が単独で所望のろ過効率を得ることができないほど大きい細孔径を有する多孔質フィルター体を製造するのが好適である。この状況で、フィルター体よりも小さい細孔径を有する膜がろ過効率を増加するためにフィルター体に添加され得る（もしくは上述のとおり適切な細孔勾配により設置されうる。）。この膜はきわめて薄く製造されうるのでフィルター体にわたる全体の圧力損失は劇的に増加しないが、フィルター体のろ過効率は劇的に増加されうる。

## 【0046】

膜コーティングは非常に薄くてよく、厚さが $0.02 \sim 5 \text{ mm}$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.4 \text{ mm}$ である。基礎構造は通常平均細孔径が $10 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲、好ましくは $20 \sim 200 \mu\text{m}$ であり、膜は通常、好適な粒径が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \sim 15 \mu\text{m}$ である。すすに対する $99\%$ もの高い、一定の分離効率が達成されうる。これは、フィルター体の排気ガス流下流における残渣すす $0.05 \text{ g/kWh}$ 未満を確保する。

## 【0047】

この型の膜は数多くの方法で製造されうる。膜全体の目的はフィルター体の1部でフィルター体の細孔径を減少させることである。上述のとおり、膜はフィルター体ガス出口表面の薄い層でフィルター体に付加されるのが好ましい。このように膜はこの表面でフィルター体多孔質構造の薄い層の細孔径を減少させるべきである。この効果はこの表面に適切な細孔径を有する分離した層を固定することにより、もしくはフィルター体のこの部分における細孔を実際に減少させることにより得られる。

【0048】

この種の膜は数多くの方法でフィルター体に添加されうる。しかし、フィルター体に膜を付加する現在好適な方法は、膜を構成する粒子もしくは繊維を含むスラリーを製造することであり、このスラリーにフィルター体を通させる。もし粒子もしくは繊維の大きさがフィルター体の細孔径に正しく依存して選ばれるならば（微粉/繊維技術の当業者は日常的になし得る）、これらの粒子もしくは繊維は、スラリーにフィルター体を通させるときにフィルター体によりろ過される。もし、スラリーの粒子もしくは繊維が、フィルター体の平均細孔径より小さい、たとえば1~20 $\mu\text{m}$ 小さい、ならば、これらの粒子もしくは繊維はフィルター体の最外層においてろ過され、そしてフィルター体のこの薄い層の細孔径を減少させる。

10

【0049】

もしスラリーが最終フィルター体によりろ過されるべき排煙の反対方向にフィルター体を通するならば、膜は好ましくはフィルター体の排煙出口表面に堆積される。粉末にもとづく膜は外側から基礎構造に向って増加する粒子を有する多層コーティングであるのが好適である。

20

【0050】

繊維にもとづく膜は、たとえば1~20 $\mu\text{m}$ の繊維径を有する。繊維径は好ましくは2~4 $\mu\text{m}$ であり、繊維長さは10~10000 $\mu\text{m}$ の範囲、好ましくは50~1000 $\mu\text{m}$ 、もしくは100~500 $\mu\text{m}$ であり、または多くの目的のためには、1 $\mu\text{m}$ ~100 $\mu\text{m}$ 、たとえば5もしくは10 $\mu\text{m}$ ~50 $\mu\text{m}$ であってもよい。繊維にもとづく膜がたとえば狭いチャンネルを有するハニカム構造のフィルターに用いられるとき、膜を形成するスラリーが通過するハニカムチャンネルの幅の、高さ1/10、もっと好ましくは高さ1/50、さらにもっと好ましくは高さ1/100の長さの繊維を有するのが好適であることが多い。

30

【0051】

このように膜は粉末もしくは繊維から、もしくは両方の組み合わせから製造されうる。多くの場合、膜はこのような細い膜を形成するための周知の方法に従って、細かさを増大するスラリーを使用することにより2つもしくはそれより多い層で形成される。

膜コーティングは、フィルターの入口側においてのみ、産業においてそれ自体公知である。この公知の方法は、すずが壁構造に侵入し、そして酸化を促進するために、活性触媒コーティングとの重要な高表面積接触を得ることを妨げる。

