



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102762279 B

(45) 授权公告日 2016.03.02

(21) 申请号 200980153656.4

B01D 71/02(2006.01)

(22) 申请日 2009.11.10

F01N 3/035(2006.01)

(30) 优先权数据

61/118,277 2008.11.26 US

(56) 对比文件

WO 2008/136232 A1, 2008.11.13, 说明书第, 95-99 段, 表 1, 权利要求 1 以及附图 1-3.

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

2011.06.27

FR 2549736 A1, 1985.02.01, 摘要部分.

EP 0277012 A1, 1988.08.03, 权利要求 1-5

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/US2009/063817 2009.11.10

以及附图 1.

JP 特开 2003-053121 A, 2003.02.25, 说明书第 27 段.

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02010/062794 EN 2010.06.03

WO 00/01463 A1, 2000.01.13, 权利要求 1 以及附图 1-7.

(73) 专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

审查员 魏棣

(72) 发明人 C·R·费克特 顾云峰 K·L·豪斯

T·D·凯特查姆 A·奥兹图科

I·M·彼德森 翁建华

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 沙永生

(51) Int. Cl.

B01D 53/22(2006.01)

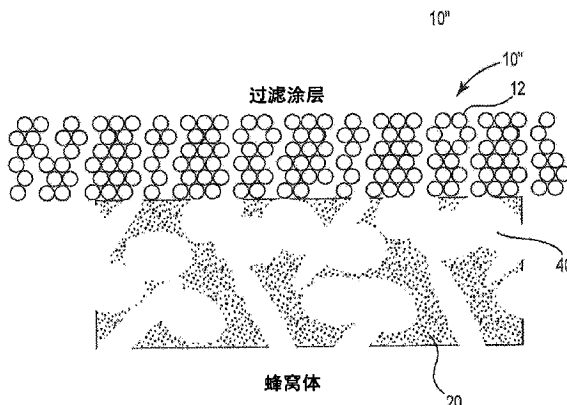
权利要求书1页 说明书9页 附图6页

(54) 发明名称

涂覆的颗粒过滤器和方法

(57) 摘要

本发明提供了一种颗粒过滤器,所述颗粒过滤器包括过滤器主体,所述过滤器主体包括至少一个多孔壁,还包括位于所述壁上的多孔涂层,所述涂层的中值孔径小于 20 微米,涂层孔径偏差小于所述涂层中值孔径的三倍,所述涂层的平均厚度小于 50 微米。还提供了一种制造颗粒过滤器的方法,该方法包括提供过滤器主体,所述主体包括至少一个多孔壁,然后在所述壁上沉积颗粒,所述颗粒的平均粒径约小于 30 微米。



1. 一种颗粒过滤器,其包括:  
过滤器主体,其包括至少一个多孔壁;  
涂覆在所述壁上的多孔涂层,所述涂层的中值孔径为 0.3-3.0 微米,涂层孔径偏差小于所述涂层中值孔径的 2 倍,所述涂层的平均厚度小于 50 微米,  
其中,所述壁的中值孔径比涂层的中值孔径大一个数量级。
2. 如权利要求 1 所述的颗粒过滤器,其特征在于,所述壁的中值孔径大于 5 微米。
3. 如权利要求 1 所述的颗粒过滤器,其特征在于,所述涂层的平均厚度小于 25 微米。
4. 如权利要求 1 所述的颗粒过滤器,其特征在于,所述涂层的总孔隙率大于 40%。
5. 如权利要求 1 所述的颗粒过滤器,其特征在于,所述涂层由陶瓷组成。
6. 如权利要求 1 所述的颗粒过滤器,其特征在于,所述多孔壁由陶瓷组成。
7. 如权利要求 1 所述的颗粒过滤器,其特征在于,所述涂层包含没有在壁中发现的化合物。
8. 一种制造颗粒过滤器的方法,该方法包括:  
提供过滤器主体,其包括至少一个多孔壁;  
在所述壁上沉积球形颗粒,所述颗粒的平均粒径小于 30 微米,  
其中,在所述壁上涂覆多孔涂层,所述涂层的中值孔径为 0.3-3.0 微米,涂层孔径偏差小于所述涂层中值孔径的 2 倍,所述涂层的平均厚度小于 50 微米,  
其中,所述壁的中值孔径比涂层的中值孔径大一个数量级。
9. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于,所述颗粒基本是单分散的。
10. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于,所述过滤器主体由一种或多种氧化物组成。
11. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于,所述颗粒被充分地沉积在壁上,从而在壁的至少一部分上形成涂层。
12. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于,所述颗粒包含非短效材料和短效材料。
13. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于,所述颗粒包括由非短效材料组成的非短效颗粒以及由短效材料组成的短效颗粒,其中短效颗粒被第一载体流体流携带,所述第一载体流体流通过壁,所述壁将短效颗粒与第一载体流体流分离,所述非短效颗粒被第二载体流体流携带,所述第二载体流体流通过壁,所述壁将非短效颗粒与第二载体流体流分离,从而形成由短效材料和非短效材料组成的涂层。

## 涂覆的颗粒过滤器和方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于 2008 年 11 月 26 日提交的美国申请第 61/118, 277 号的优先权。

### 技术领域

[0003] 本发明一般涉及颗粒过滤器及其制造方法, 更具体来说涉及多孔陶瓷颗粒过滤器, 例如用于发动机废气后处理的多孔陶瓷颗粒过滤器。

### 背景技术

[0004] 柴油发动机和汽油直接注入 (GDI) 发动机向废气流中排放颗粒, 人们希望从废气流除去这些颗粒。

[0005] 发明概述

[0006] 在一个方面, 本发明揭示了一种颗粒过滤器, 其包括过滤器主体, 所述过滤器主体包括至少一个多孔壁, 还包括位于所述壁上的多孔涂层 (或薄膜或层), 所述涂层的中值孔径小于 20 微米, 涂层孔径偏差小于所述涂层中值孔径的三倍, 所述涂层的平均厚度小于 50 微米。

[0007] 在另一个方面, 本发明揭示了一种制造颗粒过滤器的方法, 该方法包括提供过滤器主体, 所述主体包括至少一个多孔壁, 然后在所述壁上沉积颗粒, 所述颗粒的平均粒径约小于 30 微米。

[0008] 在以下的详细描述中提出了本发明的附加特征和优点, 其中的部分特征和优点对本领域的技术人员而言根据所作描述就容易理解, 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述的本发明而被认识。

[0009] 应理解, 前面的一般性描述和以下的详细描述都提出了本发明的实施方式, 用来提供理解要求保护的本发明的性质和特性的总体评述或框架。包括的附图提供了对本发明的进一步的理解, 附图被结合在本说明书中并构成说明书的一部分。附图以图示形式说明了本发明的各种实施方式, 并与说明书一起用来说明本发明的原理和操作。

[0010] 附图简要说明

[0011] 图 1A 显示计算的烟炱颗粒 (通常具有 GDI 汽车发动机产生的尺寸) 的过滤效率随孔径和涂层厚度的变化关系。

[0012] 图 1B 显示计算的过滤器背压随孔径和涂层厚度的变化关系。

[0013] 图 2 显示单独厚度的玻璃片上粒度分布极窄的陶瓷粉末。图中显示了直径约为 5 微米的球形陶瓷粉末的单层。

[0014] 图 3 显示了多孔基材蜂窝体壁上的窄粒度分布陶瓷粉末的涂层的示意图, 在壁内具有短效颗粒。

[0015] 图 4a 显示了多孔基材蜂窝体壁上的具有类似粒度的短效颗粒的窄粒度分布陶瓷粉末的涂层的示意图, 在壁内具有较大的短效颗粒。

[0016] 图 4b 显示了多孔基材蜂窝体壁上的具有类似粒径的多孔颗粒的窄粒度分布陶瓷

粉末的涂层的示意图,已经除去了短效颗粒。

[0017] 图 5a 是通过气溶胶技术制备的窄粒度分布陶瓷粉末的照片。

[0018] 图 5b 是对图 5a 的粉末测得的窄粒度分布图。

[0019] 图 5c 是对图 5a 的窄粒度分布粉末测得的质量分布图。

[0020] 图 6 显示以下对象的表面形貌的 SEM 图:(a) 低微裂的堇青石裸露载体;(b) 低微裂的堇青石载体上的 AA3 氧化铝涂层;以及(c) 低微裂的堇青石载体上的 C701 氧化铝涂层。

