



# (12) 发明专利申请审定说明书

(21) 申请号 86101117

[51] Int.Cl.  
B01J 21/12

[44] 审定公告日 1989年11月8日

[22] 申请日 86.2.20

[30] 优先权

[32] 85.3.18 [33] US [31] 712875

[71] 申请人 康宁玻璃厂

地址 美国纽约康宁沙利文公园

[72] 发明人 普鲁诺布·巴特霍姆

欧文·莫里斯·拉契曼

劳伦斯·安德烈·诺德莱

B01J 21/06 B01J 32/00

[74] 专利代理机构 上海专利事务所

代理人 徐株宏

说明书页数: 3

附图页数: 2

[54] 发明名称 嵌有高表面积相的整体催化剂载体的制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种整体催化剂载体的制造方法及其产品, 所述的整体陶瓷催化剂载体具有嵌入入整体结构内的多孔性氧化物的高表面积相, 该多孔性氧化物相是被掺合在作为高散的不连续相的可烧结的陶瓷结构内。因而, 在陶瓷结构内具有作为有效的催化剂载体所必需的高的表面积, 该陶瓷结构经烧结后达到相当高的密度和强度。

17

1

## 权利要求书

1. 一种整体催化剂载体的制造方法, 该整体催化剂载体由基本上连续的陶瓷基体相和嵌埋在其中的、不连续的、高表面积载体相组成, 该方法是:

(A) 将可烧结陶瓷材料与可用于该陶瓷材料的增塑剂/粘合剂混合制成一定形状的基体成型体。

(B) 将烧结后其比表面积至少达 $20\text{米}^2/\text{克}$ 的多孔性氧化物与上述增塑剂/粘合剂混合制成与上述成型体形状、大小大致相同的载体成型体, 其中多孔性氧化物选自氧化铝、二氧化硅、铝酸镁尖晶石、二氧化钛、氧化锆、沸石或它们的混合物。

(C) 将上述(A)、(B)两种成型体按基体与载体至少1.3:1的比例充分混合, 使载体成型体在整个混合物料内呈均匀分布。

(D) 将上述混合物料(C)挤压成所要求的整体形状。

(E) 加热烧结使其中的陶瓷材料烧结。

2. 根据权利要求1所述的整体催化剂载体的制造方法, 其特征在于其中所述的可烧结陶瓷材料的粒度细于200目(美国标准), 且选自堇青石、莫来石、白土、滑石、氧化锆、氧化锆-铝酸镁尖晶石、氧化铝、二氧化硅、铝硅酸钡、氧化铝-氧化锆或它们的混合物, 所述的沸石为A、X和Y的结晶铝硅酸盐沸石和硅酸盐沸石, 所述的增塑剂/粘合剂的量为1—20重量%(以所用的陶瓷材料总重量为基准, 或以所用的多孔性氧化物总重量为基准)。

3. 根据权利要求2所述的整体催化剂载体的制造方法, 其特征在于其中所述的陶瓷是经过预反应的堇青石或莫来石, 多孔性氧化物是铝酸镁尖晶石、过渡氧化铝, 或者50—93重量%氧化铝和7—50重量%二氧化硅的混合物。

4. 根据权利要求3所述的整体催化剂载体的制造方法, 其特征在于其中所述的陶瓷是经过预反应的堇青石, 多孔性氧化物是铝酸镁尖晶石。

5. 根据权利要求3所述的整体催化剂载体的制造方法, 其特征在于其中所述的陶瓷是经过预反应的堇青石, 多孔性氧化物是50—93重量%氧化铝和7—50重量%二氧化硅的混合物。

6. 根据权利要求3所述的整体催化剂载体的制造方法, 其特征在于其中所述的多孔性氧化物含有高达20重量%(以多孔性氧化物的重量为基准)