【0052】

触媒で活性されたコーティングは、酸化温度低下要素として作用するためにウォッシュコート表面上に直接に置かれうる。このようなコーティングは、極細粉末のような活性材料ならびに水、有機、塩、酸もしくは非-有機溶液のようなキャリア、を含むスラリーから設置されるのが好ましい。しかし、液体に可溶性物質も触媒で活性されたコーティングの堆積に使用されうる。

40

【0053】

触媒活性物質は、たとえば白金、パラジウム、ロジウム、バナジウム、チタン、ジルコニウム、銅、ニッケル、もしくはそれらの組み合わせ、ならびに選択された活性元素もしくはそれらの元素について、酸素、窒素等を有する化学的結合/化合物、から選択されうる。活性物質は流体に可溶であってもよく、流体は所望の層厚さに応じる所与の質量増加により基体にフラッシュされうる。触媒活性物質の量は通常0.1~10g/Lフィルター基体、好ましくは0.5g/L、たとえば1~3g/Lである。

50

## 【 0 0 5 4 】

触媒で活性されたコーティングは、表面積を増加させたコーティングの場合と同様に、フィルター体にスラリー / 溶液を導入し、ついで液体を除去することによりフィルター体に適切に付加される。しかし、非常に重要な内部表面を含む、フィルター表面上に触媒活性元素を付着する他の公知の方法も使用され得、たとえば P V D 法等がある。ウォッシュコーティングが好ましいことが多いが、S i C のようなフィルター物質の興味深い組合わせがあり得、そしてすす粒子の所望の効果的な劣化、特に酸化、を得るためにウォッシュコーティングが必要とされない触媒で活性されたコーティングがあり得ることが理解される。

## 【 0 0 5 5 】

本発明は、制限的でないいくつかの図および実施例によりさらに説明される。

図 1 A は、コーディエライト製壁流フィルターと同一の型のフィルター体 1 を示し、それは、その性質により大量の制御されない細孔によって生じる比較的低い浸透性を有し、該細孔はブラインドキャピティ 3 を生じることが多く、したがってほとんど使用されない。この型の物質における細孔は焼結中に生じる化学反応により主に創り出され、P C T 公開番号 W O 8 9 / 0 9 6 4 8 に記載されているフィルター体の場合のように、押出の間に比較的多くの粒が一緒に充てんされるのではない。この細孔創出法は高度の精密さで制御することは不可能である。S E M ( 走査型電子顕微鏡 ) 調査は単位表面積あたりの低い数の開放された、有用な細孔 5 を示す。

## 【 0 0 5 6 】

図 1 B は、図 1 A にみられるフィルター体 1 の表面の開放された、有用な細孔 5 の数を示す。

図 2 A において、粉末技術にもとづく壁流フィルター体 8 がみられる。この型のフィルター体 1 0 は、製造中の制御された細孔径創出のために、図 1 でみられるフィルター体の型に比較して向上した浸透性を有する。通常、このフィルター体の透過性は、図 1 にみられるフィルター体 1 のような非粉末技術にもとづく壁流フィルターと比較して 3 0 ~ 5 0 % 高い。なぜならこのフィルター体 8 を構成する粒子 8 は同一の大きさを有し、接触点 1 2 は接触点 1 2 でのみすべての粒子 1 0 と一緒に連結するからである。S E M 調査は多くの開放された有用な細孔 1 4 を示し、通常この数字は図 1 でみられるフィルター体の 2 倍である。

## 【 0 0 5 7 】

図 2 B は図 2 A でみられるフィルター体 8 の表面の開放された有用な細孔 1 4 の数を示す。

図 3 において、図 1 にみられるようにフィルター体 1 上の触媒で活性されたコーティング 7の位置がみられる。このフィルター体には表面積を増加させたコーティングは付着されていない。コーティング 7 が付着される前後にフィルター体 1 の圧力損失を測定することにより、圧力損失が有意に増大し、フィルター体 1 中の細孔 5 が大きさを減少させ、いくつかの細孔 5 はコーティング 7 により充填され、閉塞され得ることを示す ( 図 3 の位置 9 参照 ) 。