[0021] 图 7 显示薄膜氧化铝涂层以及裸露载体的表面形貌的 SEM 图:(a) 低微裂的堇青石裸露载体;(b) 低微裂的堇青石载体上的 AA3 氧化铝涂层;以及(c) 低微裂的堇青石载体上的 C701 氧化铝涂层。

[0022] 图 8 显示在 1380℃ 烧制 2 小时之后的自立式 AA-3 和 C701 氧化铝薄膜的孔径分布,通过水银孔隙率法测得,其中 AA-3 薄膜具有较窄的孔径分布。

[0023] 图 9 显示在进行了不同的预处理干燥历程的低微裂堇青石载体上涂覆的氧化铝薄膜层的 SEM 图:#1 样品:室温下 23 小时;#2 样品:在 60℃ 下 23 小时;#3 样品:室温下 5 小时,然后 60℃ 下 18 小时。

[0024] 发明详述

[0025] 下面详细参考本发明的各种实施方式,这些实施方式的例子在附图中示出。只要有可能,在所有附图中使用相同的附图标记来表示相同或类似的部件。

[0026] 根据本发明,提供了颗粒过滤器和制造所述颗粒过滤器的方法。

[0027] 在一个方面,所述颗粒过滤器包括过滤器主体,所述过滤器主体包括至少一个多孔壁,还包括位于所述壁上的多孔涂层,所述涂层的中值孔径小于 20 微米,涂层孔径偏差小于所述涂层中值孔径的三倍,所述涂层的平均厚度小于 50 微米。

[0028] 在一些所述实施方式中,所述涂层的中值孔径小于或等于 15 微米。在一些所述实施方式中,所述涂层的中值孔径小于或等于 10 微米。在一些所述实施方式中,所述涂层的中值孔径小于或等于 5 微米。在一些所述实施方式中,所述涂层的中值孔径小于或等于 2 微米。在一些所述实施方式中,所述涂层的中值孔径小于或等于 1 微米。在一些实施方式中,所述涂层的中值孔径约为 0.3-10.0 微米。在一些实施方式中,所述涂层的中值孔径约为 0.3-3.0 微米。在一些实施方式中,所述涂层的中值孔径约为 0.5-3.0 微米。在一些实施方式中,所述涂层的中值孔径约为 0.5-2.5 微米。在一些实施方式中,所述涂层的中值孔径约为 1.0-2.0 微米。

[0029] 在一些实施方式中,所述涂层的孔径偏差小于涂层的中值孔径的 2 倍。

[0030] 在一些实施方式中,所述涂层的中值孔径约为 0.3-10.0 微米,所述涂层的孔径偏差小于涂层的中值孔径的 2 倍。

[0031] 在一些实施方式中,所述涂层的中值孔径比壁的中值孔径小大约一个数量级。

[0032] 在一些实施方式中,所述壁的中值孔径比涂层的中值孔径大大约一个数量级。

[0033] 在一些实施方式中,所述壁的中值孔径约大于 5 微米。在一些实施方式中,所述壁的中值孔径约大于 10 微米。在一些实施方式中,所述壁的中值孔径约大于 20 微米。在一些实施方式中,所述壁的中值孔径约大于 50 微米。在一些实施方式中,所述壁的中值孔径约大于 100 微米。

[0034] 在一些实施方式中,所述涂层的平均厚度小于 25 微米。在一些实施方式中,所述涂层的平均厚度小于 15 微米。在一些实施方式中,所述涂层的平均厚度约大于 3 微米且约小于 30 微米。在一些实施方式中,所述涂层的平均厚度约大于 5 微米且约小于 25 微米。

[0035] 在一些实施方式中,所述涂层的平均厚度约大于 3 微米且约小于 15 微米,所述涂层的中值孔径约为 0.3-5.0 微米。

[0036] 在一些实施方式中,所述涂层的平均厚度约大于 3 微米且约小于 15 微米,所述涂层的中值孔径约为 0.5-3.0 微米。

[0037] 在一些实施方式中,所述涂层的平均厚度约大于 3 微米且约小于 15 微米,所述涂层的中值孔径约为 0.5-2.5 微米。

[0038] 在一些实施方式中,所述涂层的总孔隙率大于 40%。在一些实施方式中,所述涂层的总孔隙率约大于 45%。在一些实施方式中,所述涂层的总孔隙率约大于 50%。在一些实施方式中,所述涂层的总孔隙率约大于 55%。在一些实施方式中,所述涂层的总孔隙率约小于 65%。在一些实施方式中,所述涂层的总孔隙率约为 50-60%。

[0039] 在一些实施方式中,所述涂层由陶瓷组成。在一些实施方式中,所述涂层包含至少一种以下的化合物:氧化铝、堇青石、铝硅酸盐、钛酸铝、氧化锆、氧化铝-氧化锆、La-氧化铝、碳化硅、氧化铈、沸石以及它们的组合。

[0040] 在一些实施方式中,所述涂层包含催化剂。所述催化剂可以包含贵金属。在一些实施方式中,所述催化剂包含 W, V, Pt, Rh 或 Pd, 或它们的组合。

[0041] 在一些实施方式中,所述催化剂促进 (a) 一氧化碳的氧化, (b) 烃类的氧化, (c) 氮氧化物的还原, 或者 (d) 炭烟的氧化, 或者 (a), (b), (c) 或 (d) 的组合。

[0042] 在一些实施方式中,所述涂层包含 NO<sub>x</sub> 吸收剂。

[0043] 在一些实施方式中,所述多孔壁由陶瓷组成。所述多孔壁可以由以下化合物组成:氧化铝、堇青石、铝硅酸盐、钛酸铝、氧化锆、氧化铝-氧化锆、La-氧化铝、碳化硅、氧化铈、沸石、氮化硅、或者它们的组合。

[0044] 在一些实施方式中,所述涂层包含在壁中没有发现的化合物。

[0045] 在一些实施方式中,所述过滤器主体包括多个多孔壁,或者多孔壁的矩阵。所述矩阵可以包括交叉的多孔壁。所述矩阵可以限定多个平行的通道,例如蜂窝体结构的形式。所述蜂窝体结构可以限定多个四边形通道,或者多个六边形通道,或者具有其它的横截面形状的通道。

[0046] 在一些实施方式中,至少一部分的涂层存在于多孔壁的孔之内。

[0047] 在一些实施方式中,至少一部分的涂层存在于多孔壁的周边表面上,而不是位于多孔壁的孔之内。

[0048] 在本发明的另一个方面,提供了一种制造颗粒过滤器的方法,该方法包括提供包括至少一个多孔壁的过滤器主体,将颗粒沉积在所述壁上,所述颗粒的平均粒径约小于 30 微米。较佳的是,对沉积的颗粒进行加热。较佳的是,将颗粒沉积在壁上从而足以在壁的至少一部分之上形成涂层,然后对所述涂层进行加热。

[0049] 在一些实施方式中,所述颗粒的平均粒径约小于 20 微米。在一些实施方式中,所述颗粒的平均粒径约小于 15 微米。在一些实施方式中,所述颗粒的平均粒径约小于 10 微米。在一些实施方式中,所述颗粒的平均粒径约小于 5 微米。

