

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4647778号
(P4647778)

(45) 発行日 平成23年3月9日(2011.3.9)

(24) 登録日 平成22年12月17日(2010.12.17)

(51) Int.Cl. F I

BO1J 37/00 (2006.01)

BO1J 37/08 (2006.01)

BO1J 32/00 (2006.01)

BO1J 27/224 (2006.01)

BO1J 35/10 (2006.01)

BO1J 37/00 A

BO1J 37/08

BO1J 32/00

BO1J 27/224

BO1J 35/10 3O1J

請求項の数 9 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-503935 (P2000-503935)	(73) 特許権者	500470482
(86) (22) 出願日	平成10年7月20日 (1998.7.20)		サントル ナショナル ドゥ ラ ルシェ
(65) 公表番号	特表2001-510729 (P2001-510729A)		ルシュ シアンティフィック
(43) 公表日	平成13年8月7日 (2001.8.7)		フランス共和国, エフ-75016 パリ
(86) 国際出願番号	PCT/FR1998/001579		, リュ ミシエルーアンジュ, 3
(87) 国際公開番号	W01999/004900	(74) 代理人	100080447
(87) 国際公開日	平成11年2月4日 (1999.2.4)		弁理士 太田 恵一
審査請求日	平成17年4月25日 (2005.4.25)	(72) 発明者	ブラン, マリ
(31) 優先権主張番号	97/09743		フランス共和国, エフ-38500 サン
(32) 優先日	平成9年7月25日 (1997.7.25)		カシアン, シュマン ドゥ ラ ラピリ
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		エール, 7
前置審査		(72) 発明者	オリヴィエ, ブノワ
			フランス共和国, エフ-38500 ヴォ
			ワロン, リュ グルネット, 8
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 比表面積が大きく力学特性が向上した炭化珪素フォーム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸素を含有し、炭素収率が少なくとも30%であり、網状化触媒を添加した重合可能な樹脂内に、珪素粉末を懸濁させて、当初の有機フォームを含浸し、当初のフォームの質量に対する含浸したフォームの総質量の比が10と20の間に含まれるようにし、有機フォームの変質の際に樹脂が不完全に網状化するように含浸したフォームを熱処理し、ついで不活性雰囲気下で温度を1200℃に上げて前記有機フォームと樹脂を同時に炭化し、さらにSiの残留含有率が0.1%未満になるように少なくとも1370℃まで温度を上げて珪素を気化させることから成る、0.2MPaを超える圧縮強度を有することを特徴とする、比表面積BETが少なくとも5m²/gである、触媒用途のための炭化珪素ベースのフォームを得る方法。

【請求項 2】

有機フォームがポリウレタンフォームであることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

有機フォームが少なくとも一つのドーピング元素を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の方法。

【請求項 4】

重合した樹脂が（重量で）少なくとも5%の酸素を含有し、炭素収率が少なくとも30%であることを特徴とする請求項1から3のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 5】

樹脂が少なくとも一つのドーピング元素を含有することを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 6】

不完全重合が、樹脂のガラス転位温度が炭化開始の際に最高で 110°C になるように実施されることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 7】

珪素の粒度が $50\text{ }\mu\text{m}$ 未満であることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 8】

珪素が、少なくとも一つのドーピング元素を含有する合金の形で導入されることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれか一つに記載の方法。

10

【請求項 9】

850 と 1200°C の間に含まれる温度で 5 分と 24 時間の間、酸化雰囲気内で実施される安定化処理過程を含むことを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれか一つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

技術の分野

本発明は、耐粉砕性を始めとする、向上した力学特性を有する比表面積と多孔性が高い炭化珪素フォームであって、例えば化学または石油化学工業および内燃機関の消音器における触媒の、あるいはまたはフィルタの媒体に主として用いられるフォームに関するものである。

20

【0002】

本発明はまたその獲得方法とその用途にも関するものである。

【0003】

技術の現状

フランス特許第 2657603 号から、平均直径が 1 から $100\text{ }\mu\text{m}$ の間に含まれる第一群の孔が比表面積と触媒活性の役割を持つ平均直径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の第二群の孔への気体の進入を可能にする二モード多孔性を有する、比表面積が大きい ($15\text{ m}^2/\text{g}$ を超える)、とくに SiC の触媒媒体の獲得が既知である。