## 【 0 0 5 8 】

図 4 において、図 2 A にみられる粉末技術にもとづくフィルター体 8 上の触媒で活性されたコーティング 1 6の位置がみられる。このコーティング 1 6 は表面積を増加させたコーティングの上に位置されうる。これらの両方のコーティングは制御された層厚さを有するフィルター体中のすべての粒子を被覆するので、フィルター体 8 の細孔は閉塞されない。表面積を増加させたコーティングのみが付着されるとき圧力損失の増加は測定されない。

## 【 0 0 5 9 】

図 5 は図 2 A にみられるフィルター体上の膜 2 0 の好適な態様を示す。好適には、膜 2 0 はフィルター体 8 のガス出口側 2 2 に付加される。最適に効率的であるために、膜 2 0 はフィルター体 8 の十分な下流、出口側 2 2 表面を被覆する。この図で、膜 2 0 は多くの粒

10

20

30

40

50

子 2 1 で形成されており、それはフィルター体のガス出口側 2 2 の外部部分に位置される。もう 1 つの好適な態様において、膜 2 0 はフィルター体 8 の基礎構造に向って細孔を増加させる多層からなっているもよい。膜 2 0 は好ましくは出口側 2 2 のみを被覆する。操作において、すすを含むガス流はフィルター体 8 の開放された多孔性に入り、膜 2 0 によりフィルター体 8 にさらに侵入するのを少し制限されるまで壁に侵入する。

【 0 0 6 0 】

図 6。従来のディーゼルエンジンのすすフィルター一体物において、多孔質フィルター壁 1 は一方向でガス流 4 を受け、一体物の壁の上部表面にすす / 炭素粒子 2 を蓄積し、フィルター物質自体内の明確な境界を有するすすケーキ（すすが蓄積した平らな固まり）として特徴づけられる。すす層 2 は、触媒活性層および十分な温度と親密に接触して非常に薄い境界層 3 で燃焼を開始する。狭い燃焼帯域内で、一酸化炭素が燃焼の結果として発生し、同時に酸素濃度は低下する。両ガスは流れ方向 7 に従い、排気ガスシステムに追い出される。燃焼により発生する熱は、流れ方向 7 に従い、燃焼帯域 3 から未燃すすへの距離は急速に増大する。減少した酸素含量および未燃すすの不足とともに燃焼は低下する。フィルター壁とすすケーキとの他の親密な接触は、触媒活性層とすすとの間の必要な接触を破る距離もしくは間隔に転換する。その結果は、触媒で活性化されたコーティング接触、熱等の不足のために燃焼速度の減少 / 停止となる。

【 0 0 6 1 】

図 7。本発明はまさに開放されたフィルター構造に依存し、そこではガス流 4 は低ろ過効率ですす粒子 2 を通過しようとする。明確なすすは発生されないので、すすはフィルター壁に侵入し、明確な燃焼帯域はない。燃焼はフィルター壁自体の内側で生じ、または燃焼帯域は粒子表面上であり、フィルター壁と同じ厚みを有する境界層 3 を創り出す。境界層は各壁粒子表面に関して明確であり、フィルター壁表面ではない。フィルター壁出口側の膜 5 は捕集効率が高く保持されるのを確保する。

【 0 0 6 2 】

次の実施例は本発明によるフィルターシステム / フィルター構造が製造される種々の方法をさらに詳細に示す。

実施例 1

炭化ケイ素粉体技術基体は、連続押出法を用いて製造されうる。化合物は、安価な、商業的に入手しうる、大粒径メッシュ 1 8 0 S I K A I 粉碎粒もしくは粉末サイズ 7 5 ~ 1 0 5  $\mu\text{m}$  (ノルウェー、Arendal) 6 9 ~ 7 2 wt% および極細 S i C 4 ~ 1 3 wt% からなり、メチルセルローズ (ヘキスト) 4 ~ 6 wt%、水 8 ~ 2 5 wt% およびエタノール 0 ~ 1 2 wt% からなる可塑性ペーストに混合された。

【 0 0 6 3 】

ペーストは、真空チャンパーを有する水冷単スクリュオーガー押出機で、八二カムダイヘッドに押出された。押出速度は 1 . 5 ~ 2 m / 分であってよい。非常に高温の焼結処理、通常 2 2 0 0 ° より高い温度で、アルゴンのような保護雰囲気下の後に、構造は低密度で硬く、高多孔質のフィルター体となる。フィルター体の好適な形状は、現在いわゆる八二カム構造である。