2

的稀土氧化物。

7. 根据权利要求4所述的整体催化剂载体的制造方法, 其特征在于其中所述的多孔性氧化物含有高达20重量%(以多孔性氧化物的重量为基准)的稀土氧化物。

8. 根据权利要求5所述的整体催化剂载体制造方法, 其特征在于其中所述的多孔性氧化物含有高达20重量%(以多孔性氧化物的重量为基准)的稀土氧化物。

9. 根据权利要求9所述的整体催化剂的制造方法, 其特征在于其中所述的基体成型体和载体成型体为细长形状, 而且在步骤(c)中基体和载体至少按1.5:1的比例纵向相混合。

10. 根据权利要求1所述的整体催化剂载体的制造方法, 其特征在于其中所述的基体成型体为具有0.25—0.5英寸直径圆形横截面的棒形体, 所述的载体成型体为具有0.06—0.1英寸直径圆形横截面的棒形体。

11. 根据权利要求9所述的整体催化剂载体的制造方法, 其特征在于其中所述的基体成型体和载体成型体为具有每边长0.15—0.4英寸的六角形横截面的棒形体。

12. 根据权利要求1所述方法制备的一种整体催化剂载体。

13. 根据权利要求9所述方法制备的一种整体催化剂载体。

14. 根据权利要求10所述方法制备的一种整体催化剂载体。

15. 根据权利要求11所述方法制备的一种整体催化剂载体。

16. 一种采用权利要求1的方法制成的整体催化剂载体, 由基本上连续的陶瓷基体相和嵌埋在该基体相中的、比表面积至少 $20\text{米}^2/\text{克}$ 的、不连续的、高表面积载体相组成, 其中高表面积载体相占整体重量的10—14重量%, 选自铝酸镁尖晶石、氧化铝和二氧化硅的混合物, 余量为陶瓷基体相。

17. 根据权利要求16所述的整体催化剂载体, 其特征在于其中所述的陶瓷基体相选自堇青石、莫来石、白土、滑石、氧化锆、氧化锆-铝酸镁尖晶石、氧化铝、二氧化硅、铝硅酸钡、氧化铝-氧化锆或它们的混合物。

18. 根据权利要求17所述的载体, 其特征在于

2

3

其中所述的陶瓷是堇青石。

19. 根据权利要求18所述的载体,其特征在于其中所述的高表面积相是过渡氧化铝。

20. 根据权利要求18所述的载体,其特征在于其中所述的高表面相是铝酸镍尖晶石。

21. 根据权利要求18所述的载体,其特征在于其中所述的高表面相是50-93重量%氧化铝和7-50重量%二氧化硅的混合物。

本发明涉及一种整体催化剂载体的制造方法及其产品,特别是指含有掺合在陶瓷基体内的分散的高表面相的蜂窝状载体。

传统的陶瓷整体催化剂由具有高表面材料涂层的陶瓷载体组成,而催化剂实际上沉积在高表面材料的涂层上。尤其,陶瓷载体的一般制法是:首先,在高温下烧结白土或其它陶瓷材料的膜,以赋予其密度和强度,该制法通常导致陶瓷体有非常小的表面积;其次,陶瓷体必须用具有更高表面积和特殊的化学特性的另一种材料涂覆,而催化剂实际上沉积在其上面。这种在低表面积陶瓷壁上沉积高表面积“修补基面涂层”的方法已被公开,例如美国专利号2,742,437和3,824,196。

这类催化剂载体有若干缺点,该载体在使用时暴露在常含尘埃或颗粒物质的气流中,可能引起高表面积涂层从衬底的陶瓷载体上剥落下来,由于修补基面涂层和衬底陶瓷材料常有不同的热膨胀系数,在载体暴露于热循环中时也会出现上述现象,而且,沉积在高表面积修补基面涂层上的催化剂对中毒是敏感的,例如使用在汽车转换器中受铅或磷的中毒,因此必须定期再生或更换。于是,本发明的一个目的是提供一种有高表面积的整体载体及其制造方法,该载体不易磨损,而且以阻止中毒的方式维持催化剂。本发明的另一个目的是提供一种既有好的机械性能,又能保持多孔性,并且具有为适当的催化功能所必需的高表面积的整体载体及其制造方法,所述的本发明可达到上述这些目的和其它一些目的。

