



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108367225 A

(43)申请公布日 2018.08.03

(21)申请号 201680072638.3

(22)申请日 2016.12.07

(30)优先权数据

62/265,219 2015.12.09 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.06.11

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/065422 2016.12.07

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/100345 EN 2017.06.15

(71)申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72)发明人 R·S·英格拉姆-奥古米

L·F·T·柯徽 C·L·克尔

D·J·圣朱利安 D·R·温

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 高宏伟 乐洪咏

(51)Int.Cl.

B01D 46/24(2006.01)

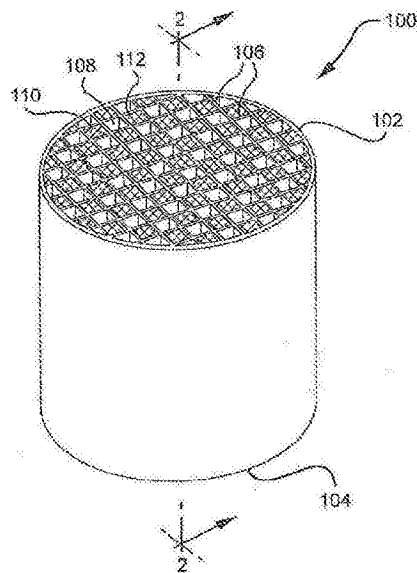
权利要求书2页 说明书13页 附图7页

(54)发明名称

多孔陶瓷组合物、过滤器和制品

(57)摘要

本公开涉及多孔陶瓷组合物和多孔陶瓷制品,例如蜂窝结构体和多孔陶瓷过滤器。在各种实施方式中,本文公开了一种微粒过滤器,在一些这样的实施方式中,所述微粒过滤器是汽油微粒过滤器(GPF),且适合与汽油发动机一同使用并对其排放物进行处理,而在一些实施方式中,所述微粒过滤器是柴油微粒过滤器(DPF),且适合与柴油发动机一同使用并对其排放物进行处理。



1. 一种微粒过滤器,其包含至少一个多孔陶瓷壁,所述壁包含微结构,所述微结构包含以下性质:

平均主体部分孔隙率 $>55\%$,所述平均主体部分孔隙率利用水银孔隙率测定法测定;

$d_{50}>16\mu\text{m}$;

$d_{90}<37\mu\text{m}$;以及

表面孔隙率在所述壁中点处的主体部分孔隙率的 10% 以内,所述表面孔隙率利用X射线断层摄影术测定。

2. 如权利要求1所述的过滤器,其特征在于,利用水银孔隙率测定法测定的所述平均主体部分孔隙率在 60% 至 70% 之间,包括端点。

3. 如权利要求1所述的过滤器,其特征在于,利用水银孔隙率测定法测定的所述平均主体部分孔隙率在 60% 至 65% 之间,包括端点。

4. 如权利要求1所述的过滤器,其特征在于,利用水银孔隙率测定法测定的所述平均主体部分孔隙率在 65% 至 70% 之间,包括端点。

5. 如权利要求1所述的过滤器,其特征在于, d_{50} 在 $17\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ 之间,包括端点。

6. 如权利要求1所述的过滤器,其特征在于, $d_{90}<35\mu\text{m}$ 。

7. 如权利要求1所述的过滤器,其特征在于, $d_{90}<30\mu\text{m}$ 。

8. 如权利要求1所述的过滤器,其特征在于, d_{90} 在 $25\mu\text{m}$ ~ $37\mu\text{m}$ 之间,包括端点。

9. 如权利要求1所述的过滤器,其特征在于, d_{90} 在 $25\mu\text{m}$ ~ $35\mu\text{m}$ 之间,包括端点。

10. 如权利要求1所述的过滤器,其特征在于, d_{90} 在 $25\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$ 之间,包括端点。

11. 如权利要求1所述的过滤器,其特征在于,利用X射线断层摄影术测定的所述表面孔隙率在所述壁中点处的主体部分孔隙率的 5% 以内。

12. 如权利要求1所述的过滤器,其特征在于,利用X射线断层摄影术测定的所述表面孔隙率与所述壁中点处的主体部分孔隙率相差小于 10% 。

13. 如权利要求1所述的过滤器,其特征在于,利用X射线断层摄影术测定的所述表面孔隙率与所述壁中点处的主体部分孔隙率相差小于 5% 。

14. 如权利要求1所述的过滤器,其特征在于,所述微结构的 $d_{10}>10\mu\text{m}$ 。

15. 如权利要求1所述的过滤器,其特征在于,所述微结构的 $d_{10}>11\mu\text{m}$ 。

16. 如权利要求1所述的过滤器,其特征在于,所述微结构的 $d_{10}>12\mu\text{m}$ 。

17. 如权利要求1所述的过滤器,其特征在于,所述过滤器还包含至少局部设置在所述壁中的衬涂层材料。

18. 如权利要求17所述的过滤器,其特征在于,所述衬涂层材料包含三元催化剂TWC材料、SCR材料或它们的组合。

19. 如权利要求17所述的过滤器,其特征在于,所述负载有衬涂层的过滤器的CTE在未涂覆的多孔陶瓷壁的 10% 或 5% 之内。

20. 如权利要求17所述的过滤器,其特征在于,所述衬涂层材料具有 $>30\text{g}/1$ 的衬涂层负载量。

21. 如权利要求17所述的过滤器,其特征在于,所述衬涂层材料具有 $>50\text{g}/1$ 的衬涂层负载量。

22. 如权利要求17所述的过滤器,其特征在于,所述衬涂层材料具有 $>75\text{g}/1$ 的衬涂层

负载量。

23. 如权利要求17所述的过滤器,其特征在于,所述衬涂层材料具有30g/1至120g/1之间的衬涂层负载量。

24. 如权利要求17所述的过滤器,其特征在于,所述衬涂层材料具有50g/1至120g/1之间的衬涂层负载量。

25. 如权利要求17所述的过滤器,其特征在于,所述衬涂层材料具有75g/1至120g/1之间的衬涂层负载量。

26. 如权利要求17所述的过滤器,其特征在于,基本上全部的所述衬涂层材料设置在所述多孔陶瓷壁的表面下方。

27. 如权利要求1所述的过滤器,其特征在于,所述多孔陶瓷壁的 $(d_{50}-d_{10})/d_{50} < 0.40$ 。

28. 如权利要求1所述的过滤器,其特征在于,所述多孔陶瓷壁的 $(d_{90}-d_{50})/d_{50} < 1.15$ 。

29. 如权利要求1所述的过滤器,其特征在于,所述多孔陶瓷壁的壁厚 $> 40\mu\text{m}$ 。

30. 如权利要求1所述的过滤器,其特征在于,所述过滤器包含多个多孔陶瓷壁。

31. 如权利要求1所述的过滤器,其特征在于,所述过滤器包含多个交叉的多孔陶瓷壁。

32. 如权利要求1所述的过滤器,其特征在于,所述过滤器包含多孔陶瓷壁的矩阵。

33. 如权利要求1所述的过滤器,其特征在于,所述过滤器包含多孔陶瓷壁的蜂窝矩阵。

34. 如权利要求1所述的过滤器,其特征在于,所述过滤器是用于汽油发动机排放物的汽油微粒过滤器。

多孔陶瓷组合物、过滤器和制品

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2015年12月9日提交的序列号为62/265219的美国临时申请的优先权，本文以该申请的内容为基础并通过参考将其全部结合入本文。

[0003] 背景

[0004] 领域

[0005] 本说明书总体上涉及多孔陶瓷材料和多孔陶瓷制品，这些多孔陶瓷制品包含主体，所述主体包含蜂窝结构，所述多孔陶瓷制品例如为包含被封堵的蜂窝结构体的多孔陶瓷过滤器。

背景技术

[0006] 对燃油效率更高的汽油车的需要已导致贫燃汽油直喷 (GDI) 技术的快速发展，因为这种技术相对于多点喷射发动机具有更高的功率和更低的油耗。然而，GDI发动机在运行中会产生很细的烟炱。公路驾驶环境的变化会对减少颗粒数量 (PN) 提出更多挑战。

[0007] 因此，需要减轻诸如GDI发动机车辆这样的车辆的污染，包括从发动机排放物中捕获或除去这些细颗粒的手段。

[0008] 概述

[0009] 本公开涉及多孔陶瓷组合物和多孔陶瓷制品，例如蜂窝结构体和多孔陶瓷过滤器。在各种实施方式中，本文公开了一种微粒过滤器，在一些实施方式中，所述微粒过滤器适合作为汽油微粒过滤器 (GPF)，且适合与汽油发动机一同使用并对其排放物进行处理，而在一些实施方式中，所述微粒过滤器是柴油微粒过滤器 (DPF)，且适合与柴油发动机一同使用并对其排放物进行处理。