【 0 0 6 4 】

フィルターのデザインは様々なセルを規定し、そして制御された大きさの相互に連結された開放細孔である、薄い、相互に連結された壁のマトリックスを有する。多孔性は高く、狭い大きさの薄い壁により隣接するセルの間を、そして比較的長い寸法の薄い壁により隣接する、もしくは近隣のセルの間を流体 / ガスが十分に流通し、ならびにガス中の粒子がフィルター体を通過するのを実質的に制御することが十分に可能である。各チャンネルは一端で閉じられており、近隣のチャンネルは交互端で閉じられ、チェス盤様パターンを形成し、壁流フィルターを生じさせる。

【 0 0 6 5 】

S i C (炭化ケイ素) にもとづくフィルター物質の性質は非常に高い熱伝導度 ( 1 0 ~ 3 0 W / m<sup>2</sup> K ) により特徴づけられ、非常に高い熱衝撃抵抗を与える。S i C 分解点はコ

10

20

30

40

50

ーディエライトの溶融点(1300)よりも約700高い。SiCの膨張は $3.5 \sim 4 \times 10^{-6} / K$ である。

高強度が、高い焼結温度で蒸発し、そして比較的大きいメッシュ180粒子間の粒子接点において凝縮する極細SiC粉末の結果として得られる。この方法により、構造は純粋なSiCとなる。

#### 【0066】

非常に制御された粒径を有する粉末から製造された壁流フィルターは非常に均一な制御された粒径および細孔径分布により特徴づけられる。50 $\mu$ mまで測定される細孔径は、膜を用いなくて、65%より高く測定されるる過効率を与える。浸透性は、約70~80%のろ過効率を有するCorningコーディエライトEX-66構造のそれより約50%高い。

10

#### 【0067】

使用されるウォッシュコートは添加された分散剤を有するアルミナ/水スラリーからなり得る。アルミナ粉末源として、Alcore A16-sg(粒径:約63 $\mu$ mに相当するメッシュ200以内が40~80%、表面積5m<sup>2</sup>/g、生密度2.12g/cm<sup>3</sup>、純Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分析99.8%)が使用されうる。R.T.Van der Bilt Co, Int.からのDARVA CもしくはDispeXのような、商業的に入手しうる分散剤が使用されうる。コーティングはここで述べるような2つの異なる方法で付着されうる:比較的低いアルミナ含量のスラリーは、フィルター体をスラリーで充填することにより簡単にコートが付着されるときに、用いられる。過剰のスラリーはデカントされる。使用されるスラリー中のアルミナ含量は55~70wt%の範囲である。コートは真空もしくは圧縮空気を用いて付着されうる:フィルターは65~80wt%のアルミナを含むスラリーで充てんされる。過剰スラリーは基体の一端に真空もしくは圧縮空気を使用することにより追い出される。付着されたウォッシュコートは1100~1500、好ましくは1200の温度で1時間、酸化雰囲気中で焼結されうる。

20

#### 【0068】

繊維膜コーティングは非常に薄い層:0.01~1mm、好ましくは0.05~0.2mmに堆積され、2~20 $\mu$ mの範囲、たとえば5~10 $\mu$ mの平均細孔径を有する。すずに対する95~99%もの高い分離効率が達成されうる。使用される繊維はAlmaxアルミナ繊維でありうるが、種々の他の繊維も使用されうる。使用される繊維の寸法は:10 $\mu$ m径で繊維長さ500 $\mu$ mでありうるが、上述のとおり、好ましくは繊維はチャンネル幅の1/50~1/100の長さのような、小さいものである。Alcoa A16 sgアルミナ粉末およびAlmax繊維を0.1~5、好ましくは0.2~0.5の比で含むスラリーはウォッシュコートの付着に使用されるのと同ーの方法で使用されうる。スラリーは上述の分散剤のような市販分散剤の使用により分散されうる。バインダーとしてHoechstからのメチルセルロース4~7wt%が使用されうる。コーティングは1300~1500、好ましくは1350~1450の温度で酸化雰囲気下で焼結されうる。