30

【0004】

この媒体は、混合物の形にされた、重合体のまたは場合によっては佐薬と重合可能な有機樹脂内で Si 粉末またはその還元性化合物の一つを混合し、樹脂を網状化および重合させ、 500 と 1000°C の間の温度の非酸化雰囲気内で炭化して Si またはその化合物を含む多孔性の骨格を獲得し、最後にやはり非酸化性雰囲気下で 1000 と 1400°C の間に含まれる温度で Si を気化することによって獲得される。

【0005】

かかる媒体は優れた耐粉砕性と、一般的に 0.6 から 0.8 g/cm^3 程度の高めの密度を有するが、フォームの通常の換気性のある様相を持たず、むしろより詰まった多孔体の様相を呈する；そのため媒体の重量単位当たり大量の気体を処理するのに十分な透過性を持たず、その用途分野が限定される。言い換えれば、媒体が大きな寸法を持つようになると、その中心には処理される気体が到達しにくくなり、使用されない無用質量になる。

40

【0006】

フランス特許第 2684092 号には Si の揮発性化合物からの活性炭素フォームとの気化反応によって得られた SiC フォームが記載されている。この活性炭素のフォームは樹脂を使った含浸、樹脂硬化、炭化と活性化によって強化したポリウレタンフォームから得ることもできる。

【0007】

得られた炭化物のフォームは、長さが 50 から $500\text{ }\mu\text{m}$ の間で変化することのできる稜を含む巨大孔、また主として直径が通常 0.03 と $0.05\text{ }\mu\text{m}$ の間に含まれる中間孔の

50

おかげで少なくとも $20 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有し、その直径はより一般的に活性炭素フォームの孔のそれのおよそ3倍である。

【0008】

その密度は 0.03 と 0.1 g/cm^3 の間に含まれ、他方でその力学的強度は比較的低いので（圧縮強度は約 0.02 MPa を超えない）その用途分野が限定されるか、必要に応じてそれを強化するための特別な処理を用いることが必要になるかもしれない。

【0009】

同様にフランス特許第2705340号から、ポリウレタンフォームから、酸素添加した有機（通常はフルフリル）樹脂内に珪素を懸濁してそれに含浸し、 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で 250°C まで樹脂を重合させ、不活性雰囲気下で 250 と 1000°C の間でフォームと樹脂を同時に気化し、 1300 と 1600°C の間に含まれる温度まで結果として得られた炭素フォーム内に含まれる Si を気化して不活性雰囲気の下で2時間この温度を維持し、得られた炭化物を冷却することから成る炭化珪素フォームを得る方法が既知である。

【0010】

得られた炭化物フォームは少なくとも $5 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有するが、それはとくに最終到達温度に左右される。それは平均直径が 100 と $150 \mu\text{m}$ の間に含まれる巨大孔と 0.0275 と $0.035 \mu\text{m}$ の中間孔を含む二モード多孔性を有する。

【0011】

このフォームは触媒の媒体またはディーゼル機関のフィルタとして用いることができる。

【0012】

それは触媒反応において十分な結果を出す。他方、先の場合のように、その粉碎または研磨強度は、とくに消音器内で使用される場合に大きな熱および／または力学的応力を受けるときに不十分になる。

【0013】

したがって、出願人は前記の SiC のフォームの媒体の透過性を維持しながら、一般的に一方は他方の犠牲において得られるので明白ではないが、とくにその比表面積または二モード多孔性を始めとするその触媒特性を不利となることなくその力学特性を大幅に向上させることによって、とくに消音器内の、あるいは再生処理を目的とした、それらの使用をより確実にすることを試みた。

【0014】

したがって、出願人はフォームの骨格強化を探索した。

【0015】

発明の説明

本発明は比表面積が大きく、典型的にはその BET 表面積が少なくとも $5 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、 0.2 MPa （2バール）を超えるが、一般的に少なくとも 0.4 MPa （4バール）の圧縮強度を有することを特徴とする、触媒用途のための炭化珪素ベースのフォームである。

【0016】

本発明によるフォームは、孔の平均直径が 0.005 と $1 \mu\text{m}$ の間に含まれ、触媒作用を可能にする中間孔に向かう処理する気体への容易な進入を可能にする平均直径が 10 と $200 \mu\text{m}$ の間に含まれる孔群を主として含む、水銀で測定した二モード多孔性を一般的に示す。