[0050] 在一些实施方式中,所述颗粒基本上是单分散的。在一些实施方式中,所述过滤器主体由一种或多种氧化物组成。在一些实施方式中,所述过滤器主体由一种或多种非氧化物组成。在一些实施方式中,所述过滤器主体由陶瓷材料组成。

[0051] 在一些实施方式中,所述颗粒包括非短效颗粒和短效颗粒。在一些实施方式中,所述颗粒包括非短效材料和短效材料。如果使用短效材料或短效颗粒,则所述方法还包括对涂层进行充分的加热,以从壁(即从多孔壁上和/或壁内)除去至少一些短效材料。

[0052] 在一些实施方式中,颗粒被载体流体流携带着流向多孔壁,所述载体流体流通过壁,所述壁将颗粒与载体流体流分离。

[0053] 在一些实施方式中,所述颗粒的平均粒径约小于 10 微米。

[0054] 在一些实施方式中,所述颗粒以气溶胶的形式沉积;颗粒以溶胶/凝胶球体的形式沉积;在一些实施方式中,所述颗粒在沉积到过滤器主体上之前通过加热的气体环境。以气溶胶形式产生的颗粒的中值粒径小于 100 微米,甚至小于 50 微米。在一些实施方式中,当颗粒以气溶胶的形式沉积的时候,气溶胶颗粒在壁附近或壁上原位转化为陶瓷颗粒。

[0055] 在一些实施方式中,所述颗粒包括由非短效材料组成的非短效颗粒以及由短效材料组成的短效颗粒,其中短效颗粒被第一载体流体流携带,所述第一载体流体流通过壁,所述壁将短效颗粒与第一载体流体流分离,所述非短效颗粒被第二载体流体流携带,所述第二载体流体流通过壁,所述壁将非短效颗粒与第二载体流体流分离,从而形成由短效材料和非短效材料组成的涂层。因此,优选对涂层进行充分加热,以从涂层除去至少一些短效材料。在一些实施方式中,在非短效颗粒沉积在壁上之前,将短效颗粒沉积在壁上。在一些实施方式中,所述短效颗粒的中值粒径大于非短效颗粒的平均粒径;在一些实施方式中,所述短效颗粒的中值粒径比非短效颗粒的平均粒径大至少 25%;在一些实施方式中,所述短效颗粒的中值粒径比非短效颗粒的平均粒径大至少 100%;在一些实施方式中,所述短效颗粒的中值粒径比非短效颗粒的平均粒径大至少 300%;在一些实施方式中,至少一些短效颗粒比非短效颗粒的中值粒径大至少 400%。

[0056] 较佳的是,所述非短效颗粒由无机材料组成。

[0057] 所述方法还可以包括,在沉积颗粒之前,用孔填料堵塞壁的至少一部分的至少一些孔,以形成堵塞的区域。

[0058] 在一些实施方式中,所述孔填料由无机材料组成;在一些实施方式中,所述孔填料由聚合物组成;在一些实施方式中,所述孔填料由蛋白质聚集体组成,或者由蛋白质聚合物,例如源自牛奶的那些组成;在其它的实施方式中,所述聚合物是淀粉或合成聚合物。

[0059] 在一些实施方式中,所述堵塞步骤包括用包含孔填料的孔堵塞混合物(可以包括溶液或悬浮液或胶体)润湿壁,所述方法还包括随后对壁进行充分干燥,以形成堵塞的区域。在一些实施方式中,在润湿的过程中,将过滤器主体浸没在孔堵塞混合物中。

[0060] 在一些实施方式中,在润湿之后,在干燥环境中、近似在室温下,对包括所述壁的过滤器主体进行干燥至少 5 小时,在一些实施方式中干燥至少 10 小时,在其它的实施方式中干燥至少 20 小时。

[0061] 在一些实施方式中,在润湿之后,在干燥环境中、在 15-30°C 的温度下,对所述过滤器主体进行干燥至少 5 小时,在一些实施方式中干燥至少 10 小时,在其它的实施方式中干燥至少 20 小时。

[0062] 在一些实施方式中,在润湿之后,在干燥环境中、在大约 20℃ 的温度下,对所述过滤器主体进行干燥至少 5 小时,在一些实施方式中干燥至少 10 小时,在其它的实施方式中干燥至少 20 小时。

[0063] 在一些实施方式中,在润湿之后,在干燥环境中,在约高于 20℃ 且低于 120℃ 的一种或多种温度下,对过滤器主体干燥大于或等于 5 小时且小于或等于 20 小时。

[0064] 在一些实施方式中,在润湿之后,在干燥环境中,在 15-30℃ 的一种或多种温度下,对过滤器主体干燥 4-15 小时,然后在大气中,在 15-120℃ 的一种或多种温度下,干燥大于或等于 5 小时且小于或等于 20 小时。

[0065] 在一些实施方式中,通过用孔堵塞混合物进行浸涂,或者用孔堵塞混合物进行流涂,或者同时采用此两种手段对过滤器主体进行润湿。

[0066] 在一些实施方式中,在用孔堵塞混合物进行润湿之前,对过滤器主体进行清洁。可以在用孔堵塞混合物润湿过滤器主体之前,用流体对过滤器主体进行冲洗,以及 / 或者可以在用孔堵塞混合物润湿之前,用施加作用力的气体对过滤器主体进行冲洗。在一些实施方式中,在用孔堵塞混合物进行润湿之前,用去离子水对过滤器主体进行冲洗。在一些实施方式中,在用孔堵塞混合物润湿之前,所述过滤器主体在高于 100℃ 的温度下,在干燥环境中干燥大于 5 小时。在一些实施方式中,在用孔堵塞混合物润湿之前,所述过滤器主体在高于 100℃ 的温度下,在干燥环境中干燥 5-24 小时。在一些实施方式中,在用孔堵塞混合物润湿之前,所述过滤器主体在大约 120℃ 的温度下,在干燥环境中干燥 5-24 小时。

[0067] 在一些实施方式中,所述沉积颗粒的操作包括使得壁与包含颗粒的液体基涂料混合物接触。在一些实施方式中,所述涂料混合物是水基的。在一些实施方式中,所述涂料混合物包含以下的至少一种:去离子水,  $\alpha$ -氧化铝颗粒,堇青石颗粒,分散剂,粘合剂,消泡剂,成孔剂以及它们的组合。在一些实施方式中,所述颗粒包括以下的至少一种: $\alpha$ -氧化铝颗粒,堇青石颗粒以及它们的组合。

[0068] 在一些实施方式中,在沉积颗粒之后,对过滤器主体进行干燥。在一些实施方式中,在沉积颗粒之后,对过滤器主体进行干燥,然后对过滤器主体进行烧制。在一些实施方式中,干燥环境保持在湿度大于 50%,在一些实施方式中,湿度保持在 50-75%。烧制可以包括例如在 600-700℃ 的炉温下,在受控制的氧气含量下烧掉短效材料(例如蛋白质)。

[0069] 在一些实施方式中,所述过滤器主体在高于 100℃ 的温度下,在干燥环境中,干燥大于 2 小时。在一些实施方式中,所述过滤器主体在 100-150℃ 的温度下,在干燥环境中,干燥 2-8 小时。

[0070] 在一些实施方式中,所述过滤器主体在高于 1150℃ 的温度下,在烧制环境中,烧制大于 0.5 小时。在一些实施方式中,所述过滤器主体在 1150-1380℃ 的温度下,在烧制环境中烧制。在一些实施方式中,所述过滤器主体在 1150-1380℃ 的温度下,在烧制环境中烧制 0.5-5 小时。在一些实施方式中,所述过滤器主体在 1150-1380℃ 的温度下,在烧制环境中,以 0.5-2℃ / 分钟的加热速率烧制 0.5-5 小时。在一些实施方式中,所述过滤器主体在 1150-1380℃ 的温度范围内,在烧制环境中烧制 0.5-5 小时,温度的变化不超过 2℃ / 分钟。