30

#### 【0069】

あるいはアルミナ/SiCからなる粒状コーティングが繊維にもとづくコーティングの代わりに使用されうる。この膜の厚さは0.01~1mm、たとえば0.05~0.15mmでありうる。アルミナ含量は、前のようにAlcoa A16 sgでありうる。構造元素として、メッシュ360、400、600および800のような市販グレードのSiCが使用されうる。好適にはメッシュグレード400および600が使用される。アルミナ/SiC比は0.01~5、好ましくは0.15~0.35の範囲であつてもよい。商業的に入手しうる分散剤は、前述の分散剤のように、使用されうる。バインダーとして、HoechstからのメチルセルロースMH-300 4~6%が使用されうる。コーティングは上述のように付着されうる。コートは1100~1500、好ましくは1200~1300の温度範囲で酸化雰囲気中で焼結される。

40

#### 【0070】

一般的に、付着される膜の厚さは、膜を受領する多孔質フィルター体の気孔率および内

50

部構造に依存する。

触媒で活性されたコーティングは酸化温度低下要素として作用するために直接にウォッシュコート表面に置かれうる。このコーティングはサブミクロンもしくは極細粉末のような活性物質を含むスラリーとして堆積され得、キャリアは非有機溶液として水であってもよい。

【0071】

触媒活性物質は白金元素族から選ばれうる。活性物質は流体に可溶であってもよく、流体は所定の質量増加のために基体にフラッシュされる。触媒活性物質の量は、たとえば3g/L基体の質量増加を与えうる。

すべて終了したフィルター部品は円筒形ステンレス鋼容器に調和され、すべての隣接する面が3M社からのInteram X-D熱膨張パーミキュライトにもとづく絶縁材料と離れて保持される。ガス流に向かうInteramの端面はInconelワイアメッシュで浸食保護されている。しかし、英国ICIからのSaffilアルミナ繊維は、15mm厚さのニードルフェルトに加工されて、多分ワイアメッシュの保護なしに使用されうると考えられる。

【0072】

十分なディーゼルフィルターは、少くとも98%の一定の捕集効率、および同一の圧力損失を有する公知のシステムよりもかなり低い圧力損失を有すると考えられる。このフィルターの再生温度はそれ自体公知のシステムよりも100のオーダーで低いと期待される。

実施例2

一連の異なる酸化物に基づくセラミック基体が、類似の方法によりコーディエライト、スポジューメンおよびムライト組成物から製造されうる。セラミック前駆体は表1に示される。

【0073】

表1 セラミック前駆体 wt%

	混合A コーディエライト	混合B スポジューメン	混合C ムライト
チャイナクレー gr.E (APS 2-3)	40.4	65.8	51.5
タルク (APS 1-4)	43.6	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CT 3000 SG (APS 0.4-0.6)	16.0	-	48.5
SiO <sub>2</sub> Fyleverken (APS 3-6)	-	15.3	-
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> anal. qual. (APS 3-6)	-	18.9	-

バインダー/可塑剤としてメチルヒドロキシエチルセルロースが使用されうる(「Tylose」MH300P, Hoechst)。コーディエライトおよびスポジューメンセラミックの場合には、前駆体はグログ(grog)に仮焼/焼結され、FEPAメッシュ180に類似する粒径を有する粗い粒状の部分的に多孔質の粉末に粉碎された、はい土(green body)化合物は表2にしたがって配合され得、30分間乾式混合される。エタノールが添加され、細孔形成剤として、ポリスチレン球のフィラー(Shell N2000)が乾式原料とともに添加される。30~50μmの選択された大きさ部分が使用される。球は、最大フィラー/化合物比0.68を生じる乾燥タップ気孔率40%に充てんされる。

【0074】

化合物は、真空チャンバーを有する単スクリューオーガー押出機で、ダイヘッドに押出された。押出体は外気温で乾燥され、湿度を調整され、表2により通常の雰囲気下で電気炉中で焼結される。

表2 はい土化合物

	コーディエライト	スポジューメン	ムライト	
	wt%	wt%	wt%	
混合A	46.5	-	-	10
混合B	-	48.5	-	
混合C	-	-	73.7	
Tylose	8.6	9.0	0.7	
水	15.7	11.1	19.0	
エタノール	29.2	31.4	6.7	
フィラー化合物 (vol/vol)	56-64	58-62	58-64	20
焼結温度 °C	1340	1270	1400	
線収縮 %	5.4	6.7	7.1	