本发明提供了一种整体催化剂载体的制造方法,该整体催化剂载体由基本上连续的陶瓷基体相和嵌埋在其中的、不连续的、高表面积载体相组成,该方法是:

(A) 将可烧结陶瓷材料与可用于该陶瓷材料

4

的增塑剂/粘合剂混合制成一定形状的整体成型体。

(B) 将烧结后其表面积至少达20米<sup>2</sup>/克的多孔性氧化物与上述增塑剂/粘合剂混合制成与上述成型体形状、大小大致相同的载体成型体,其中多孔性氧化物选自氧化铝、二氧化硅、铝酸镍尖晶石、二氧化钛、氧化锆、磷石或它们的混合物。

(C) 将上述(A)、(B)两种成型体按基体与载体至少1.3:1的比例充分混合,使载体成型体在整个混合物料内呈均匀分布。

(D) 将上述混合物料(C)挤压成所要求的整体形状。

(E) 加热焙烧使其中的陶瓷材料烧结。

用这种方式制备的整体载体包含了经烧结后达到所要求的强度值的陶瓷基体和汇集在陶瓷基体内为载体催化剂提供高表面积的不连续且分散的多孔性氧化物相。已公认,陶瓷虽经烧结其本身是多孔性的,而高表面积的氧化物材料,即使在陶瓷壁内也是容易为目的气流所接近的,并且提供了合适的表面和延长了催化剂寿命。由于高表面积材料(催化活性材料沉积在其上面)嵌埋入蜂窝状物的壁内,它或者被完全掩埋入,使其完全免于磨损,或者其本身形成蜂窝状壁的基本部分,而且在过干深处所以不会完全剥落。此外,高表面积材料被充分埋入到这样的程度,以致陶瓷起到过滤器的作用,被认为可在毒物接触催化剂和给予催化剂本身不利影响前消除或结合毒物。与迄今所用的载体相比,本发明的整体催化剂的另一个优点是重量较轻,其原因是用较轻的高表面积氧化物相取代了较重的陶瓷材料。在要求催化剂必须被热活化和迅速起作用的那些应用中,例如汽车催化转换器,在本发明整体载体中被减少了的热质允许更迅速地达到“点火”温度。

图1描述了长粒基体和载体混合物的横截面,指出了所述两体的空间关系。图2是在混合物挤出通过铸型模后的放大的横截面的描述。图3是显示载体相嵌埋入陶瓷结构壁内的部分蜂窝结构壁的放大图象。

本发明的方法考虑了用作组成整体载体的两相中每一相材料的最初的、分离的可成型体的形成,尤其是,把高表面积氧化物和用于氧化物的增塑剂/粘合剂的可成型混合物(作为载体相)与一可烧结陶瓷材料和用于陶瓷的增塑剂/粘合剂的第二可

成型混合物(作为基体相)分开来制备。正如以下所作的更充分的讨论那样,由于每个混合物被形成在成型材内,型材然后被混合,接着挤出通过模具,从而形成本发明的整体载体,所以成型性对本发明的实施是重要的。

适用于作为本发明的载体相材料的多孔性氧化物是:烧结后其表面积至少达20米<sup>2</sup>/克,更好是至少为60米<sup>2</sup>/克,最好是至少为100米<sup>2</sup>/克的那些多孔性氧化物(这里所指的“烧结”其含意是把材料加热到充分高的温度,使任何挥发物基本上消除,但此温度又低于使材料开始实质上要失去多孔性和表面积的温度)。氧化物最好用氧化铝、二氧化硅、铝酸镁尖晶石、二氧化钛、氧化锆或沸石,也可用所述氧化物的混合物。本发明不限于上述这些特定的氧化物,而且正如本技术领域那些熟练人员能认可的那样,本发明也打算使用通常用作催化剂载体和具有上述特征的其他材料。