[0010] 在一些实施方式中，本文所公开的GPF具有孔隙率、孔径和表面孔隙率，且在一些这样的实施方式中，其它性质和/或特征也适用于汽油排放微粒的除去中。例如，本文所公开的一些实施方式展现出低压降，这可体现在燃油经济性相比于现有的高孔隙率组合物的提高，其中，更低的压降可通过以下各项中的一项或更多项提供：更少的细孔（例如具有高d10的孔径分布），这能够改善涂覆过后的压降；高的近表面孔隙率，这能够增加壁的渗透性和可涂覆性；低的d50和/或低的d90，这能够改善过滤效率；窄的孔径分布，这能够使从空白状态至涂覆状态的压降的增大最小化，从而过滤器可提供更多衬涂层 (washcoat) 容量；足够进行封装的更高的等静压强度。

[0011] 在以下的详细描述中给出了本公开的附加特征和优点，通过所作的描述，其中的部分特征和优点对于本领域的技术人员而言是显而易见的，或者通过实施包括以下详细描述、权利要求书以及附图在内的本文所描述的实施方式而被认识。

[0012] 应理解，前面的一般性描述和以下的详细描述都描述了各种实施方式且都旨在提供用于理解所要求保护的题目的性质和特性的总体评述或框架。包括的附图提供了对各种实施方式的进一步理解，附图并入本说明书中并构成说明书的一部分。附图例示了本文所描述的各种实施方式，且与描述一起用于解释所要求保护的题目的原理和操作。

[0013] 附图的简要说明

[0014] 图1示意性地图示了本文所公开的一种示例性多孔陶瓷材料“A”的孔径分布以及位于其一旁的一种比较材料“B”的孔径分布。

[0015] 图2a和2b分别是由图1的多孔陶瓷材料“A”和比较多孔陶瓷材料“B”制成的多孔陶瓷制品的SEM图像。

[0016] 图3a和3b分别是多孔陶瓷材料“A”和比较多孔陶瓷材料“B”的SEM图像,它们都具有80g/l的TWC衬涂层。

[0017] 图4示意性地图示了由本文所公开的材料“A”制成的微粒过滤器与由比较材料“B”制成的微粒过滤器在空白和涂覆状态下的过滤效率上的差异。

[0018] 图5是显示从由材料“A”制成的微粒过滤器的壁的一端至该壁的另一端的孔隙率的X射线断层摄影图像轨线。

[0019] 图6是显示从由比较材料“B”制成的微粒过滤器的壁的一端至该壁的另一端的孔隙率的X射线断层摄影图像轨线。

[0020] 图7显示了所测得的由材料“A”制成的300/8过滤器以及与之相比较的由材料“B”制成的比较300/8过滤器在涂覆后的压降,其中,各个过滤器涂覆有约80g/l的内部涂层。

[0021] 图8显示了所测得的材料“A”的过滤器以及与之相比较的材料“B”的比较过滤器的空白和涂覆后的压降,它们都包括空白和具有1g/l的烟炱负载量两种情况。

[0022] 图9显示了所测得的分别由组合物1和组合物8制成的微粒过滤器的等静压强度,它们都是本文所公开的,且具有300/8的孔几何构型。

[0023] 图10显示了根据本文所公开的一种实施方式的过滤器(100)形态的陶瓷体的等距示意图。

[0024] 图11显示了图10的过滤器的剖视图。

[0025] 详细描述

[0026] 下面详细描述多孔陶瓷组合物和多孔陶瓷制品的实施方式,例如蜂窝结构体和多孔陶瓷过滤器,示于附图中的那些实施方式。只要可能,在附图中使用相同的附图标记表示相同或相似的构件。

[0027] 如本文所用,除非另有相反特别表述,陶瓷批料混合物中的无机组分的“重量%”“重量百分比”或“以重量百分比计”基于所包含的组分中全部无机物的总重量。本文中将有有机组分特称为基于100%所用无机组分以外的追加添加物。

[0028] 例如,在本文所公开的一些实施方式中,本文所公开的包含孔隙率 $>60\%$ 的堇青石组合物的300cps 8mil(密耳)壁厚的过滤器具有足够的等静压强度以进行封装。本文中断裂模量(MOR)或弯曲强度数值是在室温下利用四点法在多孔试样条(1英寸 \times 1/2英寸 \times 5英寸长)上以平行于蜂窝体制品的轴向的方向测得的。弹性模量数值是在室温下使用声波共振技术同样在多孔条(1英寸 \times 1/2英寸 \times 5英寸长)上以平行于轴向的方向测得,其测量是按照ASTM C1198-01或2006年6月27日提交申请的题为《用于利用共振测量非实心陶瓷材料弹性模量的方法和设备》(Methods and Apparatus For Measuring Elastic Modulus Of Non-Solid Ceramic Materials By Resonance)的系列号为11/823138的共同待审美国专利申请中所描述的方法来进行,其公开内容通过引用纳入本文。

[0029] 在各种实施方式中,本文公开了的一种堇青石组合物,其具有高孔隙率和窄的孔

径分布以及相对较高的近表面孔隙率。例如当应用于过滤器主体(例如包含壁矩阵的蜂窝体结构体)中时,所公开的实施方式能够提供低压降和高过滤效率,且该组合物可具有窄的孔径分布,其中,细的一端的狭窄的孔径分布有助于改善涂覆后的压降,而粗的一端的狭窄的孔径分布有助于提高过滤效率,此外,这些实施方式优选具有与表面下孔隙率相似的近表面孔隙率,这有助于改善可涂覆性和穿过多孔陶瓷材料的流通性。

[0030] 在各种实施方式中,本文所公开的多孔陶瓷壁流式过滤器包含壁,所述壁包含多孔陶瓷材料,所述多孔陶瓷材料具有高孔隙率和窄的孔径分布以及相对较高的近表面孔隙率。本文所公开的实施方式提供了低压降和高过滤效率,且具有窄的孔径部分,其中,细的一端的狭窄的孔径分布有助于改善涂覆后的压降,而粗的一端的狭窄的孔径分布有助于提高过滤效率,此外,这些实施方式优选具有与壁中央的表面孔隙率相似的近表面孔隙率,这有助于改善可涂覆性(例如用催化剂衬涂层进行涂覆)和穿过壁的多孔陶瓷材料的流通性。在各种实施方式中,过滤器主体壁表面处或附近的更高的近表面孔隙率能够降低或减轻壁流式过滤器主体的背压或使其最小化,同时,即使在低中值孔径和紧密的孔分布下仍然能够提供过滤效率。

[0031] 在本文所公开的一个示例性组的实施方式中,一种微粒过滤器包含多孔陶瓷壁,所述多孔陶瓷壁具有63%~67%的总孔隙率、16 μm ~19 μm 的中值孔径 d_{50} (包括端点), $d_f < 0.40$,且近表面的孔隙率在壁中央30%区域的孔隙率的5%以内(不超过5%大于壁中央30%区域的孔隙率且不低于5%小于壁中央30%区域的孔隙率),在一些这样的实施方式中,过滤器具有300cps(每平方英寸孔数)和8密耳壁厚的孔几何构型。

[0032] 在本文所公开的另一个示例性组的实施方式中,一种多孔陶瓷过滤器包含被封堵的壁流式蜂窝过滤器主体,其主要包含堇青石,且具有多个限定多个从主体正面入口端向出口端延伸的孔通道的纵向壁,其中,孔通道中的至少一些被封堵,例如在入口端处或在出口端处、在入口端与出口端之间、或它们的组合处进行封堵,其中,这些壁具有窄的孔径部分,例如通过以下性质所描述的孔径分布:(a)高 d_{10} (这能够提供衬涂层涂覆后的低背压),例如, $d_{10} > 9\mu\text{m}$,优选 $> 10\mu\text{m}$,更优选 > 11 ,或者更优选 $> 12\mu\text{m}$;(b) $d_{50} > 15\mu\text{m}$ 且 $< 20\mu\text{m}$,在一些实施方式中 $> 16\mu\text{m}$ 且 $< 19\mu\text{m}$,且在另一种实施方式中 $> 16.5\mu\text{m}$ 且 $< 18.5\mu\text{m}$;(c)低 d_{90} ,这能够提供增强的过滤效率,其中, $d_{90} < 38\mu\text{m}$,优选 $< 35\mu\text{m}$,更优选 $< 32\mu\text{m}$,且甚至更优选 $< 29\mu\text{m}$;以及(d)高孔隙率,例如 $< 55\%$,在一些实施方式中在60%与70%之间,在一些实施方式中在62%至68%之间,且在一些实施方式中在63%与67%之间,且在另一些实施方式中具有67%至75%的孔隙率。在一些实施方式中,壁的 d_{90} 在25 μm 至38 μm 之间,包括端点,且在一些这样的实施方式中在25 μm 至35 μm 之间,包括端点,且在另一些实施方式中在30 μm 至33 μm 之间,包括端点。

[0033] 在本文所公开的实施方式中,陶瓷材料的孔径分布具有分布低的一端,其由 d 因子, $d_f = (d_{50} - d_{10}) / d_{50}$ 来表征或测量,其中,优选 $d_f < 0.50$,更优选 < 0.45 ,甚至更优选 < 0.40 ,且在一些实施方式中 < 0.35 ,通过低的 d 因子,这种窄分布能够帮助在涂覆催化剂时提供改善的压降。此外,在本文所公开的实施方式中,孔分布的粗尾由分布的宽度来表征或测量, $d_b = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$,其中 d_b 优选小于约1.15,更优选 < 1.0 ,在一些实施方式中 < 0.9 或在一些实施方式中 < 0.8 ,这种粗尾能够有助于影响过滤效率,且在一些实施方式中,其有利地提供窄的总孔分布。