【0017】

この二モード多孔性が、相互に節によって連結された、厚みが一般的に 50 と $500 \mu\text{m}$ の間に含まれる、炭化物の稜（または橋かけ結合）によって限定された一種の連通ケージを有する「繊維状」と形容することのできる典型的には格子の形を取るフォームの多孔性構造に加わる。肉眼で見える、この格子の巨大孔は 0.4 から 1.6 mm の間に含まれることが可能であり、約 3 から $12 \text{ cm}^3/\text{g}$ の孔体積に対応する寸法を有する。したがってそれは 20°C で少なくとも 10^{-5} m の空気で非ダルシーの透過性を有する。この透過性は触媒処理される気体がそれを通過する容易さの測定を可能にする。

【0018】

フォームがたいの場合、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ を超える比表面積を有することが注目される。

【0019】

その密度は一般的に0.06と0.2の間に、好適には0.08と0.15の間に含まれる。

【0020】

それは有利には一枚の部品の形を取るが、粒子の形で、すなわち積み重ねられたフォーム片の形で使用することもできる。

【0021】

圧縮強度は材料強度分野で周知の硬度試験によって測定される。それには平坦断面の円筒形パンチに力を加え、高さが1cmのフォーム内にそれを入り込ませるのに必要な力を測定し、標本は平行な少なくとも2つの平面の間の距離を少なくとも5cmとする。

【0022】

本発明によるフォームはきわめて優れた熱衝撃強度も有する。

【0023】

したがってそれは、それを少なくとも800℃に上げ、常温空気内でそれを急激に冷却することから成る、少なくとも熱衝撃に、その圧縮強度を損なうことなしに、耐える。

【0024】

しかしさらに注目されるのは、それぞれのサイクルが高い温度への加熱と、それに続く空気中での急激な冷却を有する、複数の熱衝撃サイクルの連続にそれが耐えることである。例えば、800℃から950℃の間で25℃間隔の温度レベルで、2つのサイクルをそれぞれの温度レベルで実施して、実施された加熱と冷却のサイクルの連続にかけたとき、その圧縮強度に顕著な低下はない。

【0025】

これらの熱衝撃の際に、急激な冷却は約60℃/minの平均速度で実施される。

【0026】

フォームのSiC含有率は典型的には95%を超え、あるいはより良い場合には98%であり、残留Si含有率は一般的に0.1%を超えない。残留C含有率は3%を超えず、通常2%である；それに後者は約600℃から850℃の間に設定した温度で空気の下で酸化することによって除去できる。

【0027】

このフォームを得るために、樹脂内に珪素粉末を懸濁させて、通常ポリウレタンの、当初の有機フォームを含浸させる；この樹脂は酸素を含有し、30%を超える炭素収率を有し、1から10%（重量）、好適には5%の比率で網状化触媒を添加する；一般的に、これはフルフルル樹脂とヘキサメチレンテトラミンの網状化剤であり、樹脂に対する珪素の重量比は0.6と1.2の間に含まれる。当初のフォームの質量に対する含浸したフォーム総質量の重量比は10を超え、20未満であり、これによって一般的に5を超え、11を超えないフォームに対する樹脂の重量比に相当し、フォームの多孔性構造が閉塞する危険性が回避される。有機フォームの変質の際に樹脂が不完全に網状化するように含浸したフォームを熱処理し、ついで不活性雰囲気下で温度を1200℃に上げて有機フォームと樹脂を炭化させる；温度を1200℃から1370℃に上げて、やはり不活性雰囲気下で珪素を気化して、比表面積の高い炭化物フォームが得られる、あるいは、炭化物フォームがディーゼル機関内でフィルタとして用いられる場合などのきわめて高い比表面積の獲得がそれほど困難でない場合にはより高温となる。

【0028】

先に述べたごとく、当初の有機フォームは一般的に成形品である。有利にはそれは、例えば、Al、Ca、Y・・などの容易に酸化可能な少なくとも一つの金属、またはこれらの金属を含有する合金の粉末の、高温でのSiCフォームの耐酸化性を向上させることを可能にするドーピング元素を含有することが可能であり、このドーピング元素は、例えばその製造の際にフォームの質量内に導入される。くわえて、意外なことに、これらの添加剤

10

20

30

40

50

の添加によって一般的に最終炭化物フォームの力学特性が、とくにその粉碎強度が向上する。

【0029】

必要な場合、前記有機フォームの透過性は予備処理によって、例えばポリウレタンの場合にはナトリウムによって、向上させることができる。

【0030】

一般的に重合体の、また場合によってドーピングした有機フォームに基づく代わりに、本発明には、必要に応じて前記ドーピング元素を添加したフォームを得ることを可能にする成分（例えば、モノマーあるいは共重合剤、発泡剤佐薬、硬化剤、網状化剤、その他）に基づき、この混合物に、樹脂に懸濁した珪素を随意に加えることができる。