用于制备本发明的高表面载体相的氧化铝是:经烧结提供具有符合规格表面积之 $\gamma$ -氧化铝或其它过渡氧化铝的那些氧化铝,可直接使用 $\gamma$ -氧化铝,或者也可使用“氧化铝前体”,例如 $\alpha$ -氧化铝-水合物,或水合氧化铝。当使用 $\alpha$ -氧化铝-水合物时,粒子大小可从小于1微米直至100微米,市场上可以买得到的这类合适的材料是:凯瑟(Kaiser)氧化铝公司凯瑟(Kaiser)化学部出品的凯瑟(Kaiser) SA基质氧化铝,以及康诺克(Conoco)公司化学部出品的卡塔帕尔(Catapal)氧化铝。胶态 $\gamma$ -氧化铝一般呈不超过一微米的颗粒状,不过对其大小并不苛求,水合氧化铝一般是氧化铝的水溶液态,其中的氧化铝含量最好是至少为20重量%。这类合适的产品是雷海斯(Reheis)化学公司出品的克洛洛海特罗尔(Chlorohydro 1R)、列海特罗尔(Rehydro 1R)和列海邦特(Rehabond)氧化铝产品。

使用在本发明的铝酸镁尖晶石是迄今用作催化剂载体的铝酸镁尖晶石,包括在铝酸镁尖晶石固溶体内的镁部分地被诸如锰、钴、镍或锌等其它金属所取代。最佳的铝酸镁尖晶石是以超过1:1MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>尖晶石形式的具有1—7重量%氧化铝,即具有约72.00—73.5重量%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(平衡MgO)的铝酸镁尖晶石,这类铝酸镁尖晶石可向贝柯夫斯基(Biakonski)国际公司订购,或者通过氧化铝和氧化镁的共沉淀

或使氧化铝和氧化镁前体粉末进行湿混合,后续干燥和焙烧来制备,这种制造过程在美国专利4,239,656中已被描述,该专利的公开说明书包括在本发明的参考文献中,作为该专利公开说明书的补充是发现:铝酸镁尖晶石的焙烧温度应不超过1300℃,历时2—2.5小时,焙烧温度最好是低于1200℃。适合于制备铝酸镁尖晶石的氧化铝前体粉末是市场上买得到的凯瑟(Kaiser) SA水合氧化铝或康诺克卡塔帕尔(Conoco Catapal) SB氧化铝(—水状铝石,—氧化铝-水合物),已发现合适的氧化镁组分粉末是道化学(Dow Chemical)公司出品的约含40重量%氧化镁的氢氧化镁浆液或水合碳酸镁。

可用于制备载体相高表面积组成的高表面积二氧化硅是约1—10微米或亚微米颗粒大小的无定形二氧化硅,例如卡勃特(Cabot)公司出品的卡勃雷尔R(Cabosil R) III-5胶态二氧化硅,也可使用三氧化硅的前体,例如胶态硅酸盐的水悬浮液。适用于高表面积载体相的高表面积二氧化钛也是在市场上可买得到的,例如迪哥瑟(De Gussa)公司出品的P25TiO<sub>2</sub>,可以用二氧化钛前体例如水解的异丙氧基钛。

在各种催化和分子筛操作中使用的沸石来提供高表面积已为众所周知,适用于本发明的容易买得到的沸石包括:用本技术领域所认可的命名为A、X和Y的结晶铝硅酸盐沸石和硅酸盐沸石,沸石A、X和Y及其制备方法分别公开在美国专利2,882,243, 2,882,244和3,130,007,这些专利的公开说明书包括在参考文献中,在《自然》(Nature)杂志Vol. 271, No. 5645(1978年)中描述了硅酸盐沸石。

氧化铝和二氧化硅的混合物也可形成高表面相的基础,氧化铝—二氧化硅混合物可用W. R. 格雷斯(Grace)公司和诺顿(Morton)公司出品的,或者可用如美国专利4,129,522和4,039,474所述的凝胶法来制备。另一方面,在制备如下所述载体组成的过程中氧化铝和二氧化硅或者它们的前体可直接混合。

当高表面材料是氧化铝、铝酸镁尖晶石,或者氧化铝和二氧化硅的混合物时,最好在其内加入高达20重量%左右(以氧化铝、铝酸镁尖晶石、或氧化铝—二氧化硅混合物的重量为基准)的稀土氧化物。稀土氧化物优先是用“铈副法”,即原子序数57—62的元素,特别是铈和镧,最好是用氧化铈,特