[0034] 在各种组的实施方式中,本文公开了微粒过滤器,在一些这样的实施方式中,微粒过滤器是汽油微粒过滤器,而在一些实施方式中,微粒过滤器是柴油微粒过滤器。在一些这样的实施方式中,微粒过滤器是GPF,其具有:(a)孔的几何构型:190至320(包括端点)孔每平方英寸(cps)和6至12密耳的孔壁厚,包括端点;(b)壁的孔隙率 $>62\%$,或在一些实施方式中 $>63\%$;(c)MOR $>150\text{psi}$,优选 $>165\text{psi}$,更优选 $>180\text{psi}$,以及甚至更优选 $>195\text{psi}$,且在各种实施方式中MOR足够大以足够允许对经过烧制的部件进行加工或封装;(d)过滤器主体的等静态压缩强度(ISO)使得ISO >10 巴,或 >10.5 巴,或优选 >12 巴,或甚至更优选 >15 巴,且在各种实施方式中,ISO对于具有刚挤出的表皮的主体而言足够高以提供增强的封装幸存率;以及(e)与壁(或网)中点处的主体部分孔隙率相似的近表面孔隙率,其中,优选从壁表面垂直进入网中至网表面 $15\mu\text{m}$ 以内的任意位置处测得的最小孔隙率是壁或网中间30%的平均孔隙率(“平均中间网孔隙率”)的至少90%(或者不超过10%小于壁或网中间30%的平均孔隙率),更优选为平均中间网孔隙率的至少95%(或不超过5%小于壁或网中间30%的平均孔隙率),所述孔隙率由X射线断层摄影图像测得。在一些实施方式中,最小的近表面孔隙率 $>60\%$,且在一些这样的实施方式中 $>62\%$,以例如实现高效的催化剂涂覆和/或低压降。在一些实施方式中,高的近表面孔隙率能够帮助提供降低的涂覆后背压。

[0035] 表面或近表面孔隙率可利用X射线断层摄影术来测定,这正是本文所使用的技术。我们发现X射线断层摄影术能够在壁的宽度上,甚至在壁的整体宽度上提供更真实的三维图像。使用X射线断层摄影术辅助发现了能够实现高近表面孔隙率的组合物,该组合物同时也实现了高等静压强度、低背压以及其它本文所述的属性。

[0036] 本文所述的陶瓷体,例如陶瓷蜂窝或陶瓷蜂窝体优选主要呈堇青石相。堇青石相优选通过前体的反应来生产,例如通过反应烧结。

[0037] 我们发现粗前体材料(例如作为批料组分的粗滑石和二氧化硅)可得到良好的强度,但也会导致大孔,这些大孔通常可导致(例如由孔分布 d_{90} 来表征的)孔分布位于粗的一端,超出适用于微粒过滤器(如汽油颗粒过滤器)的范围。我们还发现细二氧化硅可得到 d_{10} 和/或 d_{50} 的数值在微粒过滤器(例如GPF)适用范围以外的孔分布,这可由烧制程序中的改性来补偿。我们还发现高度交联的淀粉(具体而言为窄粒径的高度交联的豌豆和土豆淀粉)能够提供一些最窄的分布,并且具有良好的加工性。通常,使用窄粒径的前体,但更优选的是,使用前体的特定组合来得到尚未知晓的可使用范围内的窄的孔径、足够的等静压强度和表面孔隙率。在本文所公开的各种实施方式中,陶瓷前体材料组分可包含:滑石或滑石的掺混物,所述滑石或滑石掺混物的 d_{p50} 小于约 $30\mu\text{m}$,优选在 $15\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 之间(包括端点),更优选在 $15\mu\text{m}$ 至 $25\mu\text{m}$ 之间(包括端点),甚至优选在 $17\mu\text{m}$ 至 $23\mu\text{m}$ 之间(包括端点),且所述滑石或滑石掺混物的 d_{p90} 小于约 $60\mu\text{m}$,更优选小于约 $50\mu\text{m}$,更优选小于 $45\mu\text{m}$,在一些这样的实施方式中,这些滑石的 d_{p90} 在 $25\mu\text{m}$ 至 $60\mu\text{m}$ 之间(包括端点),且在另一些实施方式中,颗粒的 d_{p90} 在 $35\mu\text{m}$ 至 $45\mu\text{m}$ 之间(包括端点),在一些实施方式中,所用的结晶二氧化硅的颗粒 d_{p50} 在 $20\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 之间(包括端点),更优选在 $25\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 之间(包括端点), d_{p90} 小于约 $60\mu\text{m}$,且粒径分布宽度, $d_{psb} = (d_{p90} - d_{p10}) / d_{p50}$ 小于约2,更优选小于1.6,且甚至更优选在 $1.0\mu\text{m}$ 至 $1.6\mu\text{m}$ 之间,包括端点。在一组实施方式中,使 d_{p50} 约为 $22\mu\text{m}$ 且 d_{p90} 约为 $43\mu\text{m}$ 的滑石掺混物与 d_{p50} 约为 $28\mu\text{m}$ 且 d_{psb} 约为1.51的二氧化硅结合,以生产孔分布和强度适用于诸如GPF这样的颗粒过滤器的制品。

[0038] 我们还发现,批料中dps50更小的二氧化硅颗粒可能无法赋予最终烧制制品以足够的强度,但其能够在最终烧制制品中提供在所需范围内的孔径,虽然可对烧制程序进行调整,而具有更粗分布的二氧化硅颗粒能够提供足够的强度,但会导致孔的d90可大于所需值。在一些实施方式中,我们发现批料中交联豌豆淀粉与具有窄分布的二氧化硅的优选组合能够在烧制的制品中提供足够的强度、表面孔隙率和合适的孔分布。在另一些实施方式中,高度交联的豌豆淀粉与细二氧化硅的组合,或者未清洗的高度交联的土豆淀粉与更细二氧化硅的组合也可用于批料中。在一些实施方式中,可在批料中使用少量细二氧化硅与具有窄颗粒分布的更粗二氧化硅的组合,例如,dps50约为5.3 μm 的细二氧化硅与dsp50约为27.4 μm 的粗二氧化硅的比例为1份细二氧化硅对9份粗二氧化硅的组合,其产生细二氧化硅颗粒与粗二氧化硅颗粒的双峰混合物。尽管无意也无需受限于理论,认为该混合物可特别有利于通过细二氧化硅提供低温反应性,且提供在烧制至高于约1400 $^{\circ}\text{C}$ 的温度时能够增强孔微结构的粗二氧化硅。在各种实施方式中,细二氧化硅和粗二氧化硅的掺混物可用于以下批料:其细二氧化硅含量为0~50重量%,优选为0~30重量%,更优选为5重量%~30重量%,且甚至更优选为5重量%至20重量%。

[0039] 我们还发现,本文所公开的各种实施方式能够提供高强度和低热膨胀系数(CTE),且可能利用细氧化铝和粗氧化铝(例如列明批料原材料组分的表1中的氧化铝A和氧化铝B,其中,细氧化铝的dsp50优选小于1 μm)的掺混物是最容易实现的。

[0040] 表1.

原材料	中值孔径 (μm)
滑石 A	19.8
滑石 B	24.3
氧化铝 A	7.2
氧化铝 B	0.539
氢氧化铝 A	12.2
[0041] 氢氧化铝 B	4.51
高岭土	2.8
石英 A	4.61
石英 B	26.9
石英 C	27.4
石墨 A	40.7
淀粉 A	26.2
淀粉 B	49.7

[0042] 已发现特别有利的是,细氧化铝的量为细比粗的比例以重量计大于1:10且小于约1:1的细比粗比例,优选的细比粗比例在1:7至1:2之间,包括端点。虽然在本文中应用更多或更少的细氧化铝被认为是有用的,但在细氧化铝含量非常高(超过约1:1)的情况下,会更加难以将中值孔径d50和细尾(由d10测定)实现或保持在烧制制品的所需范围内。

[0043] 表3列出了本文所公开的示例性实施方式的物理性质。

[0044]

表3. 示例性实施方式试样的物理性质

	组合物编号										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
%孔隙率	66.7	63.5	54.3	65.4	66	65.4	63.9	66.4	64.8	64.9	65.3
d10 (um)	10.98	11.5	11.08	11.03	10.5	10.98	11.44	9.24	10.8	11.7	11.38
d50 (um)	16.7	17.4	16.7	16.9	17.3	16.7	17.4	17.8	17.1	16.6	18
d90 (um)	33.3	38.6	37.7	36.8	34.7	28.4	38.2	33.2	33.5	30.6	34.7
σ因子	0.34	0.35	0.34	0.35	0.39	0.34	0.34	0.46	0.37	0.39	0.36
MOR (psi)	200.8	179.5	200.9	191.4	178.1	174.3	192.8	202.1	225	188	205.7
涂覆后的MOR (psi)											
CTE室温-800°C (10-7/°C)	11.3	6.5	8.4	9.3	10.6	8.7	8	10.3	10.4	8.4	10.7
涂覆后的CTE室温-800°C (10-7/°C)	11.1							10.1			
室温弹性模量 (Mpsi)	0.239	0.248	0.272	0.242	0.233	0.233	0.258	0.256		0.272	
涂覆后的室温弹性模量 (Mpsi)											
烧制循环 均热T (°C)	1410	1425	1425	1420	1415	1425	1425	1410	1415	1425	1415
烧制循环加热速率 (°C/hr)	35	65	65	40	35	55	65	35	65	55	65