10

【0031】

有機樹脂内のSiの懸濁は各種の佐薬を含有することができる：溶剤（例えばアルコール）、粘度調節のための充填剤（例えば、カーボンブラック）、可塑剤、界面活性剤・・・この場合、上述の条件で温度状態を維持しながら、溶剤を除去するために適度な温度での加熱過程を実施することができる。

【0032】

珪素粉末は一般的に50 μmの篩を通過する粒子サイズを有し、好適には粒子の平均直径が10 μm未満である；それはSiCフォームの耐酸化性を向上させることのできる前記ドーピング元素を含む合金の形で導入できる；後者は金属粉末の形で、あるいは前記Si粉末と混合したときに分解可能な塩の形で導入することもできる。ドーピング元素の比率は、樹脂内に導入された珪素に対して典型的には10%を超えない。

20

【0033】

重合した樹脂は典型的には重量で少なくとも5%の、好適には15%の酸素を含有する。

【0034】

重要なのは有機フォームの変質の前に樹脂の不完全網状化を実施することである。なぜなら残存可塑性が、その後の熱処理の過程で発生する前記炭素フォームへの変化の際に生じる可能性のある寸法変動、変形および応力に耐えることを可能にするからである。このようにして、橋かけ結合内の空隙の存在、橋かけ結合の接着欠陥などとなって現れる、フォームの骨格内の欠陥の危険性は特に減少し、力学特性の向上が可能になる。同様に、応力がないことが炭化物フォームの堅さ、とくにその熱衝撃強度を大幅に向上させるのに貢献する。

30

【0035】

不完全重合率は部分的に重合した樹脂のガラス転位温度（T_g）の測定によって特徴づけられることが可能である。一般的に、この温度は110℃未満で、炭化を開始する瞬間の適切な重合度に対応する；それはまた成形品が熱処理の過程で十分な耐性を有するために70℃を超える。

【0036】

制御された重合の熱処理は異なる仕方で実施することができる；それは一般的に処理された部品の寸法に適合している。

【0037】

例えば、225℃未満の、典型的には150と225℃の間に含まれ、好適には約200℃の温度で、10と90分の間に含まれ、好適には60と90分の間に含まれる時間の間部品を保温し、ついで必要ならば冷却してから熱処理を継続することができる。さらに、有機フォームの変質温度を超える温度、例えば300℃で予熱した炉に部品を導入し、前記有機フォームの変質が樹脂の完全な重合の前に起きるように炉内での滞留時間を制限することによって更に高い温度で更に迅速に実施することもできる。

40

【0038】

重合した樹脂は典型的には少なくとも5%（重量）、好適には15%の酸素を含有する。

【0039】

また注目されるのは、重合の制御された熱処理と組み合わせて、有機フォームに導入した

50

樹脂、つまり含浸懸濁の高い比率が力学特性、とくに粉碎特性の増加に貢献し、炭化物フォームの触媒特性を特徴づける比表面積はその影響を受けないことである。

【0040】

粉碎強度が高い、かかる炭化物フォームは断片の積み重ねの分割された形で触媒の媒体として用いることができる；しかしそれは例えば消音器内で、一枚板の成形品として使用するのにとくによく適している；それを従来の方法で所望の触媒層で被覆するだけでよい。

【0041】

本発明のフォームのこれらの力学特性のためにそれは、単純な湿式冶金法によってそれを被覆している触媒層の回収のために、および／またはその再利用のために使用後に処理するのにもとくに適したものになる。

10

【0042】

炭化珪素フォームの耐酸化性を向上させるために、この方法を、酸化雰囲気内での、安定化熱処理過程によって完成させることも同様にできる。この処理は残留炭素除去の際に実施することができる；とくに有利にはフォームがドーピング元素を含有するときにそれを実施する。それは通常850と1200℃の間で、5分と24時間の間の時間、あるいは好適には950と1100℃の間で15分と10時間の間で実施され、時間は温度が低いほど長くなる。それによって、酸化珪素は一般的にドーピング元素の酸化物を含んでいるので、酸化珪素またはドーピング元素の少なくとも一つを含有する酸化物の薄膜によってフォームの被覆が得られることになる。

【0043】

20

優れた耐酸化性を得るために、前記ドーピング元素の少なくとも一つを分解可能な塩の溶液の助けによって、例えば、真空下で、フォームを含浸し、塩を分解するために熱処理し、ついで有利には先の安定化処理によって補足して、対応する保護薄膜を得ることもできる。