别有用的铝酸镁尖晶石例如是其内含1-20重量%(以整个尖晶石重量以基准)的氧化铈,在铝酸镁尖晶石制备过程中通过把例如硫酸铈、碳酸铈或硝酸铈加到其它的前体粉末中,就把氧化铈掺入进去了。以类似的方法,特别有用的氧化铝和二氧化硅的混合物是其内含5重量%左右(以整个氧化铝和二氧化硅干重量为基准)的氧化铈。

用于高表面积载体相的多孔性氧化物最好是如上所述的铝酸镁尖晶石、过渡氧化铝、(特别是 $\gamma$ -氧化铝),以及50-93重量%氧化铝和7-50重量%二氧化硅的混合物,两者重量百分率均按干燥的经焙烧过的组份计算。

用作整体的基体相基础的陶瓷材料可以是任何一种众所周知的可烧结材料,而该材料用本技术领域内现有成熟工艺制备就可给予整体载体以机械强度和良好的热性能,陶瓷最好选自堇青石、莫来石、滑石、白土、氧化锆、氧化锆-铝酸镁尖晶石、铝硅酸锂、氧化铝、二氧化硅、以及氧化铝-氧化锆的混合物。也可使用上述这些物质的混合物到这样的程度,即所选用的材料是相容的而且相互间不降解。

除非另作说明,以上所述的陶瓷材料是处于它们通常被使用的形式,然而,作为本发明的目的,有关陶瓷材料的特点应该注意。堇青石虽然可取其前体或“未处理”形式,该前体或“未处理”形成经加热后成为真正的堇青石,但最好是用经过预反应的堇青石,当使用未处理过的堇青石时,最好在未处理的批料中加入占总量达10%的 $B_2O_3$ ,以引发在低于通常温度下堇青石的形成,并给予附加的强度。用于本发明的以氧化锆为主体的陶瓷最好是直接从斜锆石精矿制取的产品,如麦克加利(Mc Gar-ry)等取得的美国专利4461843上所述,但也可用任何的传统方法制备,在本发明中用作陶瓷的氧化铝-氧化锆混合物最好是以 $\alpha$ -氧化铝和单斜氧化锆为主体(其中含2-50重量%的氧化锆)的产品。这些混合物可用现有技术中已知方法制备,白土最好是用高岭土,所用的陶瓷材料最好是经过预反应的堇青石或莫来石,它们如下所述可能被微裂化。

陶瓷材料可含大量的引起晶体和晶间存在发生微裂化的组分,这种微裂化提高了以所述这些陶瓷为主体的整体载体的抗热冲击性,因而当使用中所述整体可能暴露在温度迅速变化的环境时,所述的抗热冲击性是合乎需要的,含有这样的一种组

分并从而打算用在本发明中的陶瓷材料已公开在I. M. 拉契曼(I. M. Lachman)取得的美国专利3,528,831、3,549,400和3,578,471中。加在陶瓷材料中的微裂化剂最好是用钛酸铝,该钛酸铝通常作为基础陶瓷材料一起的一种“固溶体”掺掺合在陶瓷基体内,与莫来石在一起的钛酸铝固溶体被公开在戴(Day)等取得的美国专利4,483,944中,上述的四篇专利说明被包括在本发明的参考文献中。

陶瓷材料应是呈特殊形状,较好的是其大小比200目(美国标准)更细,更好的是其大小比325目(美国标准)更细。具有上述这样特性的陶瓷材料在其后形成整体的过程中,可在低于使多孔性氧化物载体相的表面积产生不利影响的那样温度下,更容易地被烧结。

通过组分材料和把其粘合成成型性物质的添加物质混合,使高表面积材料和陶瓷基体材料分别形成为可成型体,该增塑剂/粘合剂(对这两类可成型体的每一类可以是相同的)可以是通常用于为此目的的陶瓷工艺中的已知材料的任何一种,合适的增塑剂/粘合剂公开在:

“焙烧前的陶瓷加工”(Ceramics Proessig Before Firing) 编著: 乔治Y. 奥诺达, Jr和L.L. 赫契, 约翰. 维利和逊斯, 纽约 (George Y. Onoda, Jr. L. L. Hench, John Wiley & Sons, New York)

“在低压挤出下几组有机粘合剂的研究”(Study of Several Groups of Organic Binders Under Low-pressure Extrusion) C. C. 契莱雪尔和E. W. 伊姆列契,《美国陶瓷学会会志》(29), P. 129-132, 1946(C. C. Treischel & E. W. Emrich, Jour. Am. Cer. Soc., (29), PP. 129-132, 1946)

“用于陶瓷系统的有机(暂时的)粘合剂”(Organic(Temporary)Binders for Ceramic Systems”)S. 拉维那,《陶瓷时代》(S. Levine, "Ceramic Age"(75) 期, 1, P. 39', 1960年1月。

“用于陶瓷系统的暂时的有机粘合剂”(Temporary Organic Binders for Ceramic Systems”)S. 拉维那,《陶瓷时代》(S. Levine, "Ceramic Age"(75) No. 2, P. 25', 1960年2月。

所述的粘合剂比较好的是用甲基纤维素、聚乙烯醇或硅氧烷树脂,使用的硅氧烷树脂最好是韦耶(Weyer)取得的美国专利3,090,691所述,粘合剂最好是用甲基纤维素,如市场可买得到的由道化学公

司出品的曼索尔(Methocel)A4M。

组分材料(用作载体的高表面积多孔性氧化物,用作基体的陶瓷材料)是分别与充分的增塑剂/粘合剂相混合以形成可成型物质。通常是使用含1-20重量%左右(以多孔性氧化物或陶瓷材料的重量为基准)的增塑剂/粘合剂。也可使用直至1重量%(以总坯重量为基准)左右的表面活性剂或润滑剂(例如硬脂酸钠)来促进混合。混合步骤应在液体,最好是水中进行,水起了第二增塑剂的作用。当增塑剂/粘合剂是用硅氧烷树脂时,除水外最好用异丙醇。可用传统的混合装置,但最好是用混合研磨机。

根据本发明,高表面积载体材料的塑性化物质和陶瓷基体材料塑性化物质是分别地模塑或形成成为分散体,并且被互相混合后挤出通过模具,以形成最终所要求的整体催化剂载体的形状,本发明的方法是特别适用于蜂窝状载体。通常,载体和基体互相混合形成混合物,在混合物内载体构成了全部特殊的最佳的不连续的相。载体也应该是均匀地或者基本上均匀地散布在整个混合物内。为了提供合适的散布,通常基体和载体的比例至少为1:3:1左右,推荐用至少为1.5:1,基体和载体的大小和形状最好是大致相同,按照这一比例和上述所提的比例,由上述这样的混合物所形成的整体,如按推荐的比例,则约含10-40重量%的高表面积。

只要整个载体是均匀地或基本上均匀地散布和存在于不同的相内,以及只要混合物可被挤出通过模具,以形成最终的整体形状,则混合物可是任何大小或形状。也明白了形成混合物的方法可用任何一种方式,而所谓任何一种方式基本上是指上述这些标准。例如,基体和载体可一起模塑成为圆柱形或球形的混合物,然后被挤出成为最终的整体成型材,也可在挤压机的进料筒内直接把载体和基体互相混合,形成的混合物然后可立即挤出。

在本发明方法的最佳具体实施中,高表面积材料的塑性化物质和陶瓷材料的塑性化物质分别挤出通过模具成为细长的型材,其横截面最好是矩形、六角形和圆形。圆形截面的直径,对于基体较好是0.25-0.5英寸,对于载体较好的是0.06-0.1英寸左右;对于正方形截面的基体和载体,其每边长较好的是0.06-0.1英寸左右;对于六角形截面的这两类物体,其每边长较好的是0.15-0.4英寸左右。载体和基体两者最好挤出成具有边长0.25英寸左右