[0045] 表4列出了比较例的批料原材料组分,表5列出了比较例的相应物理性质。

[0046]

表4. 批料组合物混合物-比较例

	组合物编号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
滑石A	7.75	17.35	0	0	38.56	38.87	19.94	39.24	17.35
滑石B	30.99	21.41	41.54	40.6	0	0	19.93	0	21.41
氧化铝A	13.84	13.95	28.03	14.7	12.88	14.52	13.19	13.28	13.95
氧化铝B	0	0	0	0	0	0	6.59	3.32	0
氢氧化铝A	18.6	18.6	0	18.6	12.9	11.47	10.2	15	18.6
氢氧化铝B	0	0	0	0	6.22	5.53	0	0	0
高岭土	13.65	13.39	13.85	11.7	14.9	14.9	14.9	13.7	13.39
石英A	0	0	0	0	14.54	14.71	1.52	0	15.3
石英B	15.17	15.3	15.59	14.4	0	0	0	0	0
石英C	0	0	0	0	0	0	13.73	15.46	0
石英A	16	15	16	0	17.5	0	12.5	12.5	15
淀粉A	0	0	0	0	0	15.8	25.5	22.5	24
淀粉B	26	24	26	0	22.5	0	0	0	0
淀粉C	0	0	0	10	0	0	0	0	0

[0047]

表5. 比较例的物理性质

	组合物编号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
%孔隙率	66	64.9	65	51.1	65.6	54.7	64	63.6	66.4
d10 (um)	10.4	8.2	9.29	10.98	7.3	8.93	9.55	10.85	9.18
d50 (um)	21.4	20.1	20.4	19.5	15.7	13.4	14.6	17.2	15.7
d90 (um)	44.5	41.9	43.2	40.6	32.6	23.6	33.9	32.7	30.2
σ因子	0.52	0.59	0.54	0.44	0.54	0.33	0.35	0.37	0.42
MOR (psi)	254.7	248.3	233.7	248.4	299.4	203.1	159.5	149.7	100
涂覆后的MOR (psi)						216.1			
CTE室温-800°C (10-7/°C)	10.8	9.6	10.7	6	14.3	8.4	6.7	6.6	10
涂覆后的CTE室温-800°C (10-7/°C)	10.8					8.1			
室温弹性模量 (Mpsi)		0.306	0.314	0.393		0.348	0.242		
涂覆后的室温弹性模量 (Mpsi)						0.343			
烧制循环 均热T (°C)	1401	1410	1401	1428	1395	1425	1425	1425	1407
烧制循环升温速率 (°C/hr)	13	20	13	65	35	65	55	50	40

[0048] 在本文所公开的各种实施方式中,我们发现等静压强度与过滤器背压之间的平衡可通过孔密度优选在约180cpsi与320cpsi之间的多孔陶瓷体来实现,尽管低至100cpsi和

高至400cps或甚至500cps的孔密度也在本文构思之内。在这些孔密度下,优选壁厚在5密耳至20密耳之间(包括端点),优选在6密耳至16密耳之间,且在一些实施方式中在6密耳至12密耳之间(包括端点),且在另一些实施方式中在7密耳至10密耳之间(包括端点),且在这些实施方式的一个子组中在7密耳至9密耳之间(包括端点)。在一组实施方式中,多孔陶瓷蜂窝制品的壁厚在约7~9微米之间(包括端点),且主体部分壁孔隙率为63%至67%,孔径分布具有16微米至19微米的孔d50(包括端点),例如当使用本文所公开的前体原材料和烧制时,这能够为GPF应用提供低背压和良好的涂覆后的过滤效率以及足够的强度。

[0049] 在本文所公开的一些实施方式中,多孔陶瓷多孔体具有选择性增厚的外围孔壁,其能够帮助改善该陶瓷制品的等静压强度。

[0050] 在本文所公开的一些实施方式中,多孔陶瓷多孔体具有刚挤出的表皮,即,当形成将要被烧制成多孔陶瓷制品的生坯时,包围交叉壁矩阵的外围壁是与壁同时被挤出的。

[0051] 在本文所公开的一些实施方式中,多孔陶瓷多孔体包含刚挤出的表皮和选择性增厚的外围孔壁,在一些这种实施方式中,等静压强度大于10巴,在一些实施方式中>10.5巴,在一些实施方式中>12巴,且在另一些实施方式中>15巴。具有高等静压强度和本文所公开的微结构的多孔蜂窝陶瓷制品的实施方式将会在例如催化性衬涂层处理过程中的耐久性以及能够承载有利量的衬涂层材料上具有优势。

[0052] 在本文所公开的一些实施方式中,微粒过滤器包含过滤器主体,所述过滤器主体包含多个壁,这些壁的壁厚向着过滤器主体的外周增大,在一些这样的实施方式中,壁厚从距离外皮约5个孔处开始增大,且在外皮处达到最大壁厚。外周处壁的增厚能够有助于增大过滤器的等静压强度,一些实施方式显示等静压强度超过了10巴。在一种示例性的实施方式中,微粒过滤器的穿过大部分主体的壁的网络厚度为8密耳,且包含厚度在距离外周5个孔处增大至8.5密耳、在距离外周4个孔处增大至9密耳、在距离外周3个孔处增大至9.5密耳、在距离外周2个孔处增大至10密耳、且在直接毗邻外围表皮的最外侧孔处为10.5密耳的壁。本文中可使用各种几何构型,本例并不旨在限制具有比内侧更厚的壁的孔距离外周的孔的数量。在一组实施方式中,厚度大于微粒过滤器中大部分壁的壁设置在距离外围表皮10孔至2孔之间(包括端点)。在一些实施方式中,第二孔壁增大厚度的增量在约0.2密耳至3密耳的跨度之间(包括端点),且在一些实施方式中在0.3至1.0密耳之间(包括端点)。类似地,从第一增厚壁至外围表皮的壁厚增量可在0密耳至6密耳的范围内,或者在另一些实施方式中在1.5至5密耳的范围内。

[0053] 使用中,微粒过滤器经受频繁且快速的加热和冷却循环,且必须忍受热冲击。对于多孔堇青石主体,CTE与MOR经常是相关的,低于约 $15 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 的CTE数值与包括晶粒取向、孔隙率和微裂纹的可接受的微孔结构相关联。优选更低的CTE数值,以为蜂窝结构提供增强的耐热冲击性。优选地,多孔陶瓷制品的CTE小于 $12 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$,更优选CTE $< 10 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$,且对于未涂覆的陶瓷制品,甚至更优选CTE $< 9 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。在施涂了催化剂衬涂层之后,CTE可升高 $2 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 或 $3 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 或 $5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$,其可导致涂覆后的过滤器的耐热冲击性降低。我们发现,本文所公开的具有上述性质的过滤器在涂覆后相比于空白的未涂覆过滤器材料/主体展现出最小的CTE变化。因此,本文所公开的涂覆后的过滤器的CTE可比空白的未涂覆过滤器小小于 $5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 至比空白的未涂覆过滤器大 $12 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$,优选比空白的未涂覆过滤器小 $4 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 至比空白的未涂覆过滤器大 $12 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$,更优选比空白的未涂

覆过滤器小 $2 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 至比空白的未涂覆过滤器大 $12 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$,且最优选比空白的未涂覆过滤器小 $1 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 至比空白的未涂覆过滤器大 $12 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。尽管无意也无需受限于理论,认为这至少部分是因为网络中的孔微结构是均匀的,且在本文所公开的主体中观察到的微裂纹的程度相对较低。

[0054] 在各种实施方式中,本文所公开的陶瓷制品包含汽油微粒过滤器,其包含很适合 >24 克/升、或在一些实施方式中 >30 克/升、或在一些实施方式中 >50 克/升、或甚至 >75 克/升的催化性衬涂层负载量的表面和近表面孔隙率和体积微结构。本文所述的微结构在与范围在约 24 克/升至 120 克/升的衬涂层负载量结合时够提供足够低的背压和高过滤效率,且在一些实施方式中,当与 30 克/升 ~ 100 克/升的衬涂层水平结合时,或者在另一些实施方式中与 30 克/升 ~ 80 克/升,或者在另一些实施方式中与 30 克/升 ~ 120 克/升的衬涂层水平结合时,本文所述的微结构可能甚至是更加有利的。