構造は、低密度で硬く、非常に多孔質のフィルター要素となる。細孔は制御された細孔径を有し、物質は、ディーゼルエンジンのための高効率とする過を最適化するために、さらなるコーティングおよび膜の付加について良好な性質を有する。

【0075】

ウォッシュコートは実施例1に記載のとおり堆積される。

繊維膜コーティングは非常に薄く、0.05~0.2mmの厚さであり、5~10μmの範囲の平均細孔径を有する。すすに対する95~99%もの高い分離効率が達成されることが期待される。使用される繊維は、Almaxアルミナ繊維である。これらの繊維の寸法は、径10μmで、繊維長さ0.5mmであってもよいが、もっと短い繊維が非常に好適である。Alcoa A16 sgアルミナ粉末およびAlmax繊維を0.1~5、好ましくは0.2~0.5の比で含むスラリーは、ウォッシュコートの付着に使用されるのと同様の方法で使用される。スラリーは市販分散剤の使用により分散される。バインダーとしてHoechstからのメチルセルロース4~7wt%が使用される。コーティングは1300~1500、好ましくは1350~1450の温度で酸化雰囲気下で焼結される。

【0076】

活性コーティングは実施例1のように付着される。

実施例3

一連の異なる酸化物に基づくセラミック基体が、類似の方法によりコーディエライト、スポジューメンおよびムライト組成物から製造される。セラミック前駆体は表3に示される。

【0077】

30

40

50

表3 セラミック前駆体

	混合A コーディエライト	混合B スポジューメン	混合C ムライト
チャイナクレール grade E (APS 2-3)	40.4	65.8	51.5
タルク (APS 1-4)	43.6	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CT 3000 SG (APS 0.4-0.6)	16.0	-	48.5
SiO <sub>2</sub> Fyleverken (APS 3-6)	-	15.3	-
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> anal. qual. (APS 3-6)	-	18.9	-

バインダーノ可塑剤として、メチルヒドロキシエチルセルロースが使用される (Tylose MH300P, Hoechst)。コーディエライトおよびスポジューメンセラミックスの場合には、前駆体はグログに仮焼ノ焼結され、FEPAMESHU80に類似する粒径を有する粗い粒状の部分的に多孔質粉末に粉碎された。同一物質からの極細粉末1~20%が20:1~6:1の比で添加された。はい土化合物が表4に従って配合され、30分間乾式混合される。エタノールが添加され、もう10分間攪拌した後、水が導入される。もう30分間の混合がなされる。

【0078】

化合物は真空チャンバーを有する単スクリーオーガー押出機で、ハニカムダイヘッドに押出された。押出体は外気温で乾燥され、湿度を調整され、表4により通常の雰囲気下で10~400分間電気炉で焼結される。

表4 はい土化合物

	コーディエライト	スポジューメン	ムライト
	wt%	wt%	wt%
混合A	75.5	-	-
混合B	-	68.5	-
混合C	-	-	73.7
Tylose	8.6	9.0	0.7
水	12.7	11.1	19.0
エタノール	3.2	11.4	6.7
焼結温度 °C	1330	1230	1350
線収縮 %	4.4	5.7	6.1

構造は、低密度で硬く、かなり硬いが、非常に多孔質のフィルター要素であり、粉体技術により可能とされる最大で高い浸透性のために重要な、非常に制御された細孔径および



分布を有する。

【0079】

極細粉末は比較的大きなメッシュ80粒から、もしくは間で接触点で結合するので、認容できるフィルター体強度が得られる。この方法による構造は純物質となる。

ウォッシュコートは実施例に記載されたのと同じの方法で付着される。

繊維膜コーティングは非常に薄く、0.05~0.2mmの厚さであり、5~10 $\mu$ mの範囲の平均細孔径を有する。すすに対する95~99%もの高い分離効率が達成されうる。

使用される繊維はAlumaxアルミナ繊維である。これらの繊維の寸法は、径10 $\mu$ mで、繊維長0.5mmであってもよいが、もっと短い繊維、たとえば高さ100 $\mu$ mの長さの繊維が好適でありうる。Alcoa A16 sgアルミナ粉末およびAlmax繊維を0.1~5、好ましくは0.2~0.5の比で含むスラリーは、ウォッシュコートの付着に使用されるのと同じの方法で使用される。スラリーは市販分散剤の使用により分散される。バインダーとしてHoechstからのメチルセルロース4~7wt%が使用される。コーティングは1300~1500、好ましくは1350~1450の温度で酸化雰囲気下で焼結される。活性コーティングは実施例1のように付着される。