六角形横截面的棒状物。

然后,挤出体通过棒状物在轴向或纵向的互相混合组合成单一的混合物,最好是把棒状物处理或基本上是平行的,载体配置成均匀地或基本上均匀地分布在混合物内,为了使其合适地分布,通常在混合物内基体和载体的比例至少为1.5:1,最好是至少为2:1左右,按照所述的最佳比例,在焙烧后由这样的混合物所形成的整体含有10-40重量%左右的高表面积。

作为一个例子,图1描述了所述两相材料的六角形棒状物的混合物的横截面。高表面积载体1均匀地分布在为数众多的陶瓷基体2内,每一个高表面积载体至少部分地嵌入基体内。然后这样形成的混合物本身最好一次或多次挤出通过棒形模具,从而降低其本身的横截面积,并使高表面积载体相嵌入入其内,从而进一步起到使高表面积相分布在整个陶瓷基体内。挤出过程最好是在使混合物本身的横截面积尺寸大小减少到原来组分棒状物的横截面积大小的模具内进行,用这种方式按较佳的条件,在混合物内高表面积相中最大的横截面尺寸将比由混合物最后挤出成最终整体成型材的壁厚更小。图2描述了在单道挤出通过六角形棒形模具后的图1的混合物,保持了原来组合的完整性,高表面积载体1a被嵌入入由陶瓷基体2a所形成的基本上连续的相内。

最后,混合物被挤出通过模具,形成所要求形状的最终整体。图3所示是通过按以上所述把混合物挤出所形成蜂窝状整体的放大部分。高表面积的不连续部分1b完全或大部分嵌入入陶瓷基体相2b内,该陶瓷基体相构成了壁结构的主要部分。例如,典型的蜂窝状整体为每平方英寸有400个矩形单元,其壁厚为7密耳,另一个例子是每平方英寸有200个矩形单元,其壁厚为20密耳。

整体型材被加热到一定温度和历时一定时间,足以使陶瓷材料烧结,可供选择地在所述的加热/烧结步骤之前可使型材于100-120℃左右干燥,一般加热/烧结步骤在800-1200℃时发生,不过当硅氧烷树脂用作为陶瓷基体的粘合剂时,特别是当陶瓷有高氧化铝含量时,此温度低到500℃就可满足了。烧结步骤的温度最好不要超过1100-1150℃左右。不论用于烧结陶瓷的温度如何,被嵌入入的多孔性氧化物载体相保持了高表面积,而且较好地提供了全部表面积至少为8-10米<sup>2</sup>/克的整体载体,最好为

至少达15-20米<sup>2</sup>/克。

本发明的整体载体可借助于高表面积相的结构和化学的功效使其本身具有一定的催化活性，所述载体可进一步载上附加的催化活性组分，所述的附加的催化活性组分完全分散，但通常在通过嵌埋入多孔性氧化物载体相所提供的高表面积位置上较集中。这些附加的催化活性组分可通过已知技术的方法掺合在整体内，最好在制造和烧结该最终结构后，这些附加的催化活性组分被沉积在载体上。

本发明所述的整体载体最广泛地应用在对气流进一步加工或排放到大气中以前必须对气流中不希望有的组分进行催化转化，所述载体有良好的抗热冲击性，特别是当陶瓷基体相被微裂化时，因而所述载体可被应用在可能遭受到温度迅速而频繁变化的场合，经受得起热冲击的能力使得本发明所述的载体特别适用于卡车和汽车排气的催化转化，以减少有害物。