[0055] 在各种实施方式中,本文公开了一种汽油微粒过滤器,其展现出适当低的压降性能,且在一些实施方式中足够低以能够取代三元催化剂基材,或者成为不含三元催化剂基材的汽油排放后处理系统中的一部分。GPF包含本文所公开的具有微结构的多孔陶瓷壁,在一些衬涂层负载量 >24 克/升的实施方式中,在一些衬涂层负载量 >30 克/升的实施方式中,在一些衬涂层负载量 >50 克/升的实施方式中,在一些衬涂层负载量 >75 克/升的实施方式中,本文所公开的微结构有助于提供 0.3 克/升至 1.0 克/升烟炱的低烟炱负载压降,该烟炱负载量范围在会频繁除去的烟炱的给定高排放温度和断油事件的汽油应用中特别容易出现。例如,对于相同的背压,低烟炱负载的压降能够允许更高的衬涂层负载容量。由于GPF包含本文所公开的具有窄孔径分布的多孔陶瓷,压降对于该体系中衬涂层负载量相当不敏感。

[0056] 本文所公开的微粒过滤器能够有效地捕获烟炱颗粒。在中等的衬涂层负载量范围,微结构,而不是衬涂层,能够决定过滤性能。在一些实施方式中,本文所公开的制品所包含的微结构在 0.025 克/升烟炱下能够提供 $>80\%$ 过滤效率,在 0.055 克/升烟炱下能够提供 $>95\%$ 的FE。因此,甚至是将很少量的烟炱负载入过滤器内,也能够实现高捕获效率。在一些实施方式中,本文公开了一种经过涂覆的微粒过滤器,其包含约 24 克/升至 120 克/升之间的衬涂层负载量、 $<12 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 的总(衬涂层涂覆后的)CTE、以及在负载 0.025 克/升烟炱下 $>80\%$ 的过滤效率(FE)。

[0057] 在另一个方面中,本文公开一种高孔隙率堇青石材料,其能够为汽油排放应用带来低压降和高过滤效率。在一些实施方式中,通过挤出模头将堇青石成形批料混合物挤出,以形成包含交叉壁矩阵的生坯体,例如蜂窝结构,其中,对该生坯体进行烧制,以形成主要包含堇青石的陶瓷结构,在一些实施方式中,陶瓷壁流式蜂窝过滤器是通过以下方式形成的:将封堵物设置在至少一些通道的一端处,或者设置在至少一些通道的相反端处,或者如此在各个端面上对交替的通道进行封堵。过滤器可设计成例如利用衬涂层涂覆过,但可替代性地作为空白(未涂覆)过滤器使用。优选地,陶瓷结构包含多孔陶瓷材料,其中,那些壁是多孔的,以允许气体流过壁,并且在壁中提供衬涂层容量。优选地,孔隙率 $>60\%$,且中值孔径在约 $16\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 之间。在一种示例性的过滤器中,壁或孔的几何构型为 300cps i和 8 密耳壁厚,以提供快速的催化剂起燃和低压降,虽然壁具有高孔隙率和薄网络厚度,总体上过滤器主体具有足够的机械强度以忍受过滤器主体封装过程中所受的作用力。在一些实施方

式中,这种过滤器主体的断裂模量>180psi。此外,多孔堇青石材料具有 $\leq 10 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 的良好耐热冲击性。在另一些实施方式中,可在过滤效率很高的应用(例如用于具有极高颗粒数量(PN)排放的GDI发动机)中使用更厚的壁,例如8密耳至12密耳。

[0058] 在各种实施方式中,本文所公开的堇青石成形批料混合物通过组合与一种或更多种造孔剂和有机组分相混合的氧化铝、滑石和粘土(作为无机堇青石成形组分)来制备。各种示例性而非限制性的堇青石成形批料混合物示于表1~3中。

[0059] 将无机组分和造孔剂与2%至6%的甲基纤维素粘合剂以及0.5%至1.0%的硬脂酸钠混合。通过向该混合物添加溶剂(这里是水),随后在例如研磨机中进行加工,接着进行活塞式挤出,或通过犁式混合器中进行掺混,随后用双螺杆挤出机进行挤出来生成可挤出的批料(有时也称为增塑的批料)。可通过挤出模头,例如密度为300孔每平方英寸、8密耳壁厚的狭缝模头来挤出该混合物,以形成直径为2"或4.66"的蜂窝体,对其进行干燥,并在一些实施方式中将其烧制至1415°C至1435°C,在该温度下保温8小时至15小时,随后冷却至室温。主晶相成分为>85%的堇青石,次晶相总共<15%,其包括尖晶石、假蓝宝石和莫来石,所述晶相由X射线衍射测量,如本文所用,堇青石主体或堇青石制品等包含大于85%的结晶堇青石。

[0060] 包含高壁渗透性的实施方式优选具有窄的孔径分布,其中 $d_r < 0.40$,且粗端上的 $d_b < 1.15$ 。图1显示了一种位于300cpsl、8密耳壁中的比较性高孔隙率材料与本文所公开的材料的水银孔隙率测定法测定的孔径分布比较图,其中,本文所公开的材料具有比比较性材料更低的 d_{90} 和 d_{50} ,这对于过滤效率是有益的。本文所公开的制品具有比比较性制品显著紧密的分布以及更低的 d_{50} ,从而具有改善的过滤。另外,本文所公开的材料 d_{10} 高于比较性材料,这有助于降低涂覆后过滤器的压降。

[0061] 表2列出了能够生产本文所公开的制品的批料混合物,而表4列出了比较性制品的批料混合物。

[0062]

表2. 批料混合物混合物-示例性实施方式试样

	混合物编号										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
滑石A	17.35	19.94	19.24	29.45	28.47	38.68	29.46	38.56	39.74	19.94	39.15
滑石B	21.41	19.93	19.23	9.82	10.8	0	9.82	0	0	19.93	0
氧化铝A	13.95	13.19	8.24	14.44	15.82	9.18	11.19	12.88	13.28	13.19	12.85
氧化铝B	0	5.59	4.12	2.38	0	4.59	5.59	0	3.32	5.59	3.21
氢氧化铝											
A	18.6	10.2	12.38	15.4	13.09	19.8	15.0	12.9	15	10.2	15
氢氧化铝											
B	0	0	7.42	0	2.31	0	0	6.22	0	0	0
高岭土	13.39	14.9	14.9	12.5	12.5	11.7	13.3	14.9	13.7	14.9	14.9
石英A	15.3	0	0	0	0	0	0	14.54	0	1.52	0
石英B	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
石英C	0	15.25	14.47	16.01	16.01	16.05	15.64	0	15.46	13.73	14.87
石墨A	15	12.5	12.5	17.5	17.5	17.5	12.5	17.5	12.5	12.5	12.5
淀粉A	24	25.5	25.5	22.5	22.5	22.5	25.5	0	22.5	25.5	25.5
淀粉B	0	0	0	0	0	0	0	22.5	0	0	0

[0063] 本文所公开的制品和比较性制品的SEM图像如图2a和2b所示,它们都具有相同的300cpsl、8密耳壁的截面几何构型。本文所公开的制品具有良好的相连性和均匀的微结构,这导致了高壁渗透性和高过滤效率。比较性试样显示出更多数量的更大的孔,这导致更小的过滤效率。Hg孔隙率测定和SEM数据都显示本文所公开的制品具有更紧密的孔径分布,这

种微结构十分适合中等的衬涂层负载量(例如50g/l~100g/l)。图2a和2b还显示本文所公开的制品具有比比较性制品更均匀且相连性良好的微结构,并且,本文所公开的制品中具有更少的粗孔,这与Hg孔隙率测定的结果相关。使用更细的无机材料和造孔剂来实现窄的孔径分布。我们观察到更紧密的分布在空白状态和涂覆后具有相同的优势。图3显示了比较性过滤器和本文所公开的具有代表性的示例性过滤器的截面SEM显微图像,这两者都是在涂覆了80g/l的三元催化(TWC)衬涂层之后的图像,本文所公开的制品在涂覆后保持了相连性良好的微结构,其中,衬涂层填充了整个壁中的孔,改善了尾气接触衬涂层和催化剂的能力,此外,图3中还可看出,涂层在整个壁中更加均匀地填充了本文所公开微结构。

[0064] 优选地,所得到的材料的微结构和/或本文所公开的制品和/或方法即使在使用例如催化衬涂层涂覆后(例如对于经过涂覆的蜂窝结构或蜂窝体)也具有比空白(未涂覆)材料或结构或主体更低的孔隙率和更小的 d_{50} 。结合本文实施方式所公开的相对更小的 d_{50} 和 d_{90} 转化为相对于空白和涂覆状态的比较性制品更高的过滤效率。在使用产生100nm烟炱的商业烟炱产生器和测量在线过滤器上游和下游的颗粒质量和数量的实验室过滤装置上对包含圆柱形主体的微粒过滤器进行测试,所述圆柱形主体包含蜂窝结构,所述蜂窝结构中的通道中的孔被选择性封堵,且所述微粒过滤器的直径为4.66",沿所述通道的轴向长度为6"。利用烟度计和微烟炱传感器来测量颗粒质量,利用CPC和EEPS装置来测定颗粒数量。在稳定状态的室温下在374slpm(标准升每分钟)下进行测试。图4图示了本文所公开的制品在空白和涂覆后的状态下的清洁(例如无烟炱)过滤效率相比于比较性制品改善了约13%~16%。对这两种过滤器涂覆约80g/l的TWC衬涂层。如图4中所示的本公开的示例性实施方式的情况那样,对于本文所公开的GPF,优选地,壁表面处或壁表面附近的孔包含足够大的孔以容纳或甚至完全容纳壁中的衬涂层,但也足够小以捕获汽油微粒物质,即,由诸如GDI发动机这样的汽油发动机产生的微粒物质。