10

【0080】

すべての実施例において、フィルター装置は、この新規な方法により、捕集されたディーゼルすすに対して以前は達成されていない低温で高速排出ガスフィルタとなり、ディーゼル動力の乗物からのすすの放出を減少する、複雑でなく、低コストの選択を与える。セラミックおよび粉体/繊維技術の、経験ある当業者にとって、開示される方法は多くの方法で変更されうるが、ここで開示される新規な構造および方法になお帰着することがわかる。

20

【図面の簡単な説明】

【図1】1Aはコーディエライト型のフィルター体の多孔性構造を示す。1Bは、1Aに示されるフィルター体の表面における少数の開放された有用な細孔を示す。

【図2】2AはPCT公開番号WO89/09648に記載された型のフィルター体の多孔性構造を示す。2Bは図2Aに示されるフィルター体の表面における多数の開放された有用な細孔を示す。

【図3】図1Aに示される型のフィルター体の触媒で活性されたコーティングを示す。

【図4】図2Aに示される型のフィルター体の触媒で活性されたコーティングを示す。

30

(35) 特表2002-519186

【図5】図2Aに示されるフィルター体上に配置された膜の好適な位置を示す。

【図6】図1A, 2Aおよび4に示されるフィルター体により発生される背圧を示す。

【図7】本発明のフィルター構造の一例を示す。

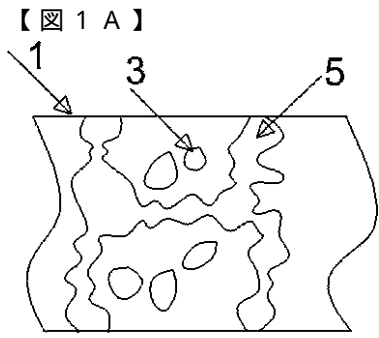


Fig. 1A

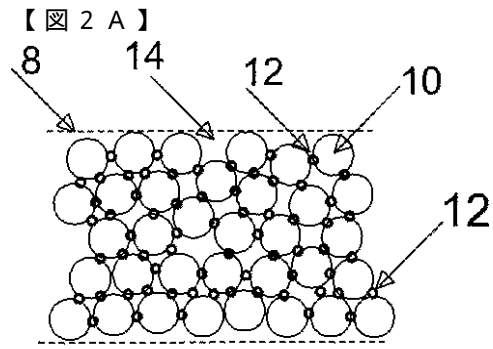