[0071] 在一些实施方式中,所述颗粒在堵塞的区域上形成涂层,所述方法还包括在足以除去至少一些孔填料的温度下对涂层加热足够的时间。

[0072] 多孔陶瓷过滤器上的具有窄尺寸分布孔隙率的涂层可以较薄,但是仍然能够俘获

类似量的颗粒。通过将窄粒度分布的陶瓷粉末用于涂层或者用于涂层的短效“成孔剂”部分,有助于制造所述窄尺寸分布的涂层。气溶胶和流体沉淀法可以制备窄粒度分布 / 单分散粉末。由窄粒度分布粉末制得的所述薄的窄尺寸分布孔隙率涂层可以使得使用包括本文所述的过滤器的废气系统的发动机获得较低的后压和较佳的燃料效率。

[0073] 图 1A 显示了孔隙率为 60% 的示例性 400/6 (400 个孔 / 平方英寸, 6 密耳 (0.006 英寸) 壁厚) 基材的计算的过滤效率随薄膜涂层厚度和涂层孔径的变化关系图。图 1A 显示计算的烟炱颗粒 (通常具有 GDI 汽车发动机产生的尺寸) 的过滤效率随孔径和涂层厚度的变化关系 (A: 95-100% 过滤效率; B: 90-95%; C: 85-90%; D: 80-85%; E: 75-80%; F: 70-75%)。图 1B 显示计算的过滤器后压随孔径和涂层厚度的变化关系 (X: 2-3Log kPa 后压; Y: 1-2Log kPa 后压; Z: 0-1Log kPa 后压), 其中阴影部分 FE 表示过滤效率 > 90%。图 1B 的区域 Z 显示了能够同时获得良好的过滤效率和低后压的薄膜厚度和孔隙率的计算的组合, 其适用于在至少一个实施方式中作为汽油颗粒过滤器 (GPF), 例如用于汽油直接注入发动机排气系统。

[0074] 转让给康宁有限公司 (Corning Incorporated) 的美国专利第 4,871,489 号描述了一种制备极窄粒度分布的陶瓷粉末的方法。极窄粒度分布的粉末, 由特定的气溶胶法得到的具有特定分布的粉末, 或者受控粒度分布粉末的混合物 (其中一些可以是短效的) 可以得到所需的涂层厚度和窄尺寸分布孔隙率。

[0075] 图 2 显示单独厚度的玻璃片上粒度分布极窄的陶瓷粉末。图中显示了直径约为 5 微米的球形陶瓷粉末的涂层。

[0076] 图 3 显示了多孔基材蜂窝体壁 20 上的窄粒度分布陶瓷粉末的涂层 10 的示意图, 在壁内具有短效颗粒 30。短效颗粒 30 可以堵塞蜂窝体 20 内的孔 40, 防止蜂窝体的孔 40 被较小的涂层颗粒 12 填充。

[0077] 图 4a 显示了位于多孔基材蜂窝体壁 20 上的包含类似尺寸的短效颗粒 30' 的窄粒度分布陶瓷粉末的涂层 10' 的示意图 (即陶瓷粉末的粒度与容纳在多孔基材陶瓷蜂窝体壁内的短效颗粒 30' 的粒度类似), 在壁内具有较大的短效颗粒 30''。短效颗粒可以堵塞蜂窝体内的孔 40, 以防蜂窝体的孔被较小的涂层颗粒填充, 可以作为涂层颗粒的一部分, 用来形成具有较大孔隙率的涂层以及具有较大孔径的孔。

[0078] 图 4b 显示了在除去短效颗粒之后, 多孔基材蜂窝体壁 20 上的具有类似粒径的多孔颗粒 12 的窄粒度分布陶瓷粉末的涂层 10'' 的示意图。通过除去短效颗粒, 例如 30, 30', 30'', 在蜂窝体中留下未被填充的孔, 形成具有较大孔隙率的涂层和具有较大孔径的孔 40, 例如与图 3 相比。

[0079] 图 5a 是通过美国专利第 4,871,489 号所述的气溶胶技术制备的窄粒度分布陶瓷粉末的照片。

[0080] 图 5b 是对图 5a 的粉末测得的窄粒度分布图。

[0081] 图 5c 是对图 5a 的窄粒度分布粉末测得的质量分布图。

[0082] 窄粒度分布粉末可以通过若干方法制备, 例如以上关于图 2 和 5 所述的气溶胶法, 与连续“Stober 二氧化硅”法类似的流体沉淀和生长法, 以及对平均粉末的简单粒度分类。对于一些方法, 特别是气溶胶法, 气溶胶颗粒被原位转化为陶瓷颗粒, 所述粉末在形成的时候可以以涂层的形式沉积在蜂窝体上 { 即溶胶 / 凝胶球体 (约等于或小于数十微米) 以气



溶胶的形式流过加热炉}。所述载气流过蜂窝体过滤器,当气溶胶颗粒被从载气滤出的时候,形成涂层。优选所述涂料颗粒不会堵塞蜂窝体的孔。通过使用第二气流,可以在施涂涂层之前,使得较大粒度的一组短效颗粒进入蜂窝体的孔中,以防止蜂窝体的孔被涂层颗粒堵塞,见图 3。

[0083] 为了增大孔隙率,同时保持小的孔径,可以将具有类似尺寸的短效颗粒加入陶瓷粉末涂层中。可以将陶瓷粉末制成高度多孔的,它们也可以作为催化剂载体。已经证明了氧化铝、氧化锆、氧化铝-氧化锆、La-氧化铝可以作为具有窄粒度分布的气溶胶粉末。也可以制备氧化铈。NO<sub>x</sub> 吸收剂、沸石、其他材料也可以以窄粒度分布的陶瓷粉末的形式制得。这些组合物除了用来提供过滤功能以外,还可以用来提供催化功能、储氧功能、NO<sub>x</sub> 俘获功能或烃类俘获功能。

### 实施例

[0084] 在本发明的一组实施方式中,提供了一种在蜂窝体载体上制备薄过滤层的方法,其包括蜂窝体载体,所述载体包括多边形、或六边形或四边形或正方形的通道。所述方法包括用孔填料(例如脱脂牛奶)堵塞载体的孔,在经过预处理的表面上沉积一个无机过滤层,并进行烧制以除去孔填料。我们发现,所得的过滤层的孔径可以比载体的孔径小大约一个数量级。该方法允许在大孔的载体上直接沉积小孔的无机薄膜,相对于常规的多层涂覆步骤,这可以降低成本,还可以改进过滤效率,同时最大程度减小所产生的背压,这是由于小的孔径以及涂层厚度减小带来的。这些实施方式中的方法包括对蜂窝体载体进行预处理,然后进行粉浆浇铸。所述预处理过程包括以下步骤。首先,用去离子水冲洗蜂窝体载体,或者用加压的空气吹扫,以除去任何疏松的颗粒或碎屑。经过洗涤的样品在 120°C 的烘箱内干燥 5-24 小时。第二,通过浸涂法或者流涂技术之类的其他方法,将孔填充材料吸入陶瓷载体的孔内。只有载体的内通道表面与孔填充溶液接触。将载体在溶液中浸没一段时间之后,将载体从溶液取出。改良的载体在室温下干燥 23 小时,或者在低于 120°C 的较高的温度下干燥 5-20 小时,或者先在室温下干燥 5-6 小时,然后在低于 120°C 的较高的温度下干燥 5-20 小时。所述载体可以用来通过粉浆浇铸法涂覆无机薄膜层。