通过以下实施例对本发明作进一步说明，但并非限制本发明的范围。

#### 实施例 1 至 4

在下列实施例 1 至 4 中，在表中所述材料被用于形成陶瓷基体和高表面积载体。

实施例	陶瓷材料	高表面积材料
1	锰菱青石固溶体 (未处理批料: 48.0% SiO <sub>2</sub> , 32.6% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5.80% MgO, 13.6% MnO)	由凯瑟(Kaiser)SA氧化铝和巴尔试剂碱式碳酸镁所形成的1:1.08MgO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的铝酸镁尖晶石组分(未焙烧)(焙烧后得到6%过量Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 超过1:1)
2	锰菱青石固溶体 (未处理批料: 48.0% SiO <sub>2</sub> , 32.6% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5.80% MgO, 13.6% MnO)	MgO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 铝酸镁尖晶石 (4%过量Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 超过1:72.75%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )表面积 33米 <sup>2</sup> /克, 贝柯夫斯基(Biakowski)国际公司
3	预反应过的菱青石	MgO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 铝酸镁尖晶石 (4%过量Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 超过1:72.75%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )表面积 33米 <sup>2</sup> /克贝柯夫斯基(Biakowski)国际公司
4	预反应过的菱青石	氧化铝和二氧化硅的混合物(3:1摩尔比-干基)使 粒子大小比200目

更细

用凯瑟(Kaiser)SA氧化铝和卡博雪尔(CARBOSIL)EJ-5二氧化硅

在每个实施例中的高表面积材料和陶瓷材料分别与添加的6重量%的曼瑟雪尔(Methocel)A4M甲基纤维素和0.5重量%硬脂酸钠为润滑剂一起在混合研磨机中混合。加入蒸馏水使物质进一步塑性化，每个实施例中的两个混合物分别被挤出通过针状模具，然后仍分门别类，并通过六角形模具，以形成具有边长为0.25英寸的六角形横截面的棒状物。

对于每个实施例，经过挤出的棒状物用24根陶瓷材料棒状物和13根高表面棒状物在模具内组合成单一的六角形混合物的形状，所述混合物几次挤出通过六角形棒型模具，以减少高表面积相的横截面积，并使高表面积相分布在陶瓷材料相内。所述混合物然后挤出通过蜂窝状模具，实施例1至3中的混合物经挤出后产生的蜂窝状型材具有200矩形开孔/平方英寸和12密耳在壁厚。实施例4中的混合物经挤出后产生的蜂窝状型材具有400矩形开孔/平方英寸和7密耳的壁厚。

每个实施例中的蜂窝状型材被包在氧化铝箔内，气流在110℃下干燥16小时，然后在各种温度下加热4或6小时，从而使陶瓷基体烧结，实施例1、3和4的高表面积载体材料(实施例2的载体相和实施例3的载体相一样)的六角形棒状物也在类似条件下加热，从而能确定它们各自的特性，蜂窝状整体和棒状物的表面积取决于加热温度和时间，被列在下表中。

加热数据		BET	备注
°C/小时		表面积 (米 <sup>2</sup> /克)	
<b>实施例 1</b>			
蜂窝状物	1000/6	11.0	无蓝青石形成
	1100/6	10.0	未完全形成蓝青石
	1150/6	10.0	蓝青石和铝酸镁尖晶石
	1200/6	10.0	" "
	1250/6	10.0	" "
<b>铝酸镁</b>			
尖晶石棒状物	1000/6	11.0	部分铝酸镁尖晶石
	1100/6	10.0	" "
	1150/6	10.0	" "
	1200/6	10.0	" "
	1250/6	10.0	" "
	1300/6	10.0	" "
<b>实施例 2</b>			
蜂窝状物	1000/6	11.0	
	1150/6	10.0	蓝青石和铝酸镁尖晶石
	1200/6	10.0	" "
	1250/6	10.0	" "



### 实施例 3

蜂窝状物	1000/6	11.6
	1000/6	11.2
	1150/6	7.1
	1200/6	5.6
	1150/4	9.2
	1200/4	5.9
	1200/4	7.5
	1250/4	5.0
	1250/4	4.7

### 铝酸镁

尖晶石棒状物	1000/6	34.2
	1150/4	23.2
	1150/4	24.1
	1200/4	22.2
	1200/4	22.9
	1250/4	17.2
	1250/4	19.2

### 实施例 4

蜂窝状物	1000/4	22.8
	1100/4	13.8
	1150/4	6.9
	1200/4	4.0
	1250/4	1.4

	加热数据 ℃/小时	BET 表面积(米 <sup>2</sup> /克)	备注
氧化铝/	1000/4	94.6	
二氧化硅 棒状物	1100/4	75.0	
	1150/4	64.4	
	1200/4	52.1	
	1250/4	31.8	