Fig. 2A

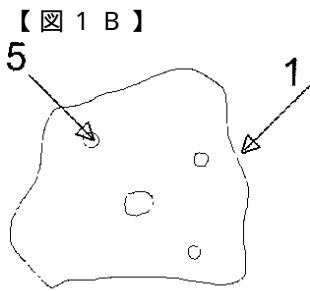


Fig. 1B

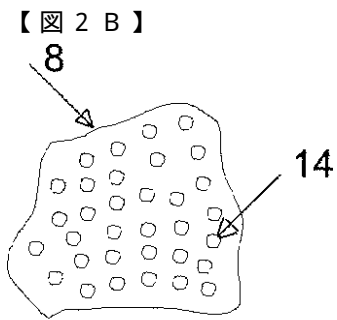


Fig. 2B

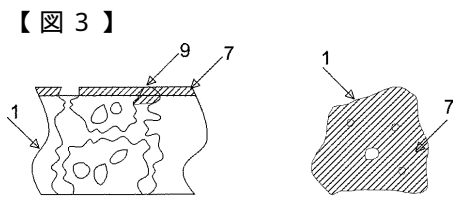


Fig. 3

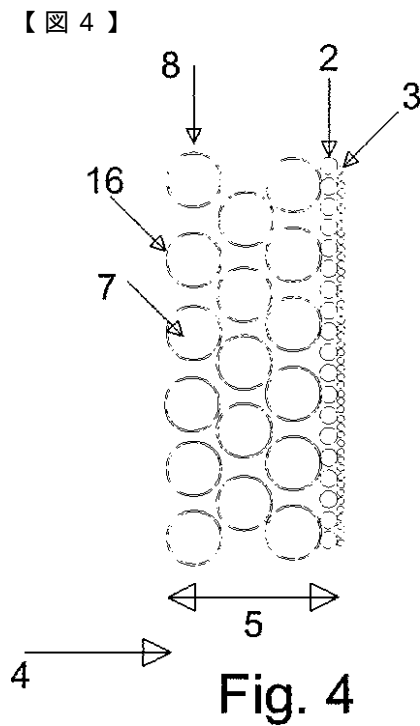
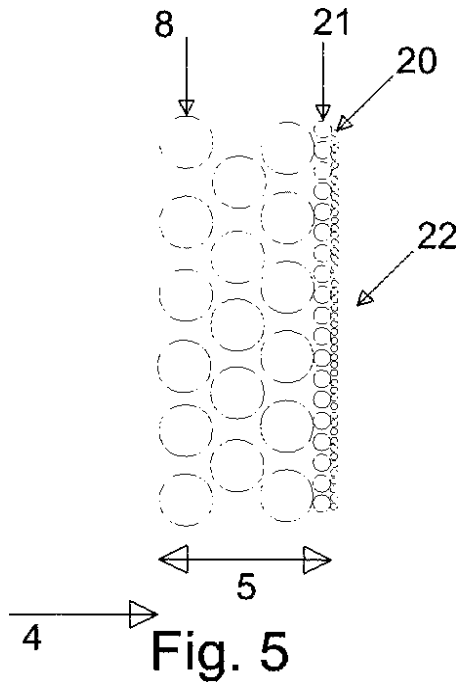
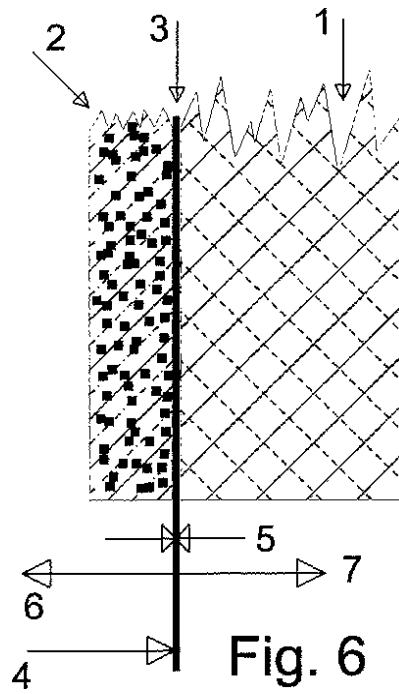


Fig. 4

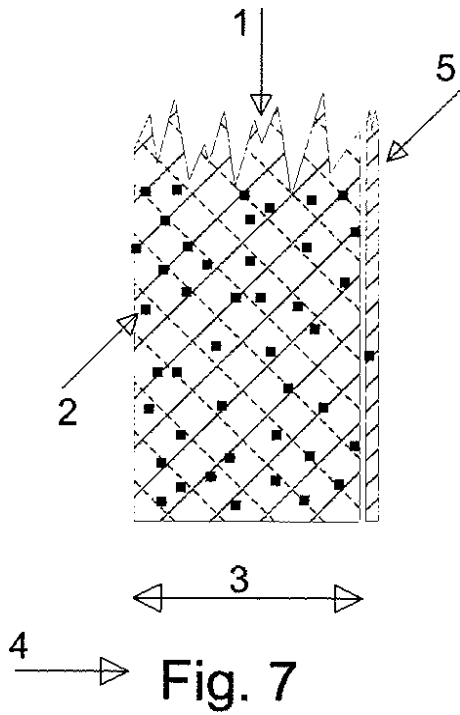
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



---

フロントページの続き

審査官 中村 泰三

- (56)参考文献 特開平10-156118(JP,A)  
特開平05-146617(JP,A)  
特開平09-158710(JP,A)  
特開平06-033734(JP,A)  
特開平03-258907(JP,A)  
特開平04-040235(JP,A)  
特開平10-052618(JP,A)  
特開平05-262517(JP,A)  
特開平03-213146(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 39/20

B01J 35/04

F01N 3/02