[0065] 优选地,所得到的材料微结构和/或本文所公开的制品和/或方法具有低的细 d_f (例如用以改善涂覆后的压降)以及例如在壁的最外侧10 μ m~20 μ m处的壁表面处的高孔隙率。壁渗透性随着孔隙率的升高而增大,且如果表面处的孔隙率相比于主体部分的孔隙率是低的,则压降将会更高。使用断层摄影术来测量本文所公开的示例性制品和比较性制品的壁的孔隙率。图5显示了示例性制品表面处的孔隙率相比于主体部分的孔隙率有所降低(约4%),从图5中可以看出,本文所公开的制品的主体部分孔隙率数值与表面孔隙率数值相似。对四个壁测量孔隙率,测得的孔隙率在彼此的约1%至2%以内,如表6所示。

[0066] 表6

示例性实施方式	壁 1	壁 2	壁 3	壁 4
[0067] 壁的第一个15 μ m中的最小%孔隙率	62.2	62.7	62.9	62.0
壁的中三分之一中平均%孔隙率	65.4	66.6	66.3	66.3

[0068] 穿过比较性制品的壁测得的孔隙率示于图6中,其中,壁表面处的孔隙率相比于主体部分减小了约11%。另一方面,本公开的示例性制品可通过以下方式生产:使用更细的无机物与更细的窄粒径造孔剂的组合,以得到相比于已知或比较性制品更高的近表面孔隙

率。从图6中可以看出(与图5进行比较),比较性制品在表面处(例如壁的两端)具有比主体部分显著更低的孔隙率。

[0069] 在各种实施方式中,可在本文所公开的多孔陶瓷制品的配方中使用一种或更多种造孔剂。批料混合物可包含高度交联的淀粉造孔剂,例如具有 $<45\mu\text{m}$ 的中值孔径。在一些实施方式中,批料混合物优选包含豌豆淀粉,且可包含高度交联的土豆淀粉以取代豌豆淀粉或额外附加于豌豆淀粉。优选淀粉造孔剂具有窄的粒径分布,因此,通过利用可用于降低或收窄任意淀粉的粒径分布的分类方法,可以使用其它淀粉。可采用其它造孔剂,可单独使用或组合使用,以产生窄的孔分布,例如可在US2007/0119135中找到的那些,其通过引用全文纳入本文。

[0070] 在本文所公开的各种实施方式中,包含多孔陶瓷间隔壁(例如蜂窝结构的壁的交叉矩阵)的制品在一个或多个壁的近表面区域中的孔隙率比接近孔间隔壁中央区域中的孔隙率数值低 $\leq 5\%$ (或不超过低 5%)。

[0071] 在本文所公开的各种实施方式中,材料和制品包含高表面孔隙率的堇青石,并且在堇青石成形批料混合物中使用细无机物(例如二氧化硅和滑石)和粗造孔剂(例如高度交联的土豆)来制造的,对所述堇青石成形批料混合物进行挤出、干燥和烧制,形成多孔堇青石材料或制品。

[0072] 在本文所公开的各种实施方式中,微粒过滤器带来了高过滤效率并且保持了低压降,如压降测试所示。在实验室装置上,在 210scfm (标准立方英尺每分钟)和室温下测量压降。以一系列高达 210scfm 的流速将人造烟炱Printex-U引入过滤器中。为了对压降响应进行比较,对各自具有 300cpsi 、8密耳孔结构构型的本文所公开的过滤器和比较性过滤器涂覆 80g/l 的衬涂层。

[0073] 图7显示了 210scfm 下背压响应随烟炱负载量的变化情况,其中,本文所公开的过滤器在清洁和烟炱负载状态下都提供具有优势的涂覆后压降,从图中可看出,烟炱负载时,压降有一个较浅的增大,我们认为这是由于其窄的孔径分布所致,特别是由于其更高的 d_{10} 所致。即,本文所公开的过滤器比比较性过滤器具有更低的清洁和烟炱负载压降,认为这是由于将更高的 d_{10} 与更低的表面至主体部分的孔隙率差异相结合而导致的。使用中,可能存在一些排放温度(例如汽油发动机排放温度)没有高到足以氧化烟炱的情况,因此需要低压降来保持发动机性能。

[0074] 在本文所公开的各种实施方式中,相比于比较性过滤器,微粒过滤器对于诸如催化性衬涂层这样的涂层也更加不敏感,如图8所示。因此,本文所公开的过滤器的多孔陶瓷壁的孔隙中可容纳更多的涂层,且同时实现相似或甚至相同水平的压降,这在一些实施方式中可能是由于本文所公开的材料/制品的高表面孔隙率和窄的孔径分布的结合所导致的。

[0075] 在本文所公开的各种实施方式中,提供高孔隙率堇青石材料,以为诸如汽油排放应用带来低压降和高过滤效率。可挤出批料混合物材料,随后进行烧制和封堵,形成交替的通道在各个端面上被封堵的陶瓷壁流式蜂窝过滤器。陶瓷材料可用于涂覆过的应用中,但也可用作空白的过滤器。蜂窝结构的壁是多孔的,以允许气体流动穿过壁,且在一些实施方式中,在壁中提供衬涂层容量。优选地,主体部分的孔隙率 $>60\%$,且中值孔径在约 $16\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 之间。一种示例性的孔几何构型是 300cpsi 和8密耳壁厚,以提供快速的催化剂起燃和

低压降。在这些实施方式中,虽然该材料具有高孔隙率和薄的网络壁厚,但其具有足够的机械强度以进行封装。这些实施方式中的断裂模量 $>180\text{psi}$ 。该材料还具有好的耐热冲击性,CTE(25~800C) $\leq 10 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。在一些实施方式中,可为过滤效率很高的应用提供10密耳、11密耳、12密耳或更厚的壁。在各种实施方式中,为用于与GID发动机一起在极高PN排放下工作的GPF提供该材料。

[0076] 在本文所公开的各种实施方式中,通过使混合有造孔剂和有机组分的氧化铝、滑石和粘土(用于形成堇青石)结合来制造材料和/或制品。表1~3中作为示例显示了用于形成堇青石的一些批料混合物,但并不限于表中所列的那些。在一些实施方式中,将无机组分和造孔剂与2%至6%的甲基纤维素粘合剂以及0.5%至1.0%的硬脂酸钠混合。通过向该混合物添加水,随后在混合器中进行加工,接着进行活塞式挤出,或通过犁式混合器中进行掺混,随后用双螺杆挤出机进行挤出来生成增塑批料。可通过密度为300孔每平方英寸、8密耳壁厚的狭缝模头来挤出该混合物,以形成在一些例子中直径为2"或4.66"的蜂窝体,对其进行干燥,并将其烧制至1415°C至1435°C,在该均热温度下保温8小时至15小时,随后冷却至室温。主晶相成分优选为 $>85\%$ 的堇青石,次晶相总共 $<15\%$,其包括尖晶石、假蓝宝石和莫来石,所述晶相由X射线衍射测量。

[0077] 在各种实施方式中,孔径分布是窄的,其中, $d_f < 0.40$,且粗端的 $d_b < 1.15$,以例如实现高壁渗透性。图1显示了一种位于300cps_i、8密耳壁中的比较性高孔隙率材料和本文所公开的材料的水银孔隙率测定法测定的孔径分布,其中,本文所公开的材料具有比比较性材料更低的 d_{90} 和 d_{50} ,这对于过滤效率是有益的。另外,本文所公开的材料材料 d_{10} 高于比较性材料,这能够改善涂覆后过滤器的压降。

[0078] 本公开的实施方式包含可用作汽油微粒过滤器、柴油微粒过滤器和/或催化性材料载体(例如壁流式过滤器或流通式基材)的堇青石陶瓷体。

[0079] 图10中图示了根据一种或更多种本文所示和所述的实施方式的陶瓷体(100)。堇青石陶瓷体(100)通常可具有陶瓷结构(105),所述陶瓷结构(105)包含多个交叉通道壁(115),其限定在入口端(130)与出口端(135)之间沿轴向延伸的平行通道(110)。

[0080] 优选地,该微粒过滤器提供足够高的过滤能力,且优选不会显著增大压降,以例如保持高功率性能。根据汽油减排所要求的催化剂功能性水平,可将汽油微粒过滤器(GPF)紧密偶联至(例如具有涡轮的)发动机,或者置于底盘或车厢下方。对于完全或偏三元催化剂(TWC)功能性应用,高孔隙率主体是需要的。对于空白或稍微涂覆过的应用,较低孔隙率的材料可能是足够的。

[0081] 本文所公开的过滤器,例如GPF,可以是多组件后处理系统中的组件之一,所述多组件后处理系统可包含蜂窝体负载的三元催化剂、NO_x吸收系统和抛光催化剂。在一些实施方式中,该系统可通过以下方式来简化:在一种或更多种组件上合并多项功能,例如通过将24克/升至30克/升的含有贵金属的氧化铝或铈锆氧化物衬涂层施涂至约120克/升蜂窝体上,将三元催化剂置于GPF上。在一些实施方式中,本文所公开的GPF可适合范围在约30克/升至80克/升或甚至30克/升至100克/升的衬涂层,这能够帮助在低背压下提供足够的过滤效率,且其具有等静压强度以在进行封装处理时幸存而不会发生破碎或结构失效。即,在一些实施方式中,本文所公开的GPF可提供低背压、高过滤效率、高封装强度和足够的热耐久性。

[0082] 本领域的技术人员显而易见的是,可以在不偏离要求专利权的主题的精神和范围的情况下,对本文所述的实施方式进行各种修改和变动。因此,本说明书旨在涵盖本文所述的各种实施方式的修改和变化形式,且这些修改和变化形式落入所附权利要求及其等同内容的范围之内。

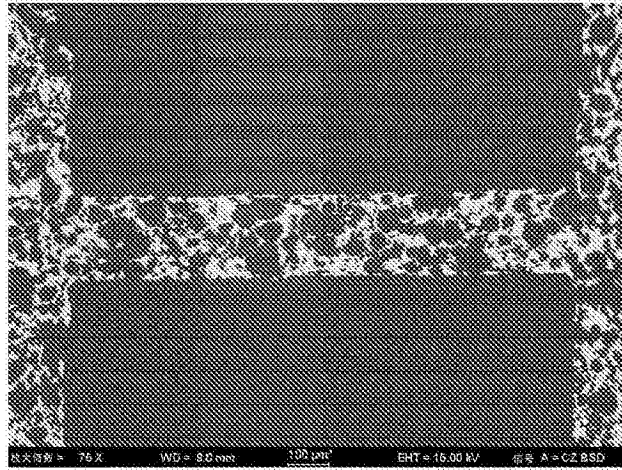


图2 (b)

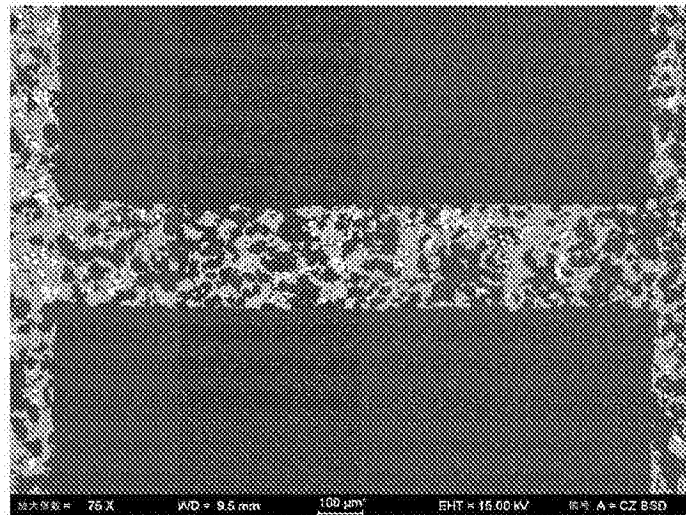


图3 (a)

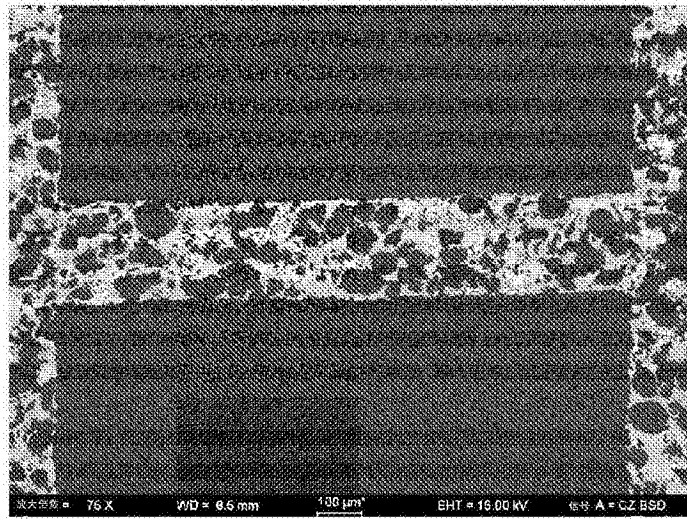


图3 (b)

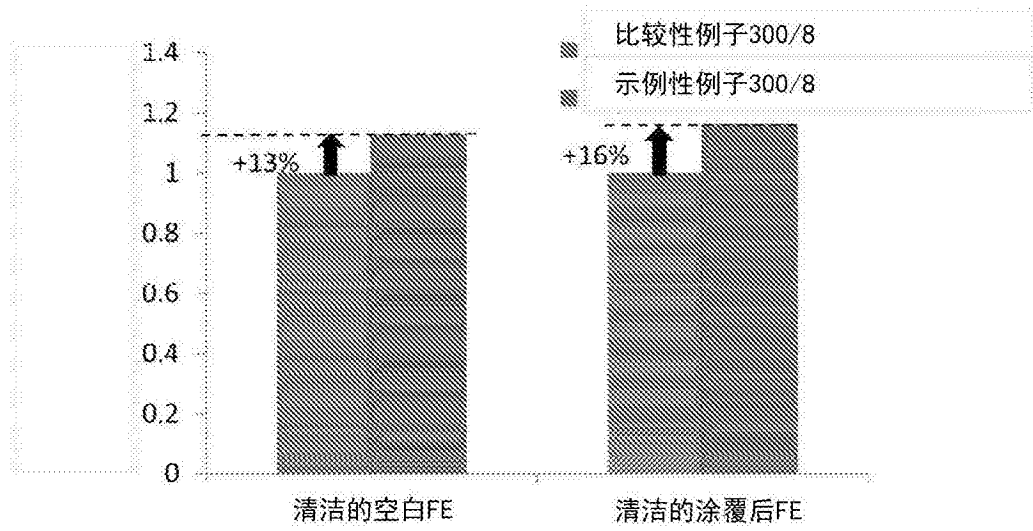


图4

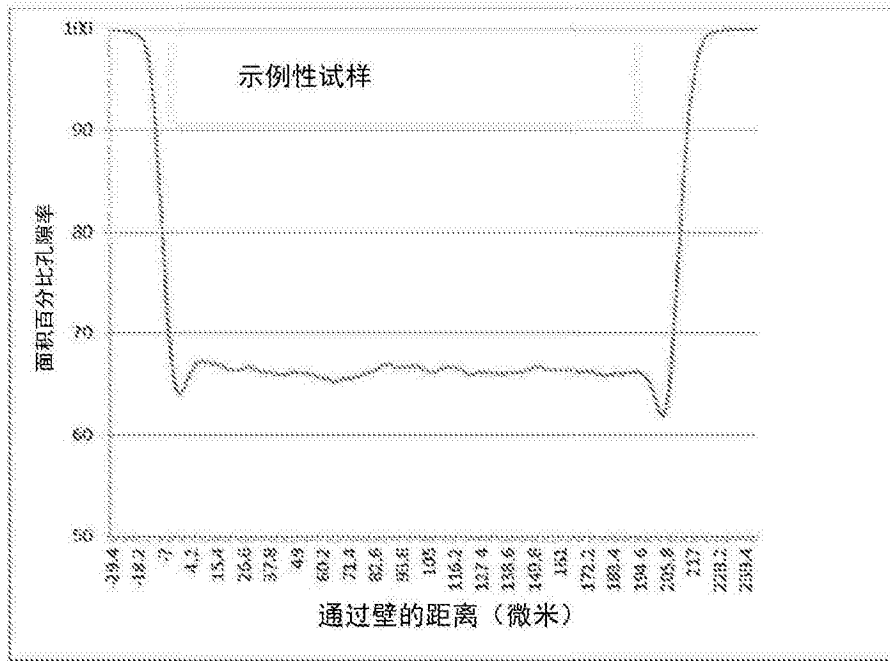


图5

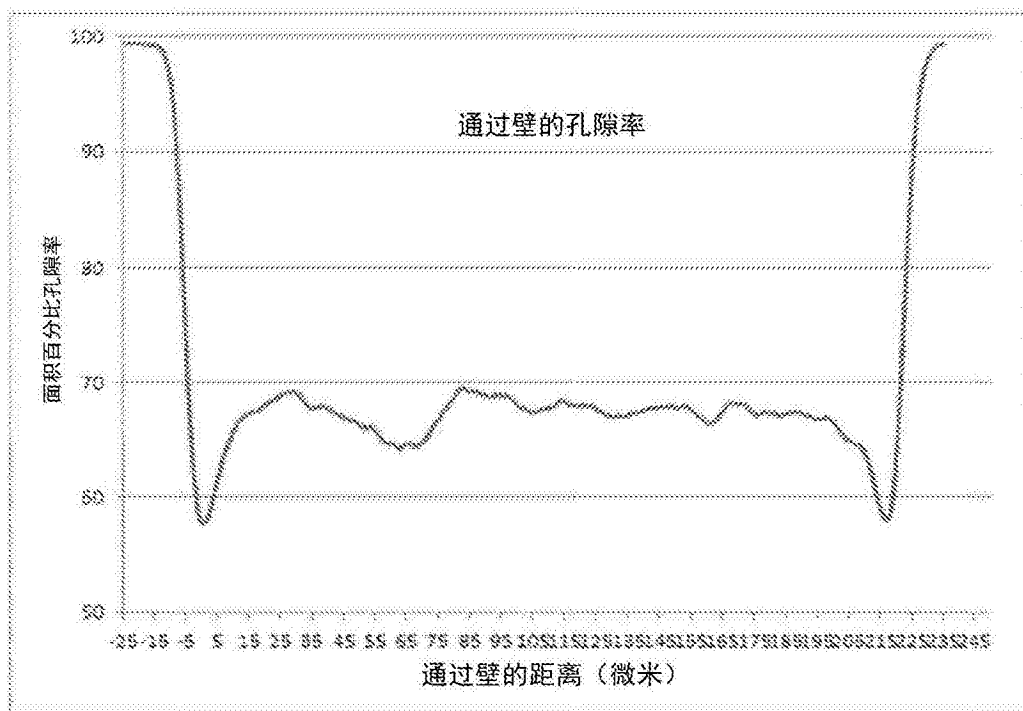


图6

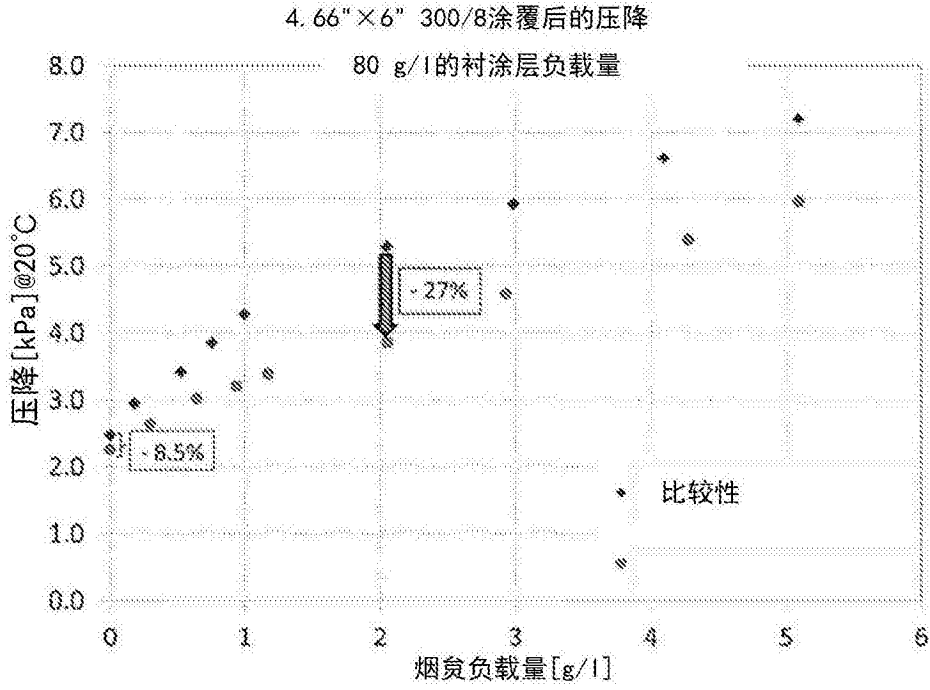


图7

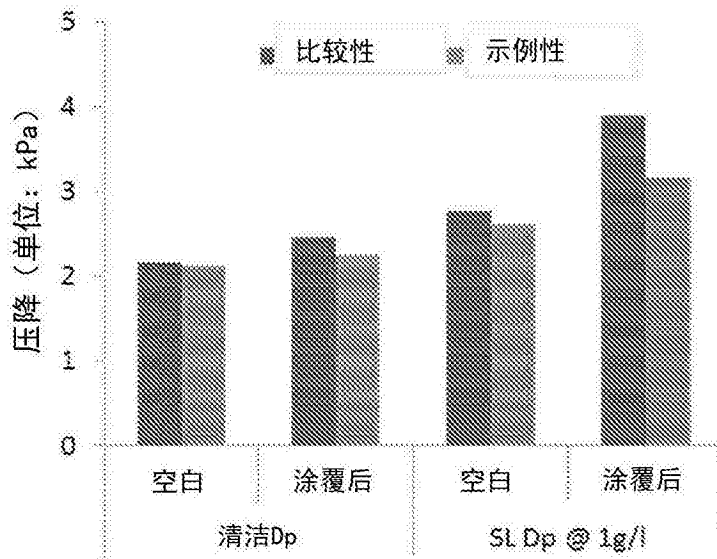


图8

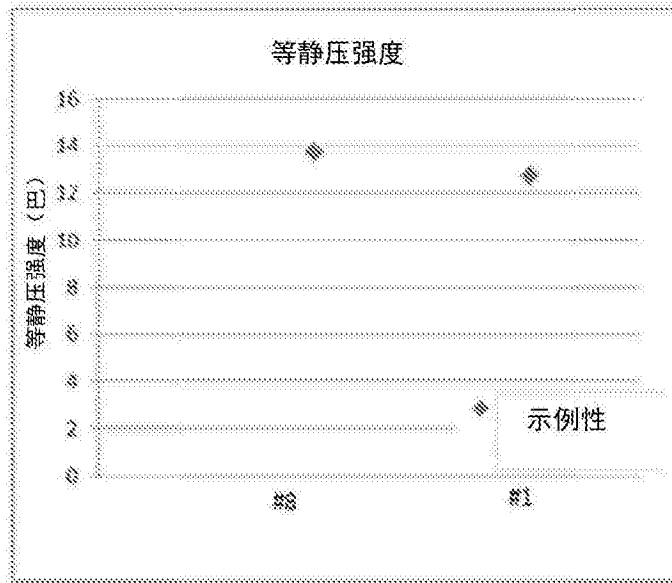


图9

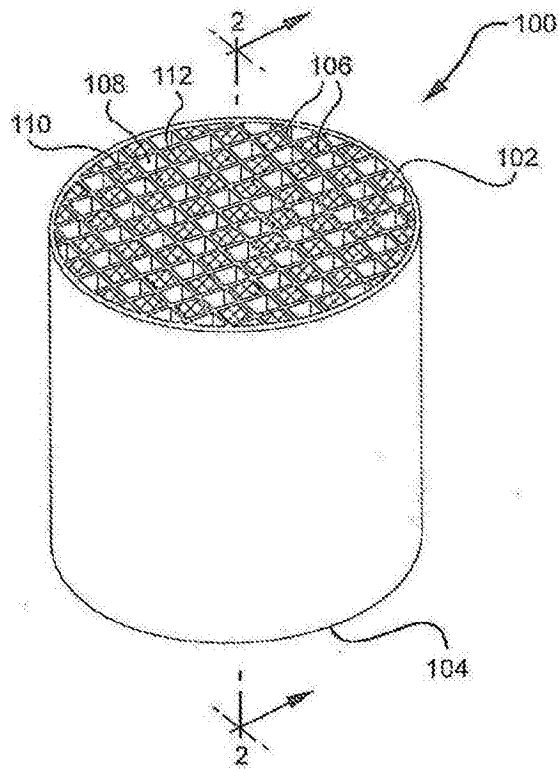


图10

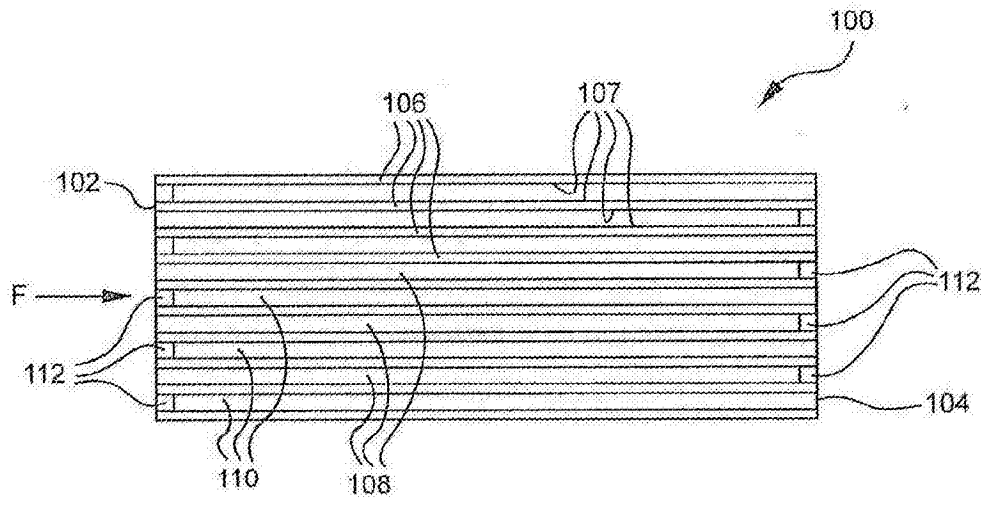


图11