[0085] 所述粉浆浇铸工艺包括粉浆制备,涂覆,干燥和烧制。所述水基粉浆包含去离子水,α-氧化铝颗粒或堇青石颗粒,分散剂,粘合剂和消泡剂。所述成孔剂可以用来增大孔隙率。使用浸涂法对经过预处理的载体进行涂覆。经过涂覆的载体首先在 120°C 干燥 5 小时,然后以 0.5-2°C / 分钟的加热速率,在 1150-1380°C 烧制 0.5-5 小时,对于不同的材料,有各自的烧结温度需求。

[0086] 实施例 1:涂覆在堇青石蜂窝体载体上的过滤薄膜层

[0087] 该实施例举例说明了在多孔堇青石蜂窝体载体上涂覆氧化铝过滤层,在涂覆之前不对载体进行预处理。400/6 低微裂的堇青石蜂窝体载体包括在横截面上均匀分布的正方形通道,孔密度为 400 个孔 / 英寸<sup>2</sup>,壁厚度为 6 密耳(150 微米),得到的 GSA 约为 2750 米<sup>2</sup> / 米<sup>3</sup>。通过水银孔隙率法测得,中值孔径 d<sub>50</sub> 为 9.89 微米, d<sub>95</sub> 为 44.43 微米,总孔隙率为 60.8%。使去离子水通过通道,对载体进行冲洗。所述载体在 120°C 的烘箱中完全干燥过夜。使用具有不同粒度的氧化铝材料(AA-3 和 C701)制备两种固体浓度为 40 重量%的氧化铝粉浆。氧化铝 AA-3(松山化学公司(Sumitomo Chemical Co.))具有窄粒度分布,中值

粒径为 2.7-3.6 微米,而氧化铝 C701 具有宽粒度分布,中值粒径为 6.3 微米。首先将 0.20 克 Tiron(4,5-二氢-1,3-苯二磺酸二钠盐,Fluka)加入装有 123 克去离子水的 150 毫升塑料广口瓶中,然后向其中加入 100 克氧化铝粉末。在振摇大约 1 分钟之后,将所述广口瓶放入冰浴中,超声处理 30 次,每次启动 10 秒,之间关停间隔 30 秒。接下来,将经过处理的粉浆与 31.3 克 20 重量%的 PEG(聚乙二醇,MW = 20,000,Fluka)和 2.30 克 1%的 DC-B 消泡剂乳液溶液(道康宁公司(Dow-Corning))混和。在进行了 15-20 小时的球磨之后,通过细小的筛网将粉浆倒入烧瓶中,然后通过用真空泵进行脱气。通过浸涂法使得氧化铝涂层进入载体的通道之内。浸泡时间为 10 秒。在涂覆之后,除去通道中过量的氧化铝粉浆。在 120℃干燥 2 小时之后,经过涂覆的样品以 1℃/分钟的加热速率,在 1380℃烧制 2 小时。

[0088] 图 6 显示了未涂覆的载体和两个经过涂覆的载体的 SEM 图。图 6(a) 显示载体的一些孔最大为 30 微米,但是中值孔径为 10 微米(水银孔隙率法)。图 6(b) 显示当使用中值粒径约为 3 微米的氧化铝 AA-3 的时候,没有在载体上形成连续的薄膜,这是因为小的氧化铝颗粒会渗入载体的孔之内。图 6(c) 显示当使用具有宽粒度分布的约 6 微米的大氧化铝颗粒 C701 的时候,不会形成连续的薄膜。

[0089] 实施例 2:涂覆在堇青石蜂窝体载体上的过滤薄膜层

[0090] 该实施例具体说明在用脱脂牛奶改良的多孔堇青石蜂窝体载体上涂覆两层氧化铝薄膜。使用与实施例 1 相同的低微裂堇青石载体。涂覆方法也是相同的,区别在于,在粉浆浇铸之前增加了预处理工艺。

[0091] 用 Teflon 带将经过冲洗和干燥的整体料型载体缠绕,浸泡入 Great Value™脱脂牛奶中。在浸泡了 10 秒之后,排去过量的牛奶,在环境条件下干燥 5-6 小时,然后在 60℃干燥 15 小时。在整个干燥过程中,载体保持被缠绕。然后用 40 重量%的氧化铝粉浆 AA-3(与实施例 1 相同)涂覆经过预处理的载体。然后在 120℃干燥,并在 1380℃烧制。再例如,可以用 40 重量%的氧化铝粉浆 C701 对相同的经过预处理的载体进行涂覆,然后干燥并在 1380℃烧制。制得的氧化铝薄膜用 SEM 进行表征。如图 7(a) 和 7(b) 所示,形成平滑而均匀的薄膜。侧薄膜厚度约为 10 微米,而角薄膜更厚。

[0092] 图 8 显示了自立式 AA-3 和 C701 薄膜的孔径分布。这两个薄膜具有 1.1 微米的相同的中值孔径,孔隙率为 47%,而由于窄的粒度分布,AA-3 具有窄的孔径分布,如图 7 所示。

[0093] 实施例 3:涂覆在低微裂载体上的氧化铝薄膜层

[0094] 该实施例举例说明了涂覆在低微裂的堇青石载体上,但是采用不同的预处理干燥历程的氧化铝过滤薄膜。

[0095] 在将低微裂的载体浸泡、然后从 Great Value™脱脂牛奶中取出之后,#1 载体在室温(~20℃)干燥 23 小时,#2 载体在 60℃干燥 23 小时,#3 载体首先在室温干燥 5 小时,然后在 60℃干燥 18 小时。在干燥过程中,所有的载体保持被缠绕。然后三种干燥的载体用相同的 40 重量%的氧化铝 AA-3 粉浆涂覆,然后干燥并在 1380℃烧制 2 小时。

[0096] 图 9 显示制得的氧化铝薄膜涂层的表面形貌的 SEM 图像。涂覆在 #3 载体上并且采用了组合干燥历程的氧化铝薄膜表现出更均匀的表面形貌。从该实施例可以看到,最终氧化铝薄膜涂层的结构会受到用来对裸露载体进行预处理的干燥历程的影响。

[0097] 实施例 4:涂覆在低微裂载体上的堇青石薄膜层

[0098] 该实施例显示了涂覆在低微裂载体上的堇青石过滤薄膜。

[0099] 在此实施例中制备了固体浓度为 40 重量%的堇青石粉浆。首先将 0.10 克 Tiron(4,5-二氢-1,3-苯二磺酸二钠盐, Fluka) 加入装有 61.3 克去离子水的 150 毫升塑料广口瓶中, 然后向其中加入 50 克氧化铝粉末。在振摇大约 1 分钟之后, 将所述广口瓶放入冰浴中, 超声处理 30 次, 每次启动 10 秒, 之间关停间隔 30 秒。接下来, 将经过处理的粉浆与 15.6 克 20 重量%的 PEG(聚乙二醇, MW = 20,000, Fluka) 和 1.4 克 1%的 DC-B 消泡剂乳液溶液(道康宁公司(Dow-Corning))混和。在进行了 15-20 小时的球磨之后, 通过细小的筛网将粉浆倒入烧瓶中, 然后通过用真空泵进行脱气。

[0100] 使用与用于氧化铝薄膜层相同的步骤, 在低微裂的载体上涂覆堇青石薄膜层, 所述步骤包括用脱脂牛奶对载体进行预处理, 用堇青石粉浆对经过预处理的载体进行浸涂, 然后进行干燥和烧制。

[0101] 本领域的技术人员显而易见的是, 可以在不偏离本发明的范围和精神的情况下对本发明进行各种修改和变动。因此, 本发明人意图是本发明包括本发明的修改和变化, 只要这些修改和变化落在所附的权利要求和它们的等同内容的范围内即可。

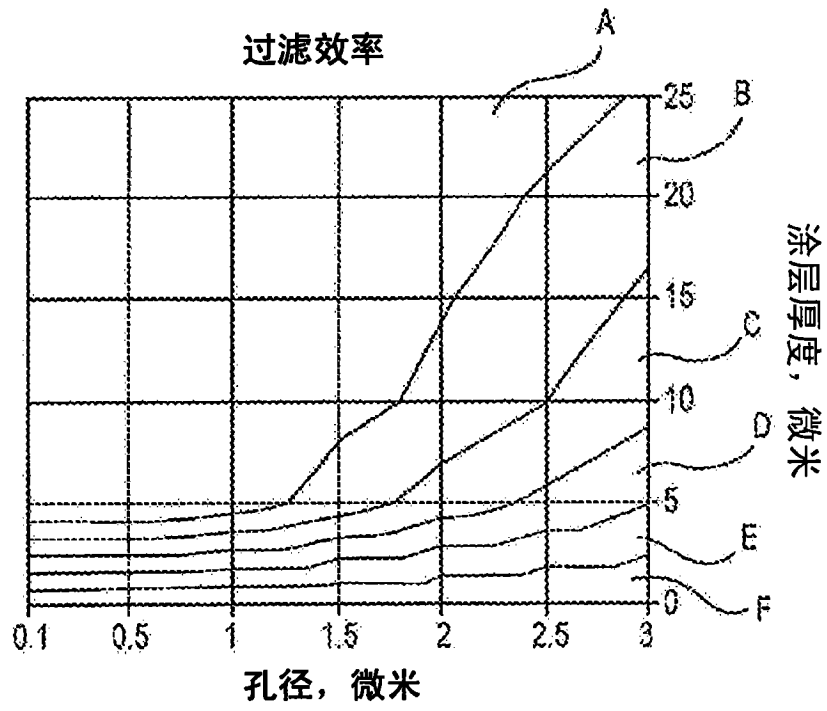


图 1A

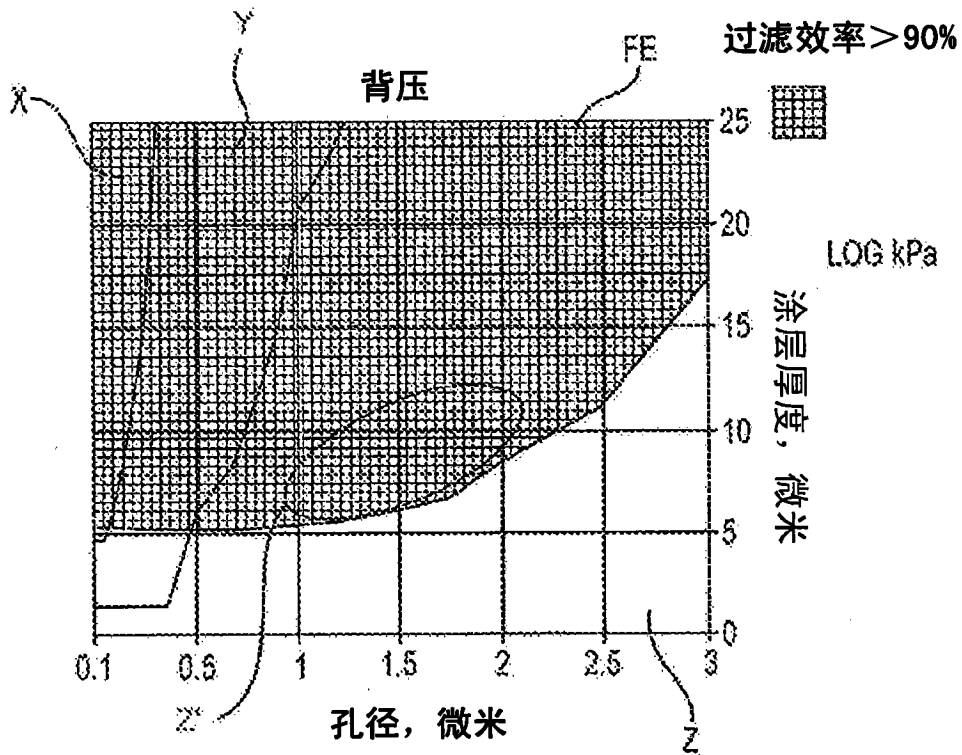


图 1B

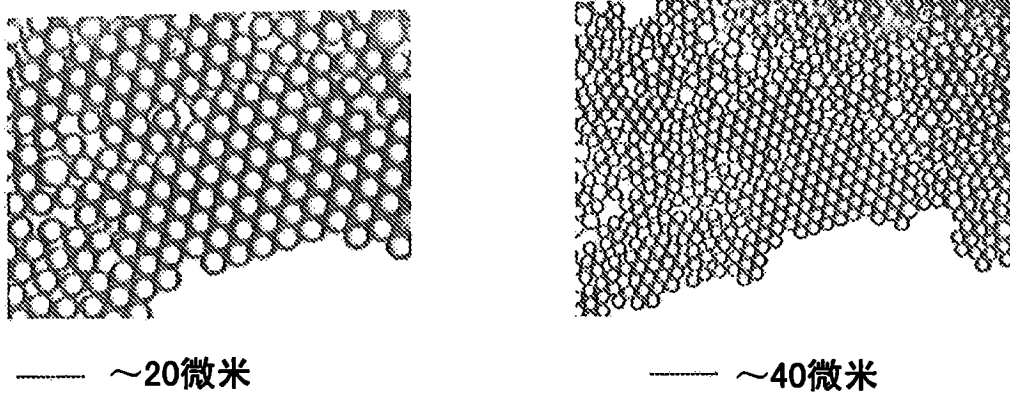


图 2

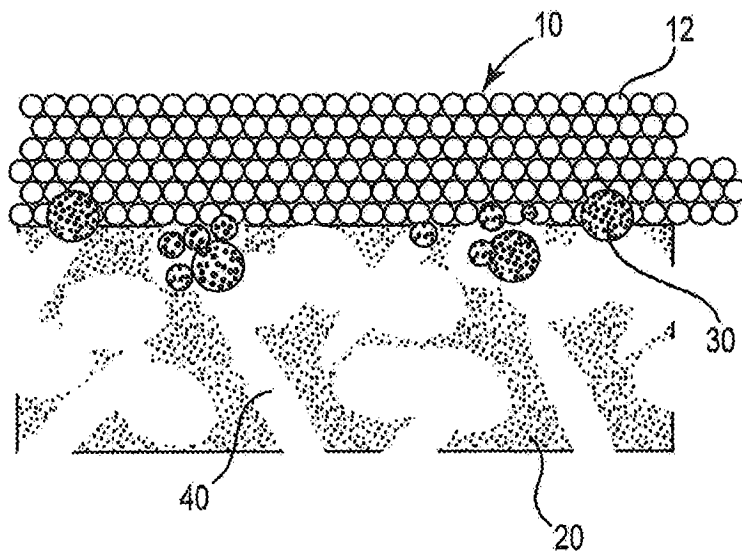


图 3

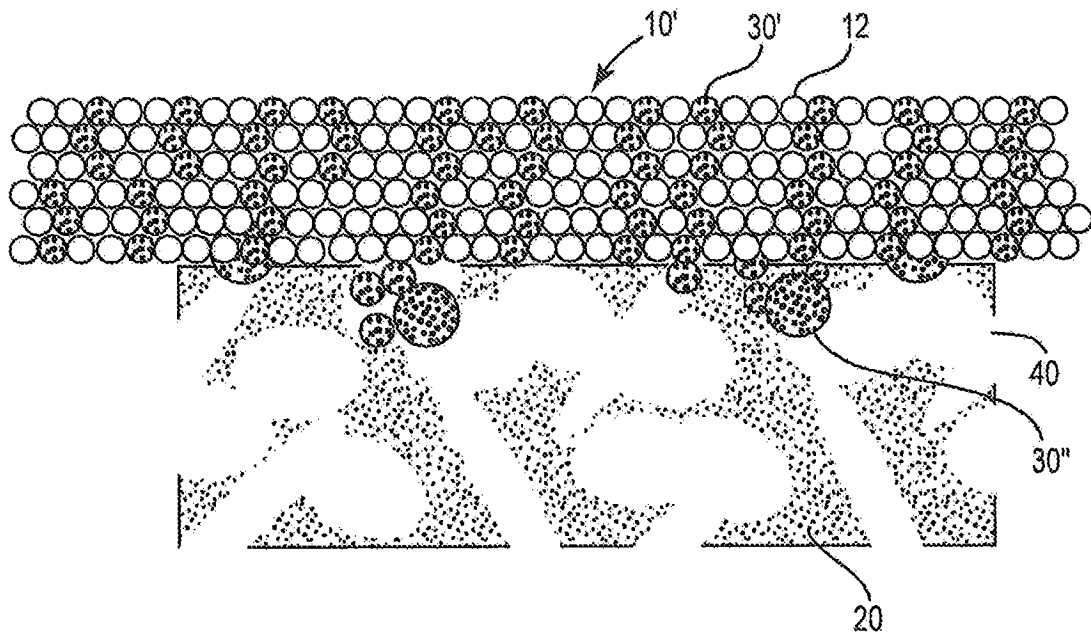


图 4a

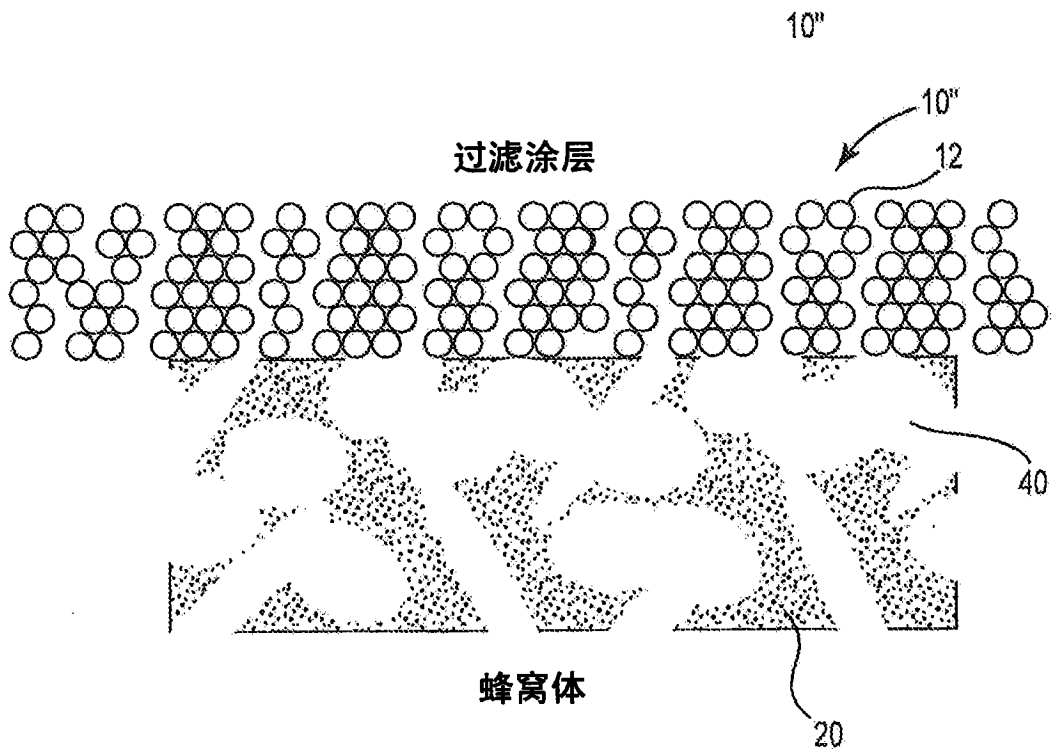


图 4b

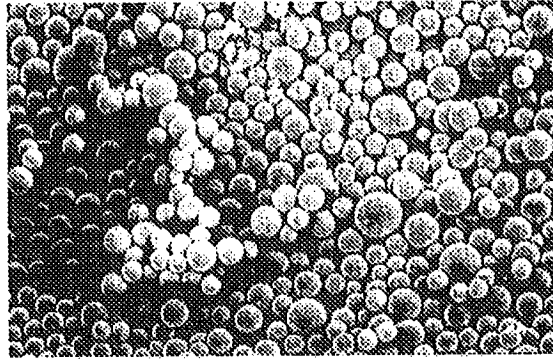


图 5a

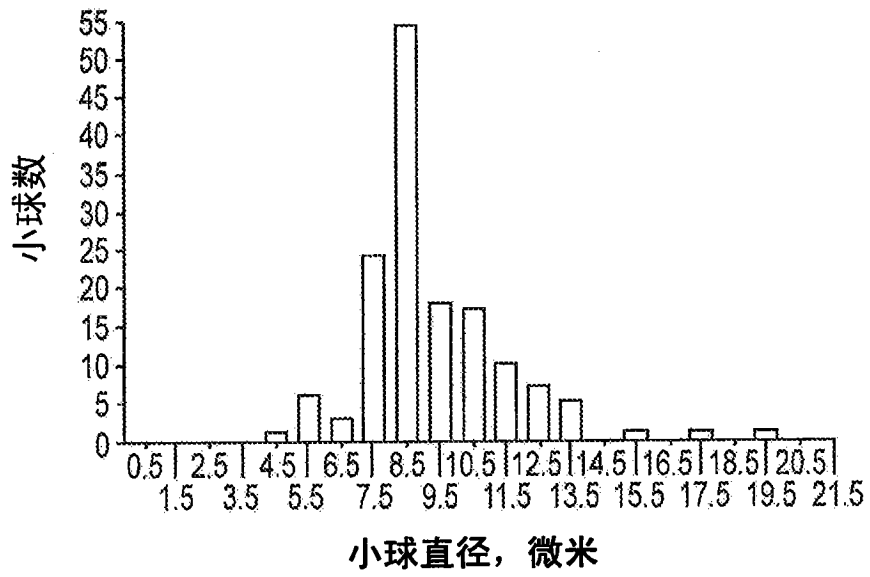


图 5b

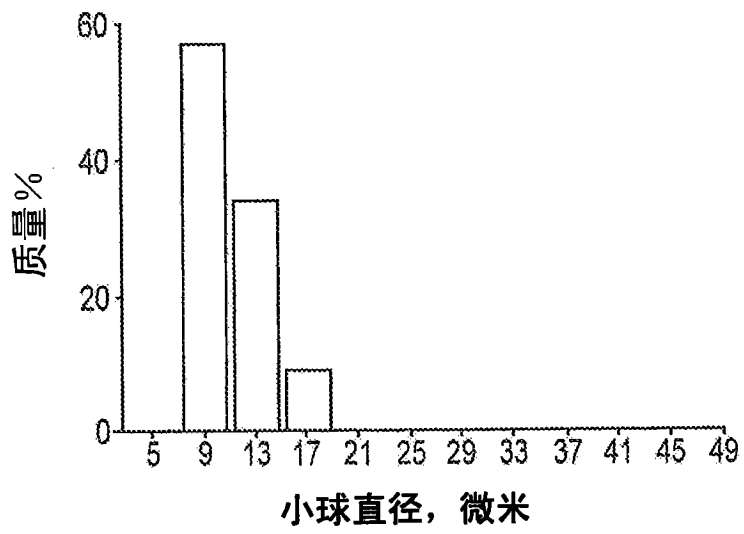


图 5c

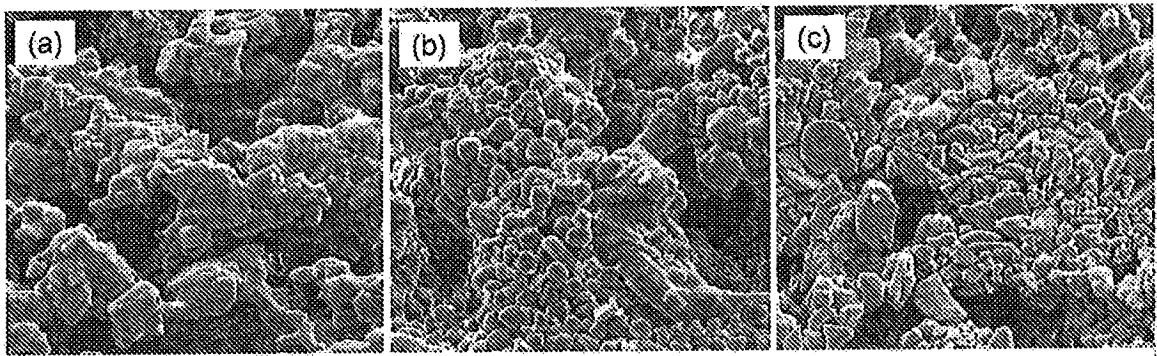


图 6

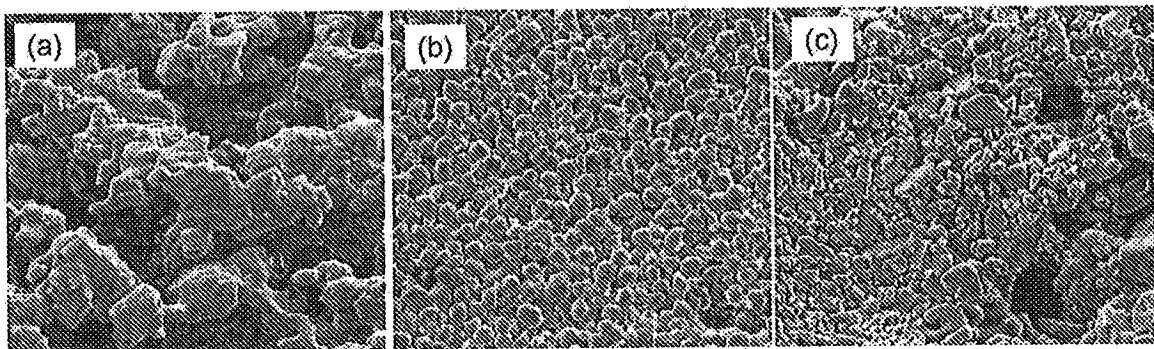


图 7



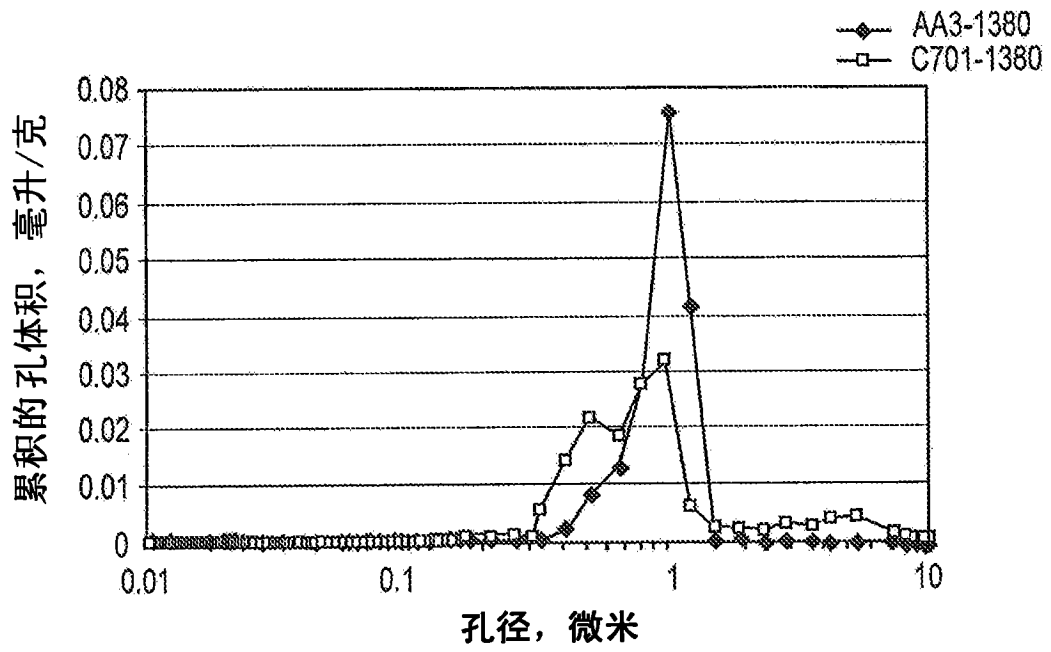


图 8

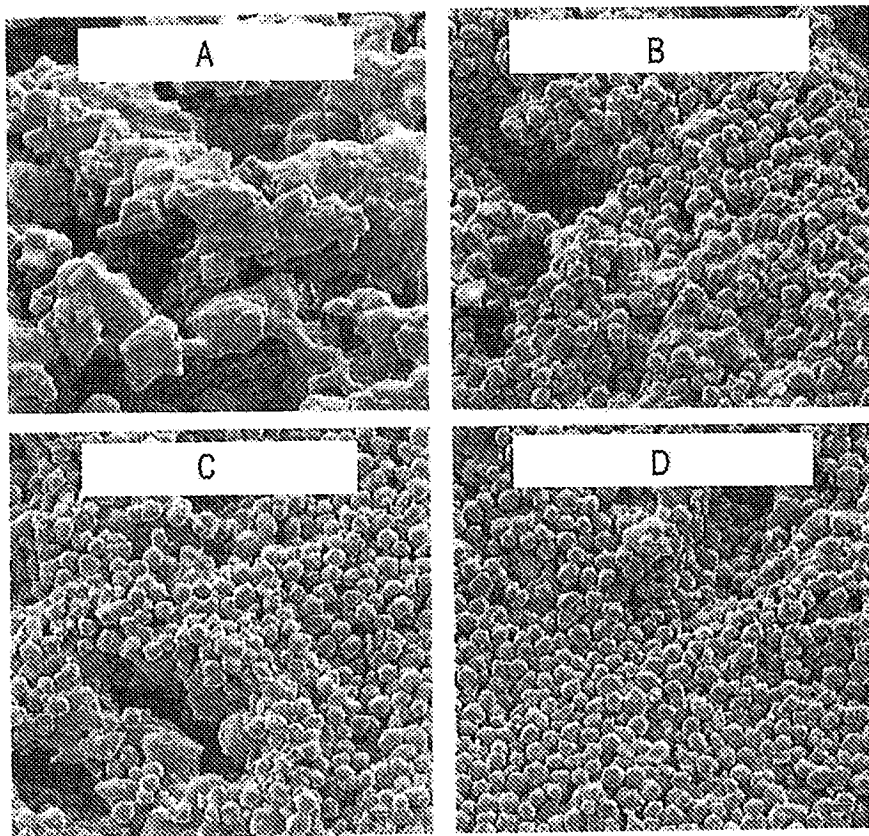


图 9