【0044】

下記の実施例は本発明を説明するものである。

【0045】

実施例1

この実施例は現状技術の方法で得られた炭化珪素のフォームに関するものである。

【0046】

30

この方法はフランス特許第2705340号に記載の種類のものである。

【0047】

直径14cm、高さ8cm、密度0.028の円筒形のポリウレタンフォーム片を、95%のフルフリルアルコールと重縮合触媒の役割を果たす5%のヘキサメチレンテトラミンの中に平均粒子直径が5μmのSi粉末を含む懸濁液によって含浸した。

【0048】

樹脂質量に対する珪素の質量比は0.7である。

【0049】

懸濁によってポリウレタンフォームを含浸した後、前記フォームの重量に対する樹脂の重量比は4.1であり、ポリウレタン質量に対する含浸したフォームの全質量の比は7.8である。

40

【0050】

重合は、45分間5℃/minの速度で250℃まで温度を上昇させ、樹脂の重合のために5分間250℃に維持して実施した。

【0051】

これらの条件でこの樹脂のガラス転位温度(T_g)は118℃である。

つぎに、1℃/minの速度でArの雰囲気下で、250から1000℃に温度を上昇させて炭化を実施した。

【0052】

続いて熱処理を実施するために3℃/minの速度で1350℃まで温度を上昇させ、や

50

はり不活性雰囲気下で1350℃の温度を2時間維持した。

【0053】

得られた炭化物フォームはつぎに純粋空気で800℃で処理し、残留炭素を破壊した。

【0054】

比表面積BETはこのとき10.8m²/g、硬度試験で測定した粉砕強度は0.08MPaである。

【0055】

実施例2

この実施例は本発明を説明するものである。

【0056】

実施例1と同一のポリウレタンフォーム片に基づく。

【0057】

フォームの含浸懸濁液には、5%の網状化触媒（ヘキサメチレンテトラミン）を加えたフルフリルアルコール内の、平均粒子直径が5μmのSi粉末を使用した。

【0058】

樹脂質量に対するSiの質量比は0.7である。

一方、ポリウレタンの質量に対する、含浸したフォームの質量比は16である。

【0059】

不完全重合は5℃/minの温度上昇速度で、含浸したフォームを200℃に上昇させて実施した。

【0060】

時間は35分を超えなかった。

Tgの値は103℃である。

【0061】

硬化した生成物をつぎに3℃/minの速度で1200℃に温度を上昇させたArの雰囲気下で炉に導入して、炭化を実施した。

【0062】

続いて熱処理を実施するために同じ条件で1350℃まで温度を上昇させ、最終温度で2時間維持して珪素を気化させた。

【0063】

Siの炭化物フォームの形の部品の比表面積BETは11.2m²/g、粉砕強度は0.6MPaなので、消音器の触媒として使用するために触媒を含浸するのにとくに適している。

【0064】

実施例3

この実施例は本発明による、添加剤による炭化物フォームの獲得を説明するものである。

【0065】

当初のポリウレタンフォームは網状化触媒を加えたフルフリルアルコール内にSiが含まれる、実施例2と同じ懸濁液で含浸した；ただし、最終SiCの重量に対してAlが（重量で）0.75%になるような比率で硝酸アルミニウム一水化物を添加した。

【0066】

熱処理は実施例2のそれと同様である。

【0067】

得られたSiCフォームの比表面積は11.7m²/gで、実施例2のそれと同じ程度である；他方、粉砕強度は0.9MPaでさらにかなり高い。

【0068】

SiCフォーム片は2つの断片に分離した。その一方は空気の下で2時間の間1000℃で安定化処理にかけた；他方で、両者ともつぎに5時間の間1100℃で空気に暴露して酸化に対する耐性を試験した。

【0069】

10

20

30

40

50

非安定化断片の重量増加は 9.3 %、一方、安定化断片は 1.6 %である。
比較として、ドーピングしていない同じフォーム（実施例 2）は、同じ条件で、非安定化のときの重量増加は 15.8 %、安定化したときは 6.7 %である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 4 B 38/00 (2006.01) C 0 4 B 38/00 3 0 4 A

審査官 牟田 博一

(56)参考文献 特開昭62-045344 (JP, A)
特開平09-118566 (JP, A)
特開平09-071466 (JP, A)
特開平08-026848 (JP, A)
特開平05-319950 (JP, A)
特開昭62-041777 (JP, A)
特開平06-321653 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 21/00~38/74
C04B 35/565、573
C04B